

50376
1992
331

63789

50376
1992
331

N° d'ordre : 991

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par



Xavier OLONDE

Ingénieur E.N.S.C.L.



**Polymérisation des oléfines terminales catalysée
par des complexes organométalliques
à base de lanthanides**

Soutenue le 9 octobre 1992 devant la commission d'examen :

| | |
|-----------------|---------------|
| MM. A. MORTREUX | Président |
| Y. CHAUVIN | Rapporteur |
| B. GAUTHERON | Rapporteur |
| K. BUJADOUX | Examineur |
| F. PETIT | Examineur |
| R. INVERNIZZI | Membre invité |



030 042464 6

A ma famille
A mes ami(e)s

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Unité Associée au C.N.R.S. n° 402, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur André MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir inspiré et dirigé ce travail, ses connaissances et ses suggestions m'ont apporté une aide précieuse. Je le remercie d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Y. CHAUVIN, responsable du service catalyse homogène de l'Institut Français du Pétrole. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je tiens à remercier Monsieur B. GAUTHERON, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur F. PETIT, Professeur à l'Université de Lille I, de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et de la confiance qu'il m'a témoigné. Je le remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Ma gratitude est acquise à Monsieur K. BUJADOUX, directeur de recherche à la société ECP EniChem Polymères France, avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer pendant ces trois ans. Qu'il trouve ici toute ma considération pour son expérience et les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués. Je le remercie vivement d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur R. INVERNIZZI, responsable de la catalyse à la société EniChem Polimeri, d'avoir accepté de siéger à ce jury.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur B. MOUCHEL pour l'aide précieuse qu'il m'a donné au niveau des études de spectroscopie RMN.

Je remercie également Mesdames C. MELIET et N. VANDENBERGHE ainsi que le personnel de l'E.N.S.C.L. dont particulièrement Madame M. BEAUMAREZ et Monsieur P. LAMBOURG, qui par leur gentillesse et leur compétence m'ont permis de mener à bien cette thèse.

A tou(te)s mes ami(e)s chercheurs du Laboratoire notamment B. SEUILLET, F. MATHE, J.F. PELLETIER, Isabelle et Patrick PENNEQUIN, j'adresse ici le témoignage de ma profonde amitié pour leur entrain, leur bonne humeur et l'ambiance chaleureuse qu'ils ont instauré au sein de notre groupe de recherches.

Que tout le personnel du Centre de Recherches de la société ECP EniChem Polymères France à Mazingarbe trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour leur collaboration et l'aide qu'ils ont apportées à la réalisation de ce travail. Je ne saurais terminer sans remercier la société ECP EniChem Polymères France qui a assuré le financement de cette thèse.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| GLOSSAIRE | 7 |
| INTRODUCTION | 8 |
| CHAPITRE I A LA CHIMIE DES LANTHANIDES | 10 |
| 1. Introduction | 11 |
| 2. Chimie des liaisons Ln-C et Ln-H | 14 |
| 1.1. Stabilité et réaction de décomposition | 14 |
| 1.2. Réactivité | 15 |
| 3. Synthèse de quelques organolanthanides | 17 |
| 3.1. Les tricyclopentadiényles | 18 |
| 3.2. Les chlorodicyclopentadiényles | 18 |
| 3.3. Les dérivés de l'indényle, et autre ligand L ₂ X | 20 |
| 3.4. Les alkyldicyclopentadiényles | 22 |
| 3.5. Les hydrures de lanthanides | 27 |
| 3.6. Les monocyclopentadiényles lanthanides | 28 |
| 3.7. Les composés peralkylés | 31 |
| 3.8. Les alcoolates et phénates de lanthanides | 32 |
| 3.9. Chloroaluminates de lanthanides | 33 |
| 4. Conclusion | 34 |
| CHAPITRE I B LA POLYMERISATION DES OLEFINES | 36 |
| 1. Les procédés | 36 |
| 1.1. Les procédés haute température | 36 |
| 1.2. Les procédés basse température | 38 |
| 1.3. Conclusion | 39 |
| 2. La polymérisation Ziegler-Natta | 39 |
| 2.1. Les mécanismes | 39 |
| 2.2. La réaction d'insertion | 41 |
| 2.3. La β-élimination | 46 |
| 2.4. Les catalyseurs de polymérisation | 48 |
| 3. Conclusion | 55 |
| CHAPITRE II RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME CATALYTIQUE | 56 |

| | |
|--|---|
| 1. Méthode de polymérisation | 56 |
| 2. Première approche : Etude des systèmes LnX_3 / cocatalyseur | 56 |
| 3. Les catalyseurs métallocéniques | 59 |
| 3.1. Synthèse de l'hydrure $(\text{Cp}^*_2\text{NdH})_2$ | 59 |
| 3.2. Polymérisation par $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ | 60 |
| 3.3. Alkylation du complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ | 62 |
| 4. Polymérisation de l'éthylène par le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{R}_2\text{Mg}$ | 66 |
| 4.1. Etude du temps d'alkylation | 66 |
| 4.2. Effet du rapport Mg / Nd | 67 |
| 4.3. Conclusion | 72 |
| 5. Tests à haute température et basse pression | 73 |
| 5.1. Comportement du catalyseur | 73 |
| 5.2. Caractéristiques des polymères | 75 |
| 6. Compatibilité avec les trialkylaluminiums | 78 |
| 7. Généralisation aux autres lanthanides | 80 |
| 8. Essais au pilote monozone | 81 |
| 8.1. Choix des conditions | 81 |
| 8.2. Résultats de l'essai exploratoire | 82 |
| 8.3. Essais en conditions stables | 83 |
| 8.4. Caractéristiques des polymères | 85 |
| 9. Conclusion | 85 |
| | |
| CHAPITRE III | REACTIVITE SUR LES α -OLEFINES, APTITUDE A LA COPOLYMERISATION |
| | 87 |
| 1. Le propène | 88 |
| 2. Le butadiène | 90 |
| 3. Copolymérisation éthylène / α -oléfine | 92 |
| 3.1. Tests préliminaires en autoclave | 92 |
| 3.2. Copolymérisation à basse température | 93 |
| 3.3. Copolymérisation à haute température | 94 |
| 4. Conclusion | 98 |
| | |
| CHAPITRE IV | MODIFICATION DU SYSTEME CATALYTIQUE |
| | 99 |
| 1. Modification de la nature des cyclopentadiényles | 100 |
| 1.1. Synthèse | 100 |
| 1.2. Polymérisation de l'éthylène | 101 |
| 1.3. Conclusion | 104 |
| 2. Remplacement d'un ligand pentaméthylcyclopentadiényle | 104 |

| | |
|--|-------------------------------|
| 2.1. Synthèse | 104 |
| 2.2. Polymérisation de l'éthylène | 105 |
| 2.3. Tentatives de copolymérisation | 108 |
| 2.4. Essai au pilote monozone | 108 |
| CHAPITRE V | PROTOCOLE EXPERIMENTAL |
| | 110 |
| 1. Introduction | 111 |
| 2. L'appareillage | 111 |
| 2.1. La rampe | 111 |
| 2.2. Les gaz | 112 |
| 2.3. La boîte à gants | 113 |
| 2.4. Méthodes et limites de détection des concentrations d'eau et d'oxygène | 113 |
| 2.5. La verrerie | 114 |
| 3. Purification des solvants | 114 |
| 4. Les réactifs | 114 |
| 5. Techniques opératoires | 115 |
| 5.1. La séparation solide - liquide | 115 |
| 5.2. La cristallisation | 116 |
| 5.3. Les transferts de solides | 117 |
| 5.4. L'évaporation | 117 |
| 5.5. La sublimation | 118 |
| 5.6. Le reflux | 119 |
| 6. Synthèse des complexes | 120 |
| 6.1. Préparation de Cp*Li | 120 |
| 6.2. Préparation de Cp* ₂ LnCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ | 121 |
| 6.3. Synthèse de LiCH(SiMe ₃) ₂ | 121 |
| 6.4. Synthèse de Cp* ₂ NdCH(SiMe ₃) ₂ | 122 |
| 6.5. Tentative de synthèse de (Cp* ₂ NdH) ₂ | 122 |
| 6.6. Préparation de Nd(OAr*) ₃ | 122 |
| 6.7. Synthèse du Chlorure de 1,1'(3-oxa-pentaméthylène) dicyclopentadiénylnéodyme | 123 |
| 6.8. Synthèse du chlorure de bis(α-cuménylcyclopenta- diényl)néodyme | 123 |
| 6.9. Synthèse de (tBuCp) ₂ NdCl(THF) ₂ | 123 |
| 6.10. Réaction entre Cp* ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ et Ph ₃ PCOPh | 124 |
| 6.11. Réaction entre Cp* ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ et CF ₃ COCH ₂ COCF ₃ | 124 |
| 6.12. Préparation des systèmes catalytiques | 124 |
| 7. Tests de polymérisation | 125 |

| | |
|--|-----|
| 7.1. Test à pression atmosphérique | 125 |
| 7.2. Test en autoclave à 50 bar | 126 |
| 7.3. Test à haute température | 126 |
| 7.4. Test au pilote monozone | 129 |
| 8. Analyses | 130 |
| 8.1. Analyses RMN | 130 |
| 8.2. Spectrométrie de masse | 130 |
| 8.3. Chromatographie en phase gaz | 130 |
| 8.4. Analyses des polymères | 130 |
| 8.5. Analyses pondérales | 131 |
| 8.6. Analyse RPE | 132 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 133 |
| | |
| ANNEXES | 134 |
| Spectre RMN ^1H des polymères | 135 |
| Spectre RMN ^1H des complexes | 136 |
| Spectre IR des polymères | 142 |
| Thermogramme des polymères | 144 |
| Courbes GPC | 145 |
| | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 153 |

GLOSSAIRE

- Ar*O- : ditertiobutylparacrésolate
Cp* : Pentaméthylcyclopentadiényle
Cp" : Tétraméthylcyclopentadiényle
Cp (C₅H₅) : Cyclopentadiényle
DME : Diméthoxy-1,2 éthane
Et₂O : éthoxyéthane
IF : Indice de fluidité
Ln : Lanthanide
 \bar{M}_n : Masse moléculaire moyenne en nombre
 \bar{M}_w : Masse moléculaire moyenne en poids
 \bar{M}_w / \bar{M}_n : Indice de polydispersité
M₄P₁ : méthyl-4 pentène-1
PEhd : Polyéthylène haute densité
PEbdl : Polyéthylène basse densité linéaire
Ph : Phényle
TEEDA : Tétraméthyléthylène diamine
THF : Tétrahydrofurane
TMEDA : Tétraméthyléthylène diamine

INTRODUCTION

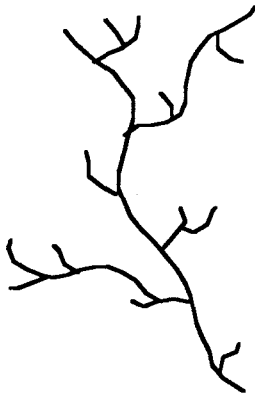
La chimie organométallique se développe d'une façon importante depuis deux décennies. Les travaux effectués sont de plus en plus nombreux et mettent en évidence la richesse et l'ampleur de cette chimie. Les applications des composés organométalliques se situent essentiellement en synthèses organiques par le biais de réactions stoechiométriques ou catalytiques. Au niveau industriel, la catalyse dite homogène, c'est-à-dire utilisant des complexes organométalliques solubles, est encore peu développée (1). Les réactions industrielles les plus connues sont : l'hydroformylation (Rh, Co), l'hydrocyanation (Ni), l'hydrogénation (Rh, Ru...), la carbonylation du méthanol (procédé Monsanto, Rh), l'oxydation des oléfines (procédé Wacker, Pd) ainsi que l'oligomérisation (procédé SHOP, Ni).

La polymérisation des oléfines n'est pas à proprement parler catalysée mais plutôt initiée. Elle peut l'être de façon radicalaire, anionique, cationique ou organométallique. Les polymérisations cationiques et anioniques sont peu utilisées industriellement (polystyrène et polymères de spécialités). La polymérisation radicalaire qui nécessite des fortes pressions, des hautes températures et qui fournit des polymères très ramifiés est fortement concurrencée par la polymérisation organométallique (Ziegler-Natta) qui permet d'obtenir des polymères linéaires basse ou haute densité (figure 1) ainsi que des polypropylènes isotactiques (figure 2).

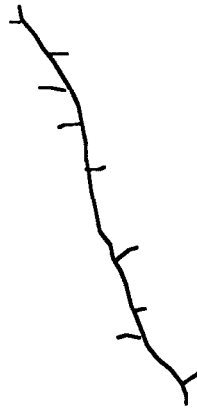
Depuis la découverte, par Karl Ziegler (2) vers 1953, de la polymérisation de l'éthylène en utilisant des alkylaluminiums, un nombre impressionnant de travaux (publications et brevets) ont permis d'étendre la catalyse à d'autres métaux tel le titane, le zirconium, le vanadium ou le chrome. Les remarquables travaux de Karl Ziegler et Giulio Natta ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1963. Economiquement, les catalyseurs Ziegler-Natta ont une très grande importance. A l'échelle mondiale, 10^7 tonnes de polypropylènes et $3 \cdot 10^7$ tonnes de polyéthylènes sont produites chaque année. Jusqu'à présent, les catalyseurs développés au stade industriel sont à la base de $TiCl_3$ ou de chrome (produits insolubles), la catalyse est alors hétérogène. La versatilité de la chimie organométallique a permis de découvrir dernièrement des catalyseurs métallocéniques solubles (Ti, Zr, Hf) fortement développés par Exxon (3) et promus à un bel avenir sur le plan industriel.

Pour nous démarquer de ces travaux et explorer une nouvelle voie, nous avons orienté nos recherches sur la polymérisation des α oléfines avec des catalyseurs à base de lanthanides, métaux déjà utilisés avec succès pour la polymérisation des dioléfines conjuguées (4). La chimie organométallique des lanthanides est délicate et peu commune. Par conséquent, un rappel bibliographique est nécessaire et ceci fait l'objet du premier chapitre.

Figure 1



PE ramifié basse densité
(0,920 g/cm³)



PE linéaire basse densité
(0,920 g/cm³) obtenu
par copolymérisation
éthylène butène -1 (≈ 20
branchements C₂ pour 1000
carbones)



PE linéaire haute densité
(0,96 g/cm³) 1 à 3
branchements pour 1000 C.
PE très cristallin

Figure 2



polypropylène isotactique



syndiotactique



atactique

CHAPITRE I
LA CHIMIE DES LANTHANIDES
ET LA POLYMERISATION ZIEGLER-NATTA

A. LA CHIMIE DES LANTHANIDES

I. INTRODUCTION

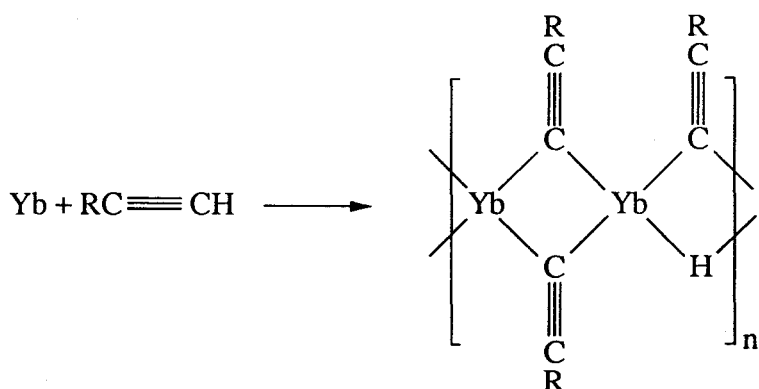
La chimie organométallique des éléments f est très récente. Elle n'est apparue que dans les années 1970, et s'est considérablement développée. Elle s'apparente à la chimie du scandium et de l'yttrium mais se différencie nettement de celle des autres éléments de transition par le fait que les lanthanides sont des éléments très électropositifs. Leurs rayons ioniques très élevés leur confèrent un nombre et une géométrie de coordination non usuels, inconnus ou rares pour les éléments de transition. Une autre différence se caractérise par la grande ionicité des liaisons. Les organolanthanides peuvent être comparés aux complexes organométalliques des alcalinoterreux et de l'aluminium.

Les lanthanides, pour lesquels on utilise le symbole général Ln, se distinguent par une occupation différente du niveau 4f et ont donc des propriétés chimiques très comparables. Dans la série des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) le rayon ionique diminue du La au Lu, c'est la contraction lanthanidique. Elle provoque quelques différences de propriétés chimiques entre les deux groupes (La->Nd) et (Sm->Lu) pour les organolanthanides III.

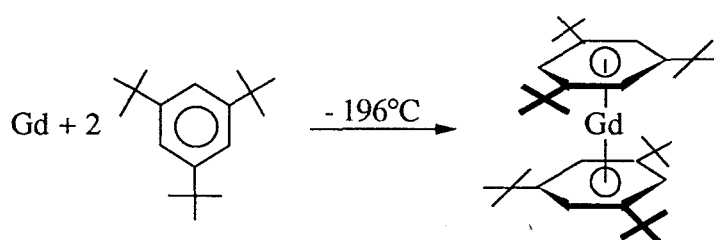
L'extrême réactivité des liaisons "Ln-R" et la déficience électronique du centre métallique impliquent que la plupart des organolanthanides ne sont pas des composés simples et stables. Ils sont souvent solvatés, sous formes ioniques ou polymériques (dimère, trimère...).

Le degré d'oxydation le plus commun pour les lanthanides est le degré +III. Le cérium (Ce) et le terbium (Tb) peuvent facilement devenir tétravalents. Seuls l'ytterbium (Yb), l'euporium (Eu), le samarium (Sm) et le thulium (Tm), présentent des composés stables au degré +II. Néanmoins quelques complexes des lanthanides à bas degré d'oxydation ont pu être synthétisés en utilisant la technique de cocondensation métal-vapeur / ligand (5) :





Ces complexes possèdent des liaisons σ métal carbone et sont légèrement actifs en hydrogénation des alcynes (6,7). A l'inverse, dans le complexe sandwich bis (1,3,5-tritertiobutyl benzène) gadolinium (8), le métal est indéniablement au degré d'oxydation zéro :

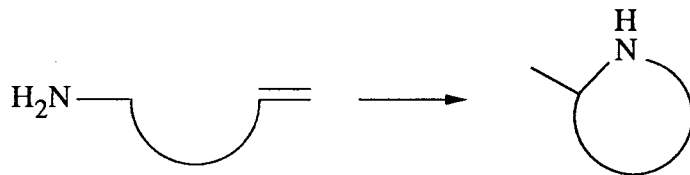


Les applications en catalyse homogène (9a) sont peu nombreuses, mais pourront s'accroître avec la connaissance de cette chimie. Les réactions d'oligomérisations et de polymérisations d'oléfines, de diènes et d'alcynes ont été les plus étudiées (10,11,12,13).

L'application des lanthanides en polymérisation n'est pas limitée aux hydrocarbures insaturés. Les monomères vinyliques sont polymérisés par le Ce IV (système rédox, mécanisme radicalaire) (14,15). Le styrène et l'acrylonitrile peuvent être copolymérisés par du $\text{Nd}(\text{acac})_3$ ou du $\text{Nd}(\text{naph})_3$ activés par l' $\text{Al}(\text{iBu})_3$ en présence de CCl_4 (16). Les lanthanides sont utilisés comme catalyseurs ou cocatalyseurs dans la polymérisation des époxydes et des isocyanates, ainsi que dans la polycondensation par estérification directe entre les acides carboxyliques et les diols (17,18).

Certains organolanthanides sont aussi actifs en métathèse des oléfines (19) et en hydrogénation des alcènes (20). Les complexes du type $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (21) ou les complexes du samarium II (Cp^*_2Sm) (22) via une activation C-H, catalysent par hydroamination la cyclisation intramolécule des aminooléfines :

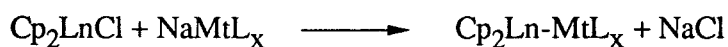




Parallèlement, l'hydrure $(Cp^*_2NdH)_2$ catalyse l'hydrosilylation des oléfines (23) :



L'iodure de samarium (SrI_2) peut être utilisé comme catalyseur dans certaines réactions à mécanisme radicalaire (24). Les composés bimétalliques lanthanide-métal de transition sont connus (9c). Certains d'entre eux exhibent d'excellentes réactivités en catalyse. En hydroformylation (25), comparativement à $Co_2(CO)_8$, la conversion de l'oléfine est supérieure avec $Cp_2YbCo(CO)_4$:



$Ln = Dy ; Er ; Yb ; Lu$

$L_x = CO ; Cp \dots$

$Mt = Co ; W ; Mn ; Re$

A travers leur acidité de Lewis, leur propriété de coordination et leur forte affinité pour l'oxygène, les sels de lanthanides ($LnCl_3$, $Ln(ClO_4)_3$, $Ln(OAc)_3$, $Ln(fod)_3$) sont d'excellents catalyseurs en synthèse organique (9b,26) :

- Oxydation des benzoines.
- Synthèse de pyrimidines.
- Formation d'acétals.
- Réduction de cétones conjuguées.
- Bromation benzylique.
- Réarrangement des époxydes.
- Réactions de Diels-Alder.
- Réaction d'Oppenauer.
- Epoxydation des alcools allyliques.

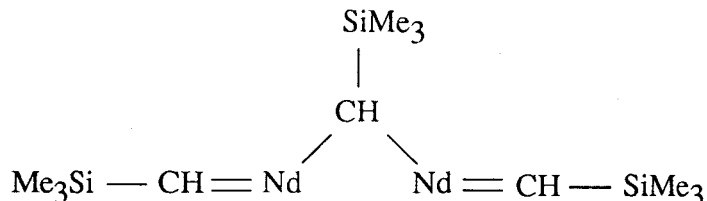
II. CHIMIE DES LIAISONS L_n -C ET L_n -H

Traditionnellement, les deux facteurs les plus importants dans la synthèse de complexes organolanthanidiques stables sont : combler la déficience électronique du métal et utiliser des ligands très volumineux pour éviter les réactions de décomposition. Ainsi les ligands les plus employés sont :

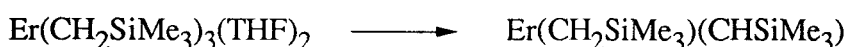
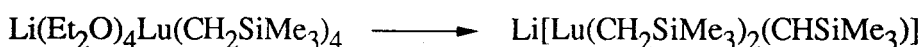
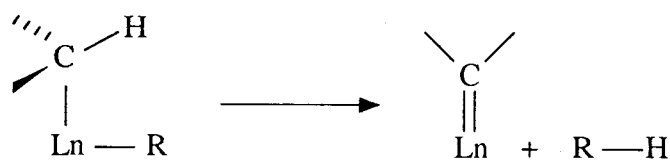
- le cyclopentadiényle (Cp)
- le pentaméthylcyclopentadiényle (Cp*)
- le bis(triméthylsilyl)méthyle (-CH(TMS)₂)
- le cyclooctatétraényle (COT)
- le 2,6-ditertiobutylphénate

II.1. Stabilité et réactions de décomposition

Les organolanthanides ne contenant pas d'autres ligands que les groupements alkyles sont instables à température ambiante. Le tribenzylnéodyme se décompose en solution à 0°C pour former des composés carbéniques et du toluène (27). La réaction entre NdCl₃ et LiCH₂SiMe₃ dans un solvant aromatique ne donne pas NdR₃ mais un produit de décomposition auquel la structure suivante a été attribuée (28) :

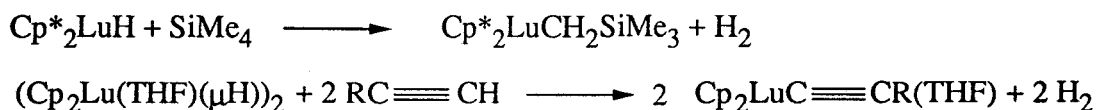


Les réactions de thermolyse, tel que le transfert d'hydrogène intramoléculaire (α élimination) se réalisent aisément avec les complexes peralkylés neutres ou ioniques (29):

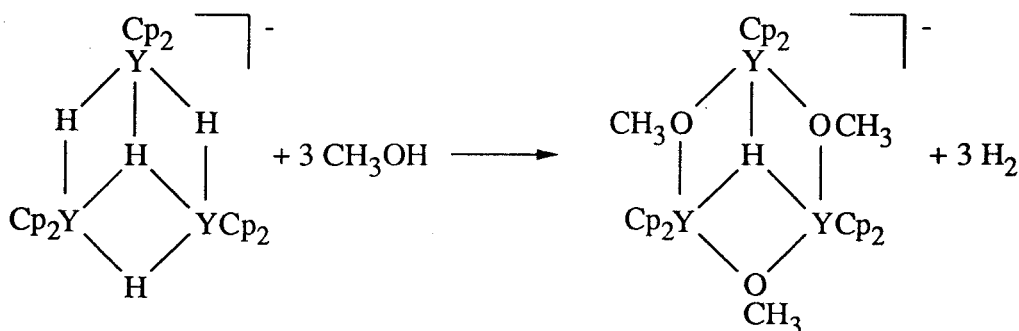


Même les complexes ne possédant pas d'hydrogène en α se décomposent facilement (30) :

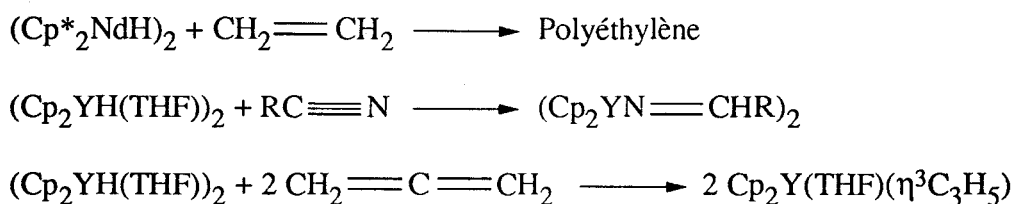
Ln-H dépend fortement de la saturation stérique autour du centre métallique et de la présence ou de l'absence de pontage. L'hydrure Cp^*_2LuH est capable de rompre une liaison C-H du tétraméthylsilane (33,34) tandis que le dimère $[\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{THF})(\mu\text{H})]_2$ ne réagit qu'avec des liaisons C-H plus acides (35) :



Dans l'anion $[\text{Cp}_2\text{Y}(\mu\text{H})]_3(\mu_3\text{H})^-$, l'hydrogène central n'est même pas réactif envers le méthanol (36) :

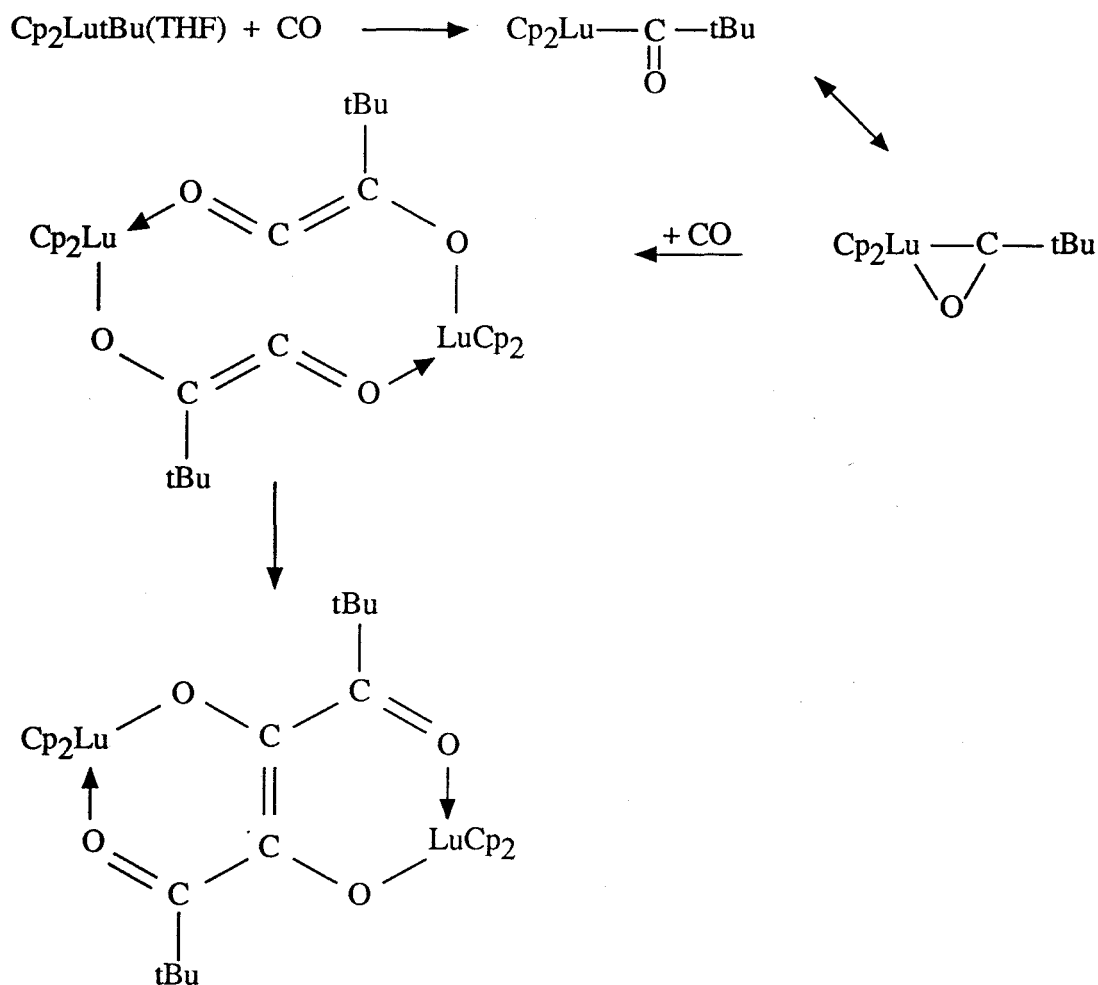


Les alkyles et hydrures de lanthanide réagissent sur la plupart des composés insaturés (35,37) qui s'insèrent dans la liaison σ Ln-C(ou H) :



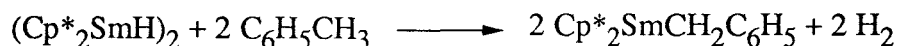
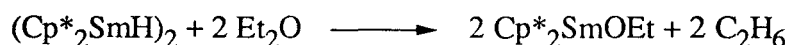
Activation du monoxyde de carbone :

L'insertion du CO dans la liaison Ln-C n'est pas classique, il se forme un complexe dihapto dans la première étape, qui ensuite insère une nouvelle molécule de CO pour former un ènedionediolate dimérique (38) .



Une telle activation du CO se rencontre dans le cas des actinides ⁽³⁹⁾ et des éléments de transition comme le zirconium ⁽⁴⁰⁾.

Les hydrures et les alkyllanthanides sont capables de couper les éthers ⁽⁴¹⁾ et d'activer les liaisons C-H. Le $\text{Cp}^*_2\text{SmCH}_3(\text{THF})$ est particulièrement efficace, à cet égard il n'est stable qu'en solution dans le THF. En effet, à température ambiante il réagit sur l'éther éthylique, la pyridine, le toluène, l'hexane, le cyclohexane et le cyclooctane ⁽⁴²⁾. Avec les alcanes, il se forme du méthane et un mélange complexe d'organosamarium.



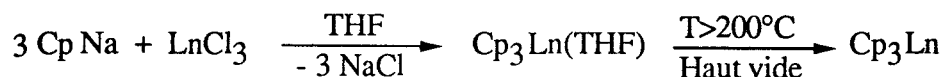
III. SYNTHÈSE DE QUELQUES ORGANOLANTHANIDES

La liste des complexes énumérés ci-dessous est loin d'être exhaustive. Nous avons essayé de décrire la synthèse de complexes ayant une importance relative dans la génération de

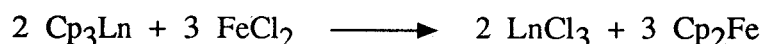
catalyseurs de polymérisation de l'éthylène. L'ouvrage édité par Marks et Fragala ^(9a) ainsi que la revue de Rogers ^(9b) rassemblent parfaitement toutes les connaissances sur la chimie des organolanthanides antérieures à 1986.

III.1. Les tricyclopentadiényles.

Ils furent les premiers organolanthanides synthétisés et ont été très étudiés ⁽⁴³⁾. Ces composés peuvent être obtenus pour tous les lanthanides, y compris le scandium et l'yttrium.

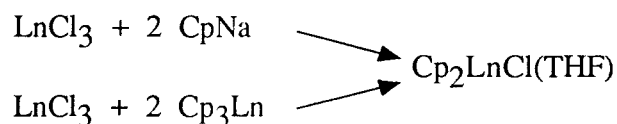


Ils sont très stables thermiquement sauf le Cp₃Eu ⁽⁴⁴⁾. Ils se comportent comme des acides de Lewis à l'égard des complexes carbonylés ou nitrosylés des métaux de transition ⁽⁴⁵⁾. La liaison Cp-Ln est très ionique, ils sont décomposés par l'eau et les solvants chlorés.



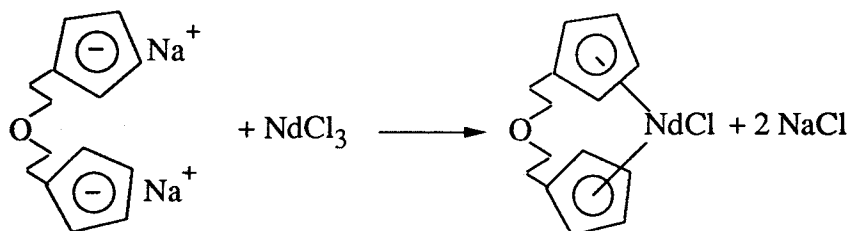
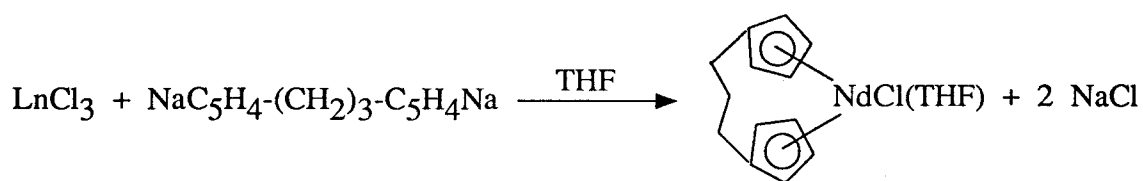
III.2. Les chloro(dicyclopentadiényl)lanthanides.

Ils peuvent être synthétisés de deux façons ^(46,47) :



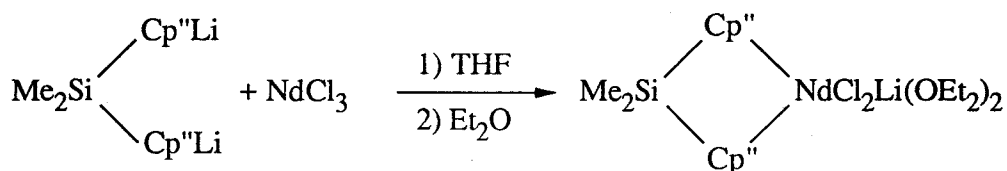
Ces composés sont insolubles dans les alcanes. En solution dans le benzène ou à l'état solide, ils sont sous forme de dimère ponté par les chlores ⁽⁴⁸⁾.

La chimie des lanthanides proches (La, Ce, Pr, Nd) est sévèrement limitée par l'impossibilité de synthèse des complexes mono et bis cyclopentadiényles. Ces métaux afin d'achever une configuration stable, nécessitent l'utilisation de ligands plus encombrants. Le pentaméthylcyclopentadiényle est bien approprié et de plus les complexes correspondants sont plus solubles, plus cristallisables et plus stables.

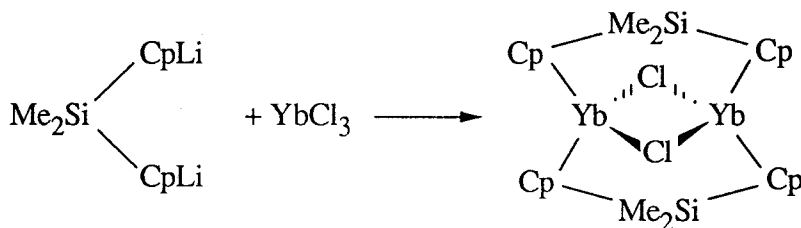


Ce dernier complexe ⁽⁵⁷⁾ est peu sensible à l'oxygène, fait extrêmement rare dans cette chimie, mais conserve néanmoins une certaine réactivité catalytique ⁽⁵⁸⁾ lorsqu'il est activé par NaH.

Tout en gardant les propriétés intéressantes du ligand C_5Me_5 , le pontage par SiMe_2 ⁽⁵⁹⁾ ou par GeMe_2 ⁽⁶⁰⁾ provoque une ouverture de la sphère de coordination du métal et les complexes correspondants offrent une meilleure réactivité :



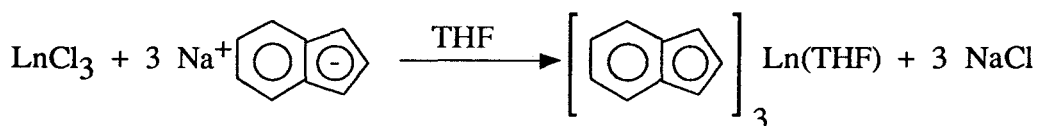
Le ligand similaire mais non tétraméthylé conduit à des complexes de structures particulières ⁽⁶¹⁾ :



III.3. Composés avec l'indényle, le cyclooctatétraényle et autres ligands L_2X

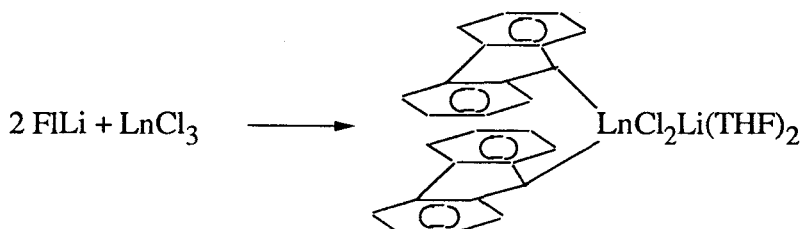
III.3.1. Les indényles et les fluorényles lanthanides

La réaction suivante est envisageable avec la plupart des lanthanides

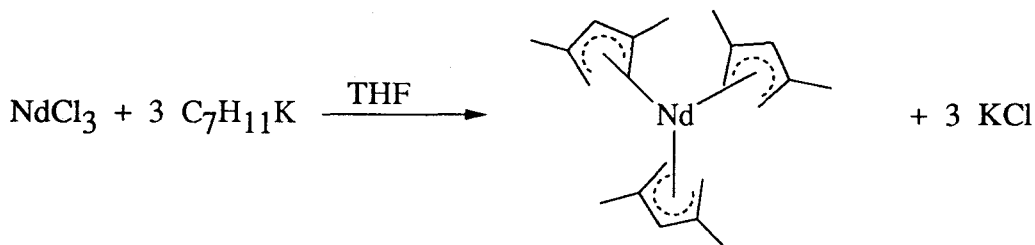


Ces complexes peuvent aussi être obtenus par dismutation (62) de $(\text{C}_8\text{H}_{11})\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{THF})_n$. Le complexe non solvatoé peut être obtenu avec le samarium par réaction entre SmCl_3 et $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Mg}$ dans le benzène (63).

En faisant réagir deux équivalents (ou plus) du fluorényllithium sur LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La} \dots \text{Lu}$), on obtient les bisfluorényllanthanides (64). Pour des raisons stériques, l'introduction de trois ligands fluorényle est impossible. La délocalisation électronique provoque l'apparition d'un caractère σ plus prononcé sur les liaisons Ln-C. Ces complexes ne sont solubles que dans le THF et CCl_4 .

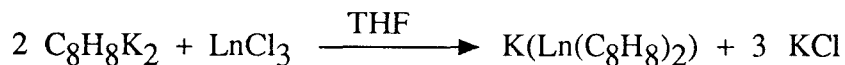


Il a aussi été décrit que NdCl_3 réagit avec le diméthyl-2,4 pentadiénylpotassium (65) :

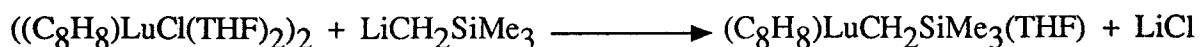


III.3.2. Les cyclooctatétraényllanthanides

Suivant la stœchiométrie, on peut aussi synthétiser les mono ou les di(cyclooctatétraényl)lanthanides (66,67) :



Le dimère chloré peut réagir avec des lithiens encombrés pour donner l'alkyle correspondant uniquement dans le cas du lutétium (68). Pour les autres lanthanides une redistribution des ligands semble avoir lieu.



III.4. Alkyl et aryl(dicyclopentadiényl)lanthanides.

De notre point de vue, cette classe de composés est très importante car tous ces complexes sont susceptibles de réagir sur les molécules insaturées telles que les oléfines. Nous allons décrire les diverses voies de synthèse ainsi que la stabilité et la réactivité de ces composés.

III.4.1. A partir des lanthanides au degré d'oxydation II

Dans le cas particulier du samarium pour lequel le potentiel d'oxydoréduction Sm^{III}/Sm^{II} est suffisamment bas (-1,51 V) (6), les dérivés Cp^*_2Sm sont capables de réduire les alkylaluminiums pour générer un alkylsamarium III (69) :

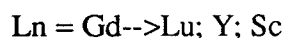
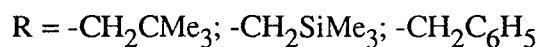
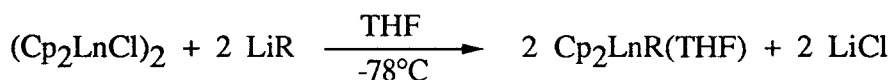


Les complexes similaires de l'ytterbium ne semblent pas pouvoir réaliser le même type de réaction ($Yb^{III}/Yb^{II} = -1,1$ V) (6). Ces tétraalkylaluminates de lanthanides polymérisent bien l'éthylène à basse température (76) ($Cp^*_2YAlMe_4$: 125 g/mmol.h.atm. à 30°C).

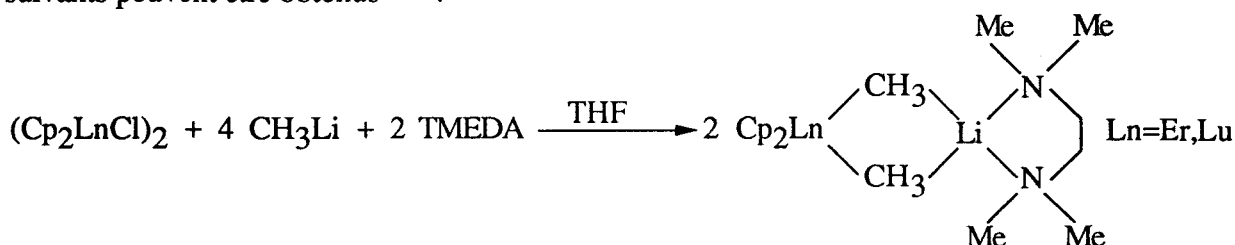
Remarque: Les complexes du samarium ($Cp'_2Sm(THF)$) sont aussi de bon catalyseurs de polymérisation de l'éthylène (vitesse de rotation = 170 h⁻¹ pour $Cp' = Cp^*$ et 1000 h⁻¹ pour $Cp' = (SiMe_3)_2C_5H_3$) (70), mais l'espèce active est très probablement un alkylsamarium au degré d'oxydation III obtenu par activation C-H de l'oléfine (22).

III.4.2. A partir des dérivés chlorés

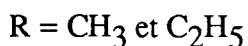
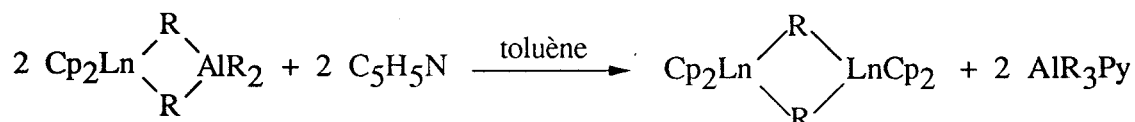
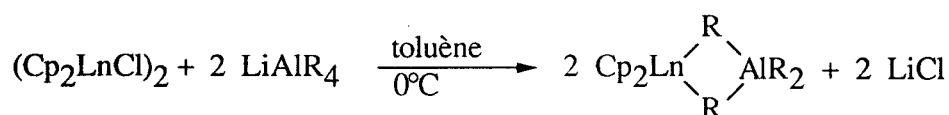
Ces composés sont accessibles par réaction des dérivés chlorés correspondant à " Cp'_2LnCl " avec des réactifs tels que les magnésiens, les lithiens ou les tétraalkylaluminates de lithium (71). Ces complexes étant très électrophiles, leur stabilisation se fera de façon différente suivant les conditions expérimentales, l'agent alkylant, la nature du lanthanide et le degré de substitution des cyclopentadiényles. Les structures (monomère, dimère homo et hétéro-nucléaire) de ces complexes seront très diverses. L'existence de liaisons agostiques, de liaisons à trois centres deux électrons, de complexes saturés avec des bases de Lewis normales ou hétéroclites ($LiCl$, $MgCl_2$) sera très fréquente.



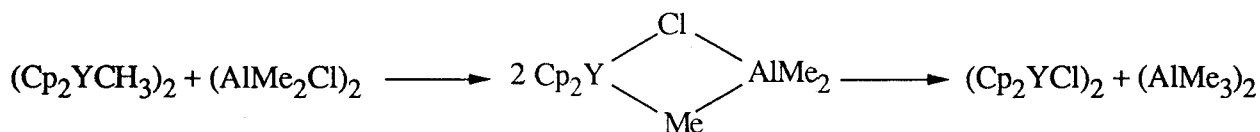
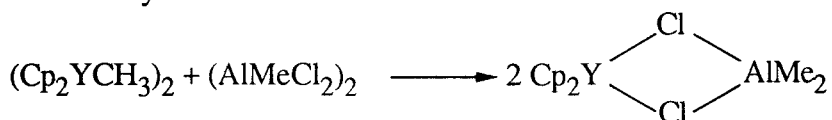
En présence d'un excès de méthyllithium et de TMEDA ou de DME, les complexes suivants peuvent être obtenus (72) :



L'alkylation par LiAlR_4 donne des composés doublement pontés avec l'aluminium (73). Leur stabilité thermique et leur solubilité diminuent lorsque le rayon ionique du métal augmente. L'addition d'une base telle que la pyridine en quantité stoechiométrique permet la formation du dimère sauf dans le cas du scandium (74) :

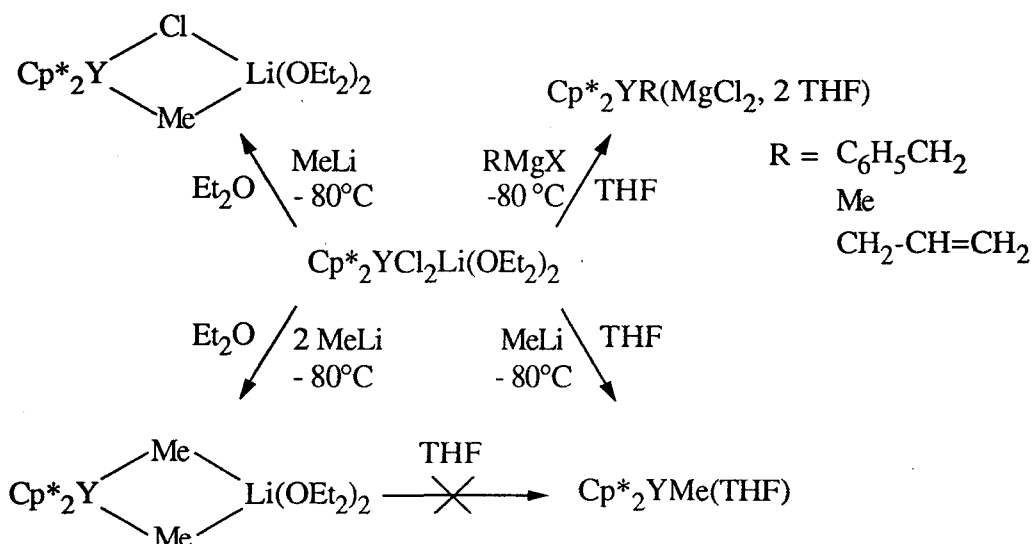


Le complexe $(\text{Cp}_2\text{YCH}_3)_2$ réagit rapidement avec les chloroalkylaluminiums en se comportant comme un alkylant (74) :

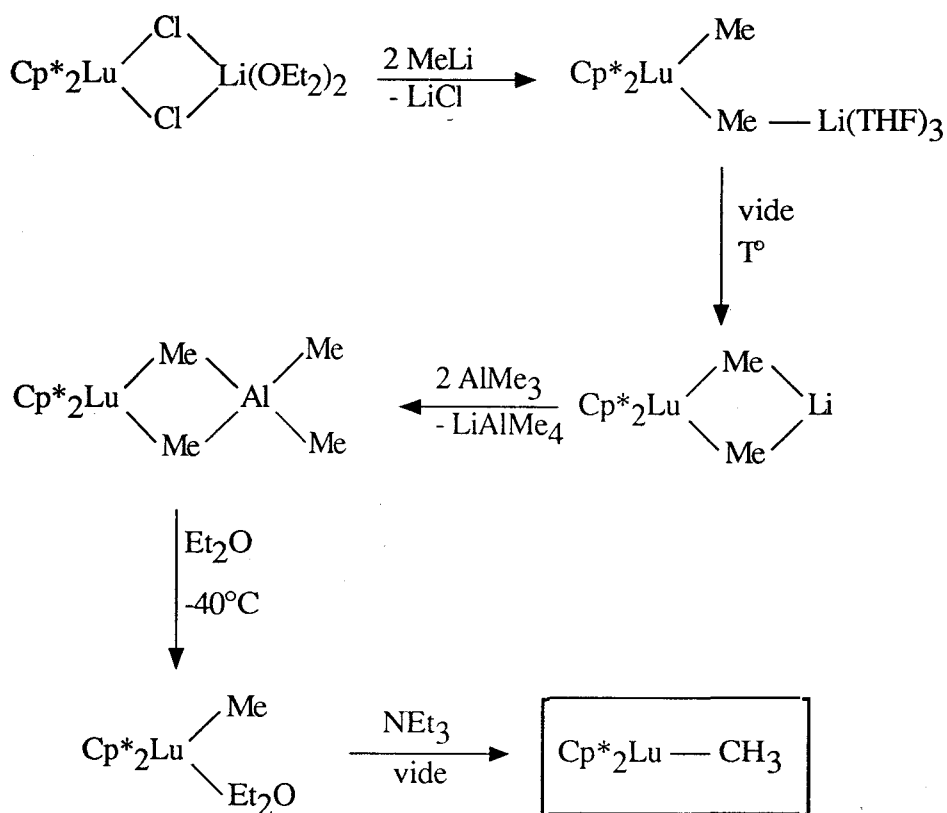


En augmentant la substitution des cyclopentadiényles, il est possible d'isoler et de caractériser quelques espèces dimériques (75) : $(\text{tBuCp}_2\text{LnCH}_3)_2$ Ln = Nd et Gd. Malgré

l'encombrement des ligands Cp*, la réaction d'alkylation avec RLi ou RMgX ne conduit pas à la formation de complexes monomères à 14 électrons (76) :

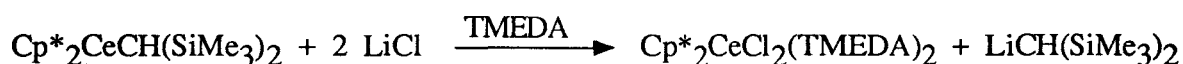
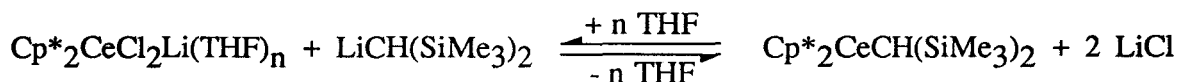


Le premier dérivé monomère non stabilisé par des molécules de solvant a été obtenu par Watson de la manière suivante (77) :

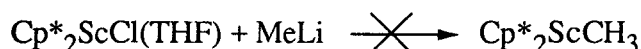


Ce composé est actif en polymérisation de l'éthylène : 115 g/(mmol.min.atm.) à 50-80°C (vitesse de rotation = 68 s⁻¹).

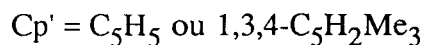
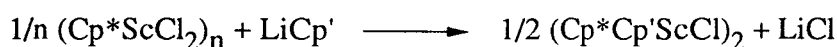
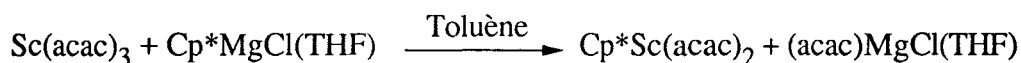
La réactivité et l'activité en polymérisation étant sévèrement diminuées par la présence de molécules de solvant coordonnées au métal, des méthodes de synthèse spécifiques ont été mises au point. A cet effet, pour synthétiser des alkylanthanocènes, Marks utilisa l'effet stérique du ligand $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (78). L'encombrement stérique de celui-ci permet de saturer la sphère de coordination des complexes $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$. En présence de THF, le centre métallique n'est pas coordonné.



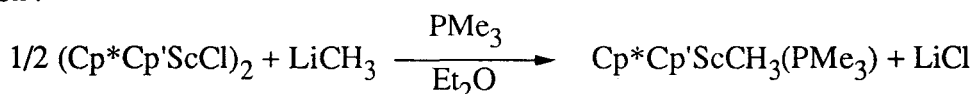
En présence d'excès de THF ou de tétraméthyléthylène diamine TMEDA, c'est la réaction inverse qui se produit. Les alkyl(dicyclopentadiényl)lanthanides peuvent réagir comme des agents alkylants, même envers LiCl (50). L'alkylation d'une liaison $\text{Cp}^*_2\text{Ce}-\text{Cl}$ est une réaction thermodynamiquement très critique.



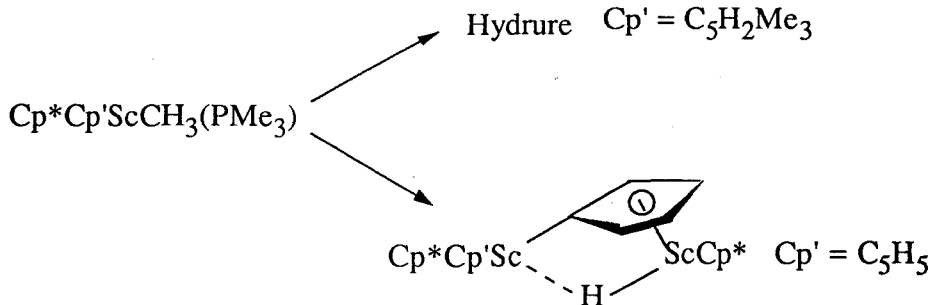
Afin d'obtenir des alkylscandocènes plus réactifs, d'une manière générale, il est nécessaire de diminuer l'encombrement stérique. Ceci peut se faire en utilisant des Cp' mixtes ou des Cp pontés par SiMe_2 . Bercaw et Coll ont développé une stratégie de synthèse (79) permettant de les obtenir :



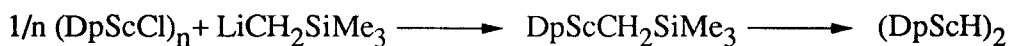
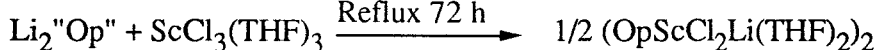
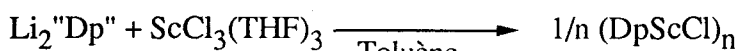
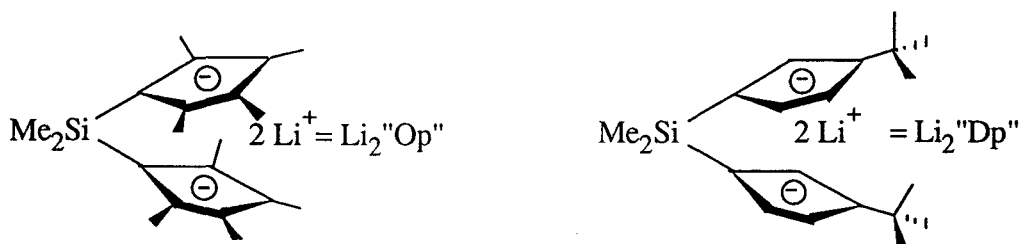
L'alkylation du dérivé chloré doit s'effectuer en présence de PMe_3 qui bloque un site de coordination :



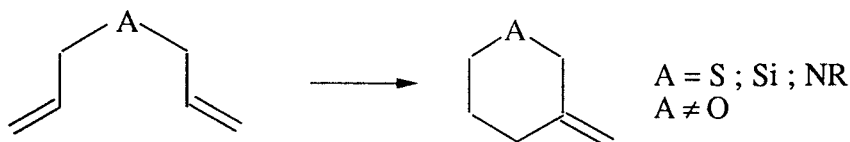
La transformation en hydrure par hydrogénolyse, dans le cas où $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ donne un produit dinucléaire résultant de l'activation C-H du ligand C_5H_5 :



Même avec le scandium, qui pourtant possède le plus petit rayon ionique, il est clair que le ligand ancillaire doit être suffisamment encombré pour éviter les réaction de dimérisation ou de désactivation par activation C-H du ligand cyclopentadiényle. La transposition de cette voie de synthèse aux lanthanides proches de volume plus important est donc peu envisageable. L'utilisation de ligands pontés est préférable, c'est la voie prise par Bercaw pour la synthèse des complexes suivants :

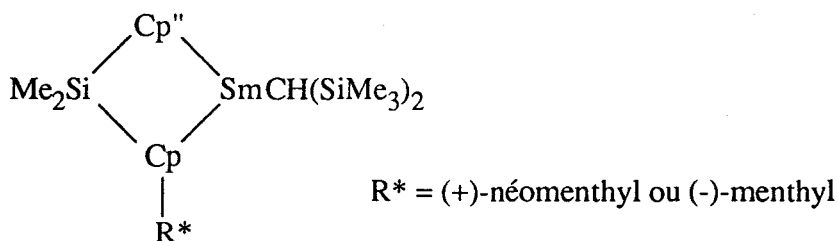


Les deux hydrures présentent d'excellentes réactivités catalytiques. Le complexe $\text{OpScH}(\text{PMe}_3)$ se révèle être néanmoins plus réactif que son congénère monosubstitué ainsi, il permet l'oligomérisation des α -oléfines, la cyclisation intramoléculaire de l'hexadiène-1,5 en méthylèncyclopentène et la cyclisation des diallyl(amine, silane ou thioéther) :



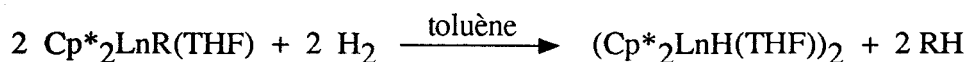
En utilisant un substituant chiral sur le ligand cyclopentadiényle, Marks a développé très récemment des catalyseurs d'hydrogénation asymétrique ⁽⁸⁰⁾ à base de samarium. Les

excès énantiomériques résultant de l'hydrogénation du phényl-2 butène-1 sont modestes (71% , Nt = 20000 h⁻¹ à 25°C) mais peuvent atteindre 96% à -78°C.



III.5. Les hydrures de lanthanides.

La méthode la plus efficace pour obtenir des hydrures d'organolanthanides est la réaction d'hydrogénolyse (33,37,81) :

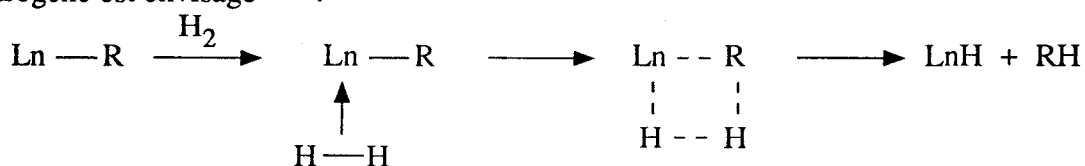


R=tBu Ln=Y,Er,Lu

R=CH₂SiMe₃, CH₂C₆H₅, CH₃ Ln=Lu

R=CH(SiMe₃)₂ Ln=La...Sm

Etant donné que le degré d'oxydation de l'atome de lanthanide ne peut varier d'un facteur + ou - 2, il est inconcevable que cette réaction procède, comme c'est souvent le cas pour les métaux de transition, d'une addition oxydante de l'hydrogène sur le lanthanide. Pour l'instant, un état de transition à quatre centres précédé par la formation d'un complexe η² avec l'hydrogène est envisagé (82) :



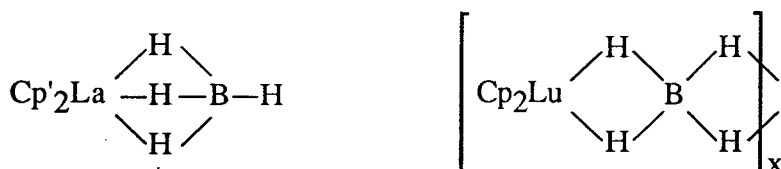
Les tétrahydroborates peuvent être facilement obtenus par réaction du chlorure d'organolanthanide avec NaBH₄ dans le THF (83).



Cp'=C₅H₅ Ln=Sm,Er,Yb,Lu

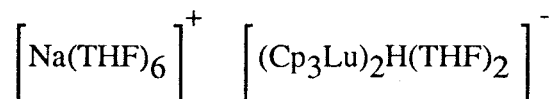
Cp'=(SiMe₃)₂C₅H₃ Ln=Sc,Y,La,Pr,Nd,Sm,Yb

Pour les métaux à grand rayon ionique (La...Sm), le ligand BH₄ est tridentate, tandis que pour les autres, il est bidentate ⁽⁸⁴⁾.



Les hydrures plus réactifs (LiAlH₄) donnent la plupart du temps, des composés hétéropolynucléaires ⁽⁸⁵⁾.

La réaction entre Cp₃Ln et NaH n'est pas très bien définie, il semblerait que l'on obtienne la paire d'ions ⁽⁸⁶⁾ :



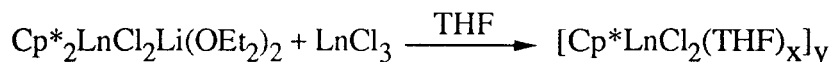
En règle générale les systèmes obtenus par interaction entre Cp₃Ln et NaH sont capables de réduire les dérivés halogénés ⁽⁸⁷⁾.

III.6. Les monopentaméthylcyclopentadiényllanthanides

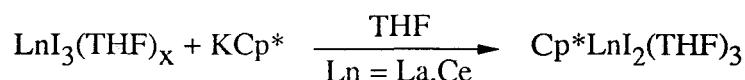
Toujours dans l'optique d'améliorer la réactivité des organolanthanides, plusieurs stratégies de synthèse ont été mises au point pour synthétiser les monopentaméthylcyclopentadiényllanthanides. Le choix du ligand ancillaire est très important. De sa nature va dépendre la possibilité d'isoler et de caractériser les complexes, ainsi que la réactivité de ceux-ci. Le ligand ancillaire devra être indéniablement très encombrant mais il pourra être plus électro-négatif et moins donneur que le cyclopentadiényle.

III.6.1. Les complexes Cp*Ln[CH(SiMe₃)₂]₂

La synthèse classique en partant de LnCl₃ et de C₅Me₅Li ne conduit à [Cp*LnCl₂(THF)_x]_y qu'avec un rendement de 20%. En utilisant la réaction d'échange entre le complexe bispentaméthylcyclopentadiényle et le chlorure, ce dernier peut atteindre 45% :

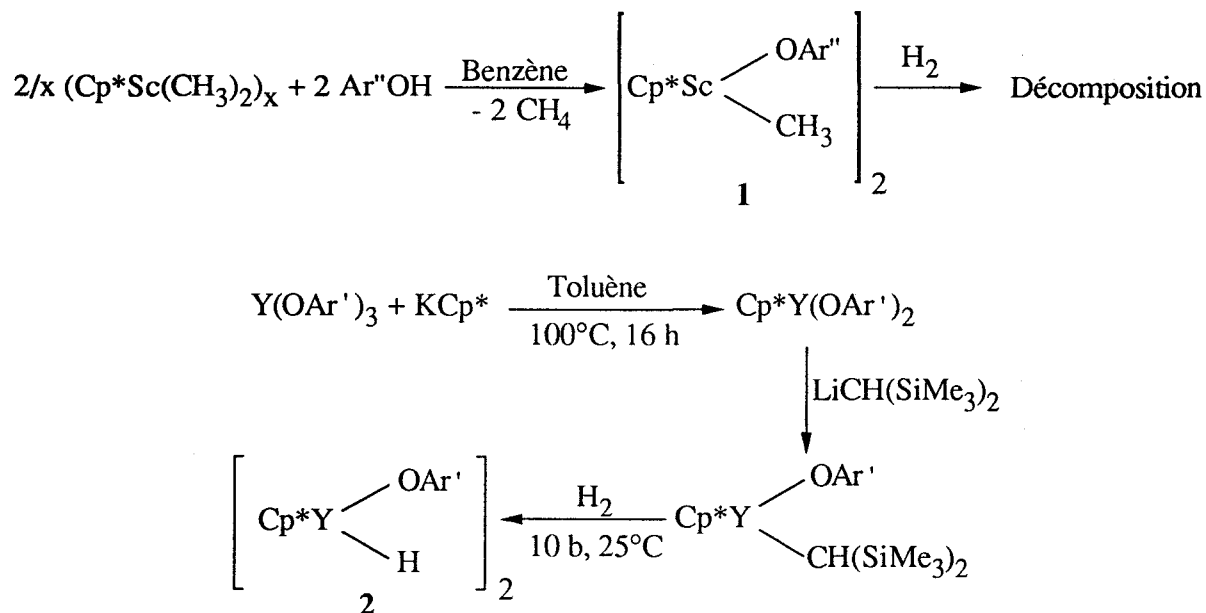


Un rendement de 78% peut par contre être obtenu par la réaction suivante en utilisant l'iode et le sel de potassium ⁽⁸⁸⁾ :



III.6.2. Les dérivés monopentaméthylcyclopentadiényl alkoxy scandium et yttrium

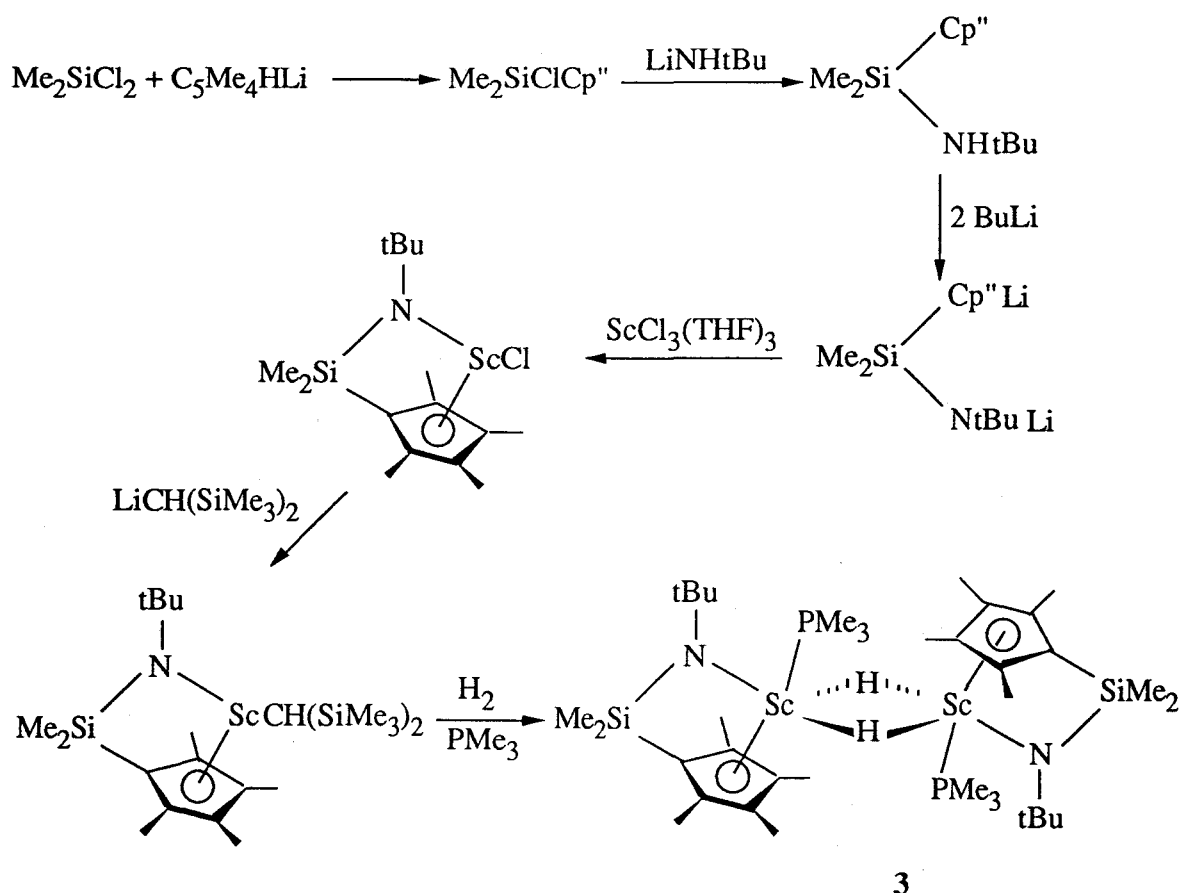
La nature du groupement alkoxy et sa méthode d'introduction varient suivant le métal (Sc, Y, Ln). Avec l'yttrium ⁽⁹²⁾ certains complexes sont isolables avec le 2,6-ditertiobutylphénoxy (OAr'), alors qu'avec le scandium ⁽⁹¹⁾ il est nécessaire d'utiliser le 3,5-ditertiobutylphénoxy (OAr''). Pour les lanthanides, ces complexes mixtes sont également synthétisables, mais leurs dérivés monoalkylés ne sont pas isolables ⁽⁹⁰⁾.



La faible réactivité de ces complexes est remarquable. Le dérivé méthylé du scandium (**1**) est totalement inactif, tandis que l'hydruire (**2**) ne polymérise l'éthylène que très lentement. La formation de dimères reliés par des ponts alkoxy très robustes semble dominer la chimie de ces composés. Les ligands C_5Me_5^- ou Cl^- se lient principalement par les orbitales 4s de l'yttrium, alors que la liaison $\text{ArO}-\text{Y}$ utilise essentiellement les orbitales 3d du métal ⁽⁹²⁾. Ainsi la grande affinité de ces éléments (Sc, Y, Ln) pour l'oxygène semble contre-indiquer l'utilisation de ligands oxygénés en vue d'obtenir des espèces catalytiques très actives.

III.6.3. Les ligands azotés

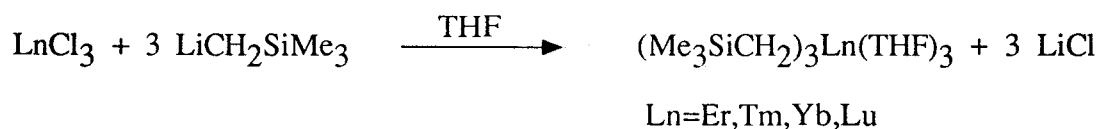
Très récemment, Bercaw et Coll. ont utilisé un ligand mixte amidure-Cp'' ponté par le groupement SiMe_2 , permettant de restreindre l'encombrement stérique ⁽⁹³⁾. De plus, la fonction amidure rend le métal plus électroniquement déficient et accroît son acidité de Lewis :



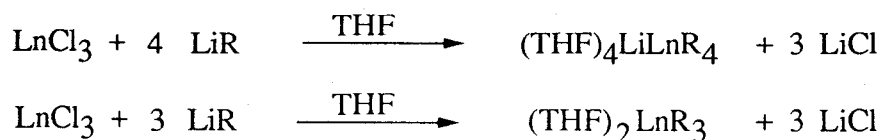
Le complexe 3 catalyse ⁽⁷⁸⁾ la polymérisation du propène et du butène-1. L'oligomérisation du pentène-1 s'effectue avec des vitesses de rotation de 52 h⁻¹ à 25°C.

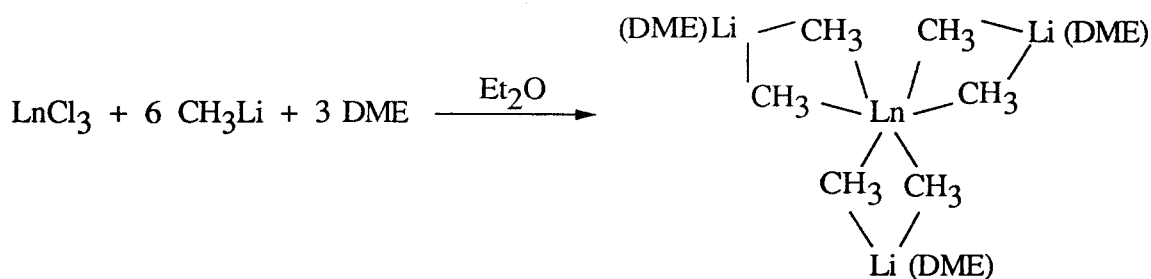
III.7. Composés peralkylés.

Pour synthétiser les composés peralkylés, on peut soit utiliser des alkyles très volumineux, soit utiliser des alkyles légers en présence d'une base stabilisante. Avec des ligands tels que le tertibutyle, le bis(triméthylsilyl)méthyle ou le diméthyl-2,6 phényle, les produits résultants sont soit complexés par du THF, soit plus généralement sous forme ionique ⁽⁹⁴⁾. Les bases stabilisantes peuvent être la tétraéthyléthylènediamine (TEEDA) ou le diméthoxy-1,2 éthane (DME) ^(95,96).

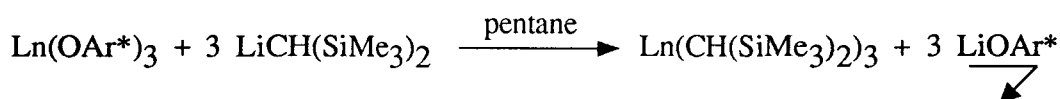


Ces complexes sont instables et se décomposent en carbènes polymériques dès 40°C ⁽²⁹⁾.



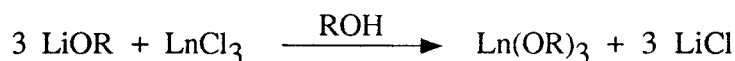


La synthèse de complexes neutres et non solvatés (LnR_3) n'est réalisable qu'à partir de $\text{Ln}(\text{OAr}^*)_3$ (97).



III.8. Les alcoolates et phénates de lanthanide.

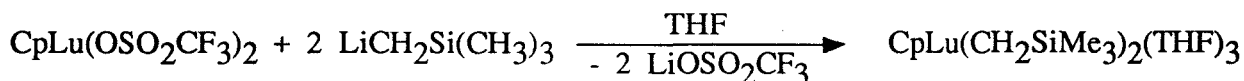
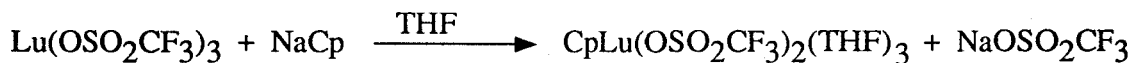
Les alcoolates s'obtiennent facilement par réaction entre le trichlorure de lanthanide et le dérivé lithié de l'alcool correspondant, mais ils sont souvent contaminés par des chlorures (98).



Ils sont volatils et solubles dans les solvants organiques, mais ce sont néanmoins des oligomères en solution. Les composés mixtes chlorure / alcoolate bien définis sont rares ($\text{Nd}_6(\text{OCHMe}_2)_{17}\text{Cl}$) (99).

Les phénates de lanthanide sont généralement insolubles, non volatils et probablement polymériques. Les tri(ditertiobutyl-2,6 paracrésolate) de lanthanides $\text{Ln}(\text{OAr}^*)_3$ font cependant exception (100). Ces composés sont remarquables, car ils sont solubles dans les alcanes, volatils et monomères. Le ligand Ar^*O^- se comporte comme un η^1 et non comme un η^5 . Leur synthèse se réalise à partir de LnCl_3 et de $\text{NaOAr}^*(\text{OEt}_2)$ ou $\text{LiOAr}^*(\text{OEt}_2)$ dans le THF. Suivant les conditions opératoires, on peut obtenir différents composés qui par sublimation génèrent tous $\text{Ln}(\text{OAr}^*)_3$ (101).

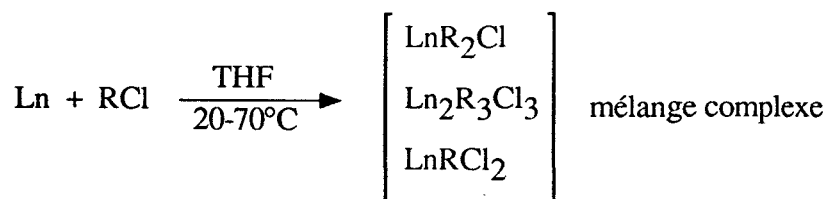
Rappelons que ces complexes sont très intéressants au point de vue synthèse organométallique. Les triflates de lanthanides $\text{Ln}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ sont aussi de bons précurseurs (102), le triflate étant un bon groupe partant.



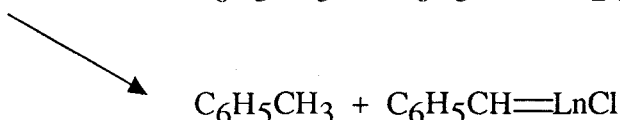
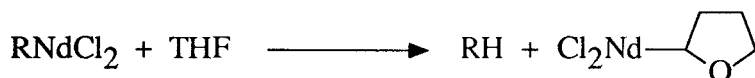
Nous pouvons aussi noter que certains ligands binaphates permettent de synthétiser des organolanthanides chiraux (103).

III.9. Chlorures et chloroaluminates d'organolanthanide.

Il a été aussi montré que l'on pouvait obtenir des composés organométalliques de lanthanide +III par addition oxydante de dérivés halogénés sur les lanthanides sous forme métallique (104).

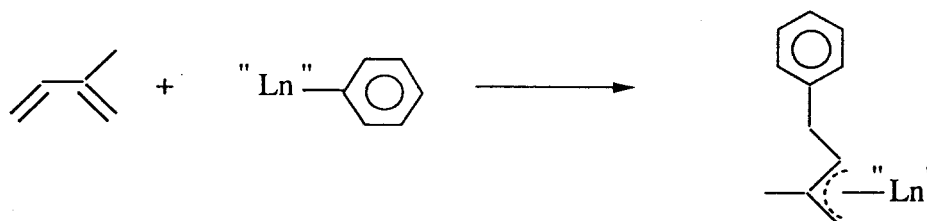


La vitesse de la réaction augmente quand le numéro atomique du métal décroît. La composition du mélange dépend du rapport Ln / RCl, de la nature du métal, du dérivé halogéné et du temps de réaction. Les chloroalkyllanthanides produits sont instables et très réactifs (leur stabilité diminue quand le numéro atomique décroît). Ils peuvent se décomposer ou réagir avec le THF :



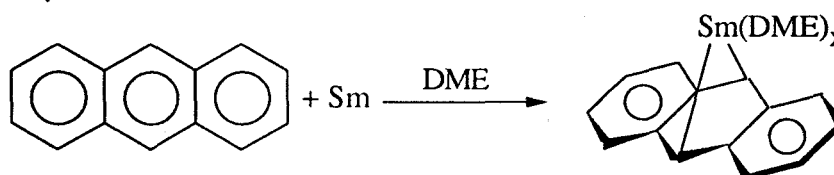
Pour la réaction entre le bromobenzène et le néodyme, le rendement en organo-néodyme $\text{R}_{3-x}\text{NdBr}_x$ augmente quand celle-ci est effectuée en présence d'isoprène. La

stabilisation de l'organonéodyme peut s'expliquer par l'insertion de l'isoprène dans la liaison phényl-néodyme pour créer une liaison π allyle.



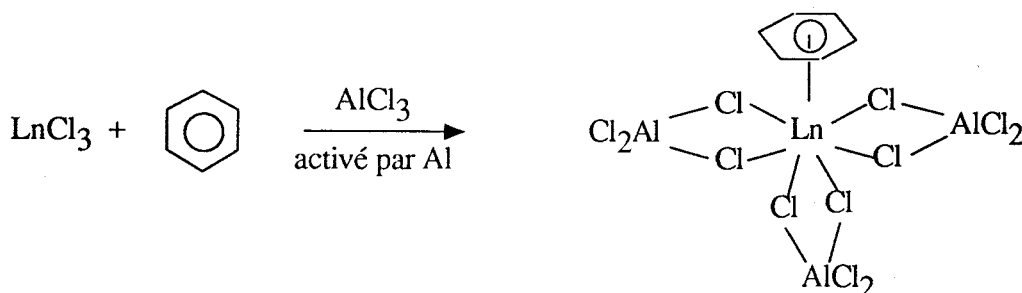
Sous certaines conditions, les organolanthanides produits par réaction entre le métal et le dérivé halogéné peuvent catalyser la polymérisation stéréospécifique des diènes (105).

L'oxydation du métal peut aussi être effectuée par un composé insaturé tel que l'antracène (106) :



Les adduits antracène-samarium ont montré des activités catalytiques en polymérisation de l'éthylène et en hydrogénation.

En 1986, Cotton synthétisa les premiers complexes π arène lanthanides (107). Ces complexes ont été obtenus pour Ln=La,Nd,Sm (108).



Avec l'hexaméthylbenzène, ces complexes sont plus solubles dans les hydrocarbures aromatiques.

IV. CONCLUSIONS

La génération de catalyseurs de polymérisation semble relativement facile. Mais il faut tenir compte de l'extrême sensibilité de ces complexes à l'humidité et à l'oxygène, ce qui nécessite des conditions expérimentales sévères pour leurs synthèses. En outre, à basse

pression les activités sont faibles si ces complexes sont stabilisés (présence de THF, liaison π allyle, ligand volumineux...).

Le choix des lanthanides pour générer des catalyseurs de polymérisation, nous donne deux avantages:

Ce sont des complexes d^0 possédant un centre métallique très électrophile. Mais ces deux conditions ne sont pas suffisantes :

-La formation d'une liaison Ln-R par alkylation d'un sel de lanthanide est une réaction thermodynamiquement peu favorable. Le choix de l'agent alkylant peut être déterminant.

-La liaison Ln-R doit être relativement stable.

-La présence de ligand (THF, DME...) diminue considérablement l'activité.

-L'encombrement stérique autour du métal peut inhiber la polymérisation.

La stratégie générale consistera donc à augmenter l'accessibilité du centre métallique autant que possible tout en gardant un encombrement stérique suffisant pour éviter la formation de composés polynucléaires peu réactifs

Le haut degré de coordination et la forte acidité de Lewis de ces métaux présentent des difficultés considérables dans la synthèse de complexes monomères bien définis en vue d'obtenir une grande réactivité. Néanmoins, l'application de ces complexes bien définis en polymérisation des α -oléfines est intéressante notamment pour élucider les mécanismes de polymérisation car ce sont des catalyseurs possédant un seul type de centre actif ne nécessitant pas d'agent alkylant externe.

B. LA POLYMERISATION DES α -OLEFINES

I. LES PROCÉDES

Avant d'étudier la polymérisation par les catalyseurs Ziegler-Natta, il nous semble nécessaire de donner un aperçu des différents procédés de fabrication des Polyéthylènes. Le développement d'un catalyseur et les contraintes qu'on lui exigera seront dictés par le procédé dans lequel il sera mis en oeuvre. La gamme de produits, leur prix de revient, la simplicité et la flexibilité sont les principaux paramètres qui guideront le choix d'un procédé.

Actuellement, ils sont au nombre de quatre, divisibles en deux classes : les procédés haute température dans lesquels le polymère est en solution dans le milieu réactionnel, ce qui permet d'obtenir une distribution de masses moléculaires étroite et les procédés basse température où le polymère solide et la phase de polymérisation forment un milieu hétérogène, d'où une distribution de masses moléculaires plus large.

Les principales caractéristiques des divers procédés sont résumées dans le tableau I.

Les polymères obtenus par les procédés haute température se présentent sous forme de granulés tandis que pour les deux autres procédés, ils sont sous forme de poudre dont la manutention est peut-être moins aisée.

I.1. Les procédés haute température

I.1.1. Le procédé masse

Il se caractérise par l'absence de solvant : le polymère et le monomère forment dans le réacteur une seule phase hypercritique. Pour cela, il faut des pressions élevées (de l'ordre de 1000 bar et des températures supérieures à 150-160°C). Le procédé est continu, avec des temps de passage courts (environ une minute) d'où une assez grande flexibilité dans les passages d'une qualité de polymère à une autre. Ce procédé permet de travailler aussi bien avec des catalyseurs Ziegler ou radicalaire.

Les deux types de réacteurs utilisés sont l'autoclave agité et le réacteur tubulaire. C'est le procédé autoclave qui est utilisé par Enichem sur le site de production de Dunkerque, les pilotes de recherche du centre de Mazingarbe sont conçus de la sorte. La densité des produits peut varier de 0,86 à 0,96 g/cm³. La gamme des indices de fluidité (l'équivalent de la masse moléculaire) est par contre limitée, à une limite inférieure de 0,5 dg/mn, par la viscosité du milieu. L'investissement et les coûts de production sont élevés.

Les catalyseurs appliqués à ce procédé doivent avoir une activité initiale très élevée et une stabilité moyenne (problème de post-polymérisation). Ils peuvent être hétérogènes ou

Tableau 1 : PRINCIPAUX PROCEDES DE POLYMERISATION (109)

| Type de Procédé | Conditions opératoires | | | Produit obtenu | | |
|-----------------|------------------------|----------------------|---------|----------------|---------|--------------------------------------|
| | Température (°C) | Pression | Solvant | Aspect | DMM | Densités |
| Solution | élevée > 150 | basse ou moyenne | oui | granulés | étroite | PEbdl comonomère lourd (C6-C8) |
| Masse | élevée 180 - 260 | élevée 800 bar | non | granulés | étroite | PEbdl et PEbd |
| Suspension | modérée 80 | basse | oui | poudre | large | PEhd |
| Phase gaz | modérée 80 - 95°C | basse 10 - 20 bar | non | poudre | moyenne | PEhd et PEbdl |

homogènes mais ne doivent pas induire des réactions d'oligomérisation, d'isomérisation et d'hydrogénation.

1.1.2. Le procédé solution

Les deux différences avec le procédé précédent sont la plus faible pression (30 à 200 bar) et la présence d'un solvant (cyclohexane ou hexane). Celui-ci, en fin de polymérisation, doit être séparé du polymère et recyclé. Ces étapes additionnelles sont coûteuses. En outre ce procédé ne permet pas la fabrication de polymère ayant des indices de fluidité faibles (<0,8). Il est très flexible, le changement de qualité en production n'excède pas 30 minutes⁽¹¹⁰⁾ (24 heures en phase gaz). Il autorise la copolymérisation des α -oléfines supérieures sans trop d'influence sur la vitesse de copolymérisation. Les contraintes sur le catalyseur sont les mêmes que pour le procédé masse.

I.2. Les procédés basse température

Les poudres de PE produites par ces procédés doivent avoir une morphologie contrôlée de façon à pouvoir être directement utilisées sans regranulation onéreuse.

1.2.1. Le procédé suspension

Les conditions opératoires (80°C, basse pression) sont économiquement intéressantes, mais la présence d'un solvant nécessite des opérations de séparation. Le procédé est très limité en gamme de produits, il est surtout apte à produire du PEhd d'une distribution moyenne à très large en masses moléculaires.

Le catalyseur doit posséder une très bonne stabilité, les temps de séjour étant supérieurs à une heure.

1.2.2. Le procédé phase gaz

C'est le plus récent et le seul à pouvoir fournir toute la gamme des polyéthylènes linéaires⁽¹¹¹⁾. Les réacteurs sont en lits agités ou fluidisés (le plus répandu). Le contrôle de température doit être strict pour éviter la prise en masse du lit. Il faut nettoyer régulièrement le réacteur car au bout d'un certain temps d'utilisation, des complications peuvent apparaître par la formation d'agglomérats de polymère dans la zone réactionnelle, suite à des surchauffes locales en partie dues à la haute activité des catalyseurs employés,⁽¹¹²⁾ mais pouvant être atténuées en diminuant la pression partielle en éthylène par dilution avec de l'azote.

En polymérisation phase gaz, l'obtention de polymères de compositions uniformes est difficile (110). La copolymérisation des oléfines lourdes (octène -1) est délicate à cause des phénomènes de condensation.

Le procédé phase gaz permet l'utilisation de différents types de catalyseurs (chrome, titane et vanadium) (113) à condition qu'ils soient supportés. En effet, le fonctionnement avec des catalyseurs homogènes est impossible. Les contraintes sur les catalyseurs sont nettement plus sévères, leurs activités ne doivent pas être trop élevées mais très stables dans le temps. De plus, une granulométrie et une morphologie contrôlées ainsi qu'une bonne résistance mécanique du support sont vitales.

I.3. Conclusion

Nous venons d'énumérer les possibilités des quatre procédés existants à ce jour. Afin de pourvoir l'ensemble du marché, une entreprise se doit de posséder au moins un procédé haute température et un basse température. La polymérisation phase gaz est en plein développement et il se peut qu'elle se substitue au procédé suspension qui est très limité. Les catalyseurs sont plus ou moins spécifiques à chaque procédé et leur élaboration se fait en conséquence. A condition d'être suffisamment stables, les catalyseurs homogènes conviennent mieux en polymérisation haute température, contrairement à la polymérisation basse température où des catalyseurs hétérogènes ou homogènes supportés sont essentiels. De manière à associer les avantages des catalyseurs homogènes (activité, indice de polydispersité) et du procédé phase gazeuse, la société Exxon étudie fortement la possibilité de supporter les catalyseurs homogènes type Kaminsky (114).

Avant de décrire les diverses classes de catalyseurs, nous allons présenter quelques généralités sur les mécanismes de polymérisation et essayer de détailler les deux principales réactions élémentaires nous concernant, c'est-à-dire, l'insertion d'une oléfine et sa réaction opposée : la β -élimination.

II. LA POLYMERISATION ZIEGLER-NATTA

II.1. Les mécanismes

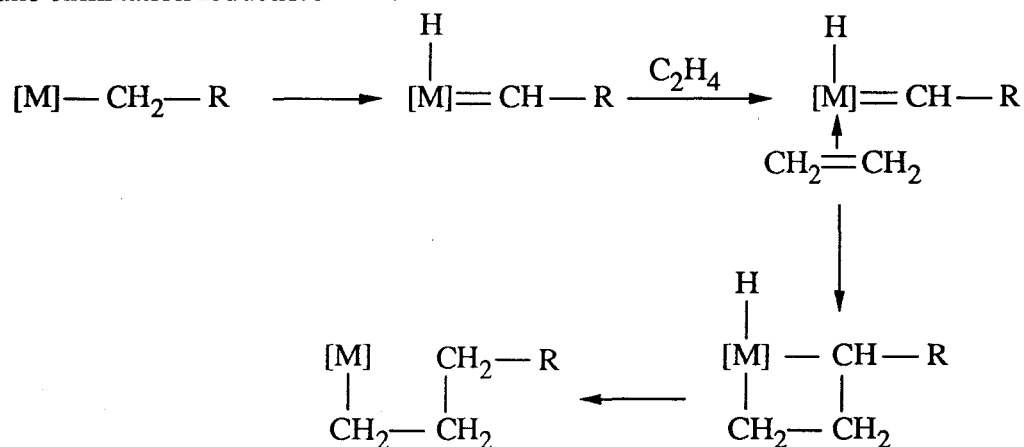
L'étude des mécanismes est très importante, la catalyse homogène avec ses modèles organométalliques est très adaptée à la détermination de la structure des espèces actives par le biais de la synthèse de complexes bien définis permettant l'étude des réactions fondamentales.

Deux mécanismes de base sont actuellement retenus en polymérisation Ziegler-Natta. Les études expérimentales et théoriques ont permis de trancher en faveur de l'un ou l'autre en

deux monomères complexés sur le métal et l'insertion ne se réaliserait que, si et seulement si, un nouveau monomère se complexe au même moment.

II.1.2. Le mécanisme de Green et Rooney

Il requiert une addition oxydante pour générer une espèce carbénique qui réagit ensuite sur l'oléfine par une voie type métathèse pour former un intermédiaire métallacyclobutane qui subit alors une élimination réductrice (117).



Cette voie peut être raisonnable pour des métaux de transition ayant plus de deux électrons d, mais n'est pas concevable pour les métaux des groupes III et IV ainsi que pour les lanthanides (118).

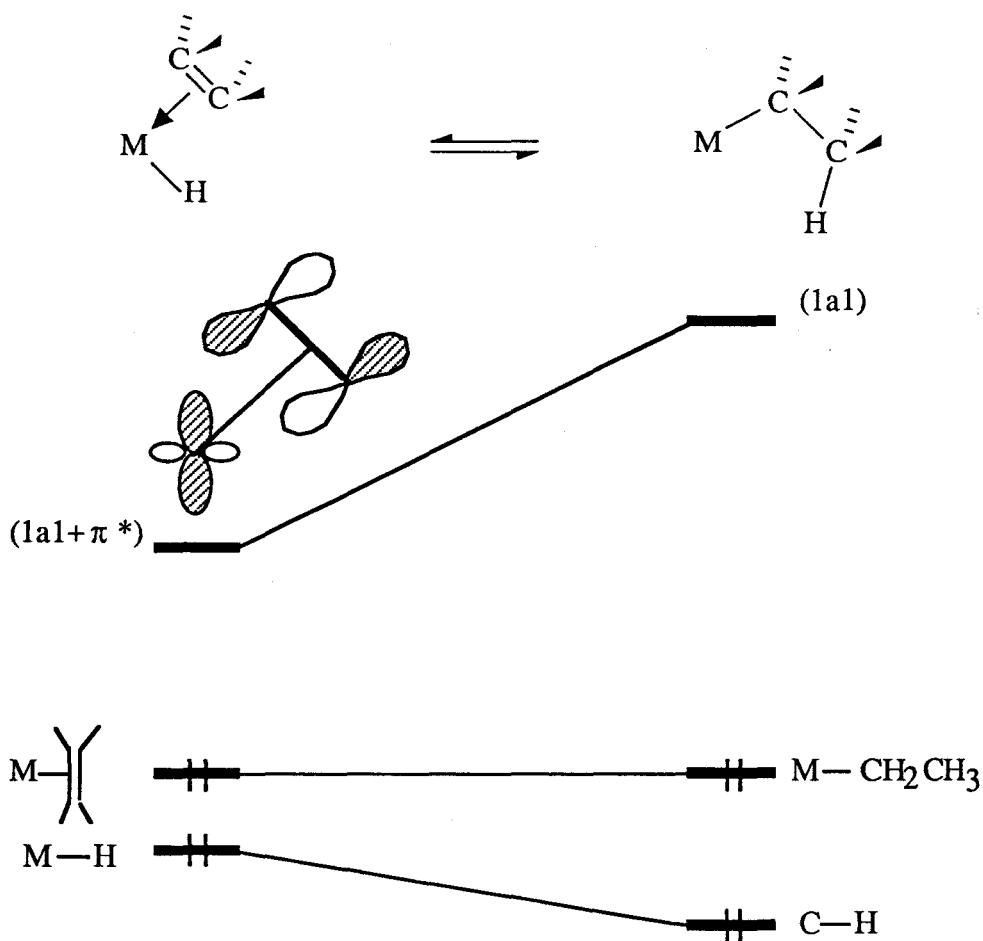
II.2. La réaction d'insertion

Comme nous venons de le voir, l'insertion d'une oléfine dans une liaison M - C est le processus fondamental en catalyse Ziegler-Natta. A ce jour, de nombreuses études surtout théoriques ont permis de mieux connaître les conditions requises et la nature des états de transition de l'insertion.

II.2.1. Relation entre le nombre d'électrons valenciels non utilisés et l'équilibre insertion - β -H élimination

En 1976, Lauher et Hoffmann ont démontré à l'aide de diagrammes d'orbitales moléculaires que, pour des complexes dicyclopentadiényles, l'énergie d'activation de la réaction d'insertion dépendait du nombre d'électrons d (120).

Pour des complexes d^0 , les deux plus bas niveaux dans le schéma suivant sont occupés.



L'insertion se produit rapidement, conduisant à un gain d'énergie par la transformation des liaisons M-H et M(C₂H₄) en M-C et C-H.

Pour des complexes d², l'orbitale frontière 1a₁ contient 2 électrons et permet une rétrodonation dans l'orbitale antiliante π* de l'oléfine, ce qui permet sa stabilisation. Après insertion, celle-ci est déstabilisée d'environ 1,2 eV. Ainsi pour les complexes d², la réaction d'insertion est beaucoup moins favorable que pour les complexes d⁰.

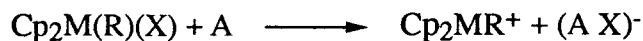
Entre ces deux extrêmes, se trouvent les complexes d¹, pour lesquels l'insertion est en équilibre avec la β-H élimination. Lauher et Hoffmann en concluent que les meilleurs catalyseurs de polymérisation devaient être des complexes d⁰ insaturés.

Depuis lors, de nombreux travaux ont prouvé que ces considérations théoriques étaient parfaitement justifiées par l'expérience :

Les systèmes d⁰ :

Dans les systèmes homogènes solubles du groupe IV, les complexes d⁰ Cp₂M(R)(X) (X = halogénures, Alkyl, Aryl) ne sont pas réactifs vis à vis des oléfines (121). Jordan (122),

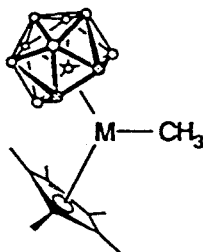
Eisch (123) et Marks (124) ont montré qu'une espèce active pouvait être obtenue par abstraction du groupement X à l'aide du cocatalyseur provoquant ainsi l'apparition d'une insaturation :



A : acide de Lewis : MAO, AlCl₂R, AgBPh₄ ...

D'autre part, Watson (125), Bercaw (126) et Marks (127) ont démontré que les complexes neutres Cp*₂MR du groupe III (Sc, Y, Ln) isoélectroniques avec Cp₂MR⁺ (M = Ti, Zr, Hf) sont d'excellents catalyseurs de polymérisation.

Des complexes neutres (1) pour le Zr et l'Hf ont été récemment synthétisés par Jordan et Coll et sont très actifs en polymérisation, ce qui laisse suggérer que la réactivité provient bien de l'insaturation plutôt que de la charge.



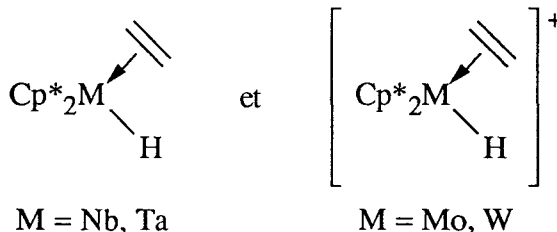
1

Les systèmes d¹ :

Les complexes du type Cp*₂TiR ne sont absolument pas réactifs envers les oléfines (126). Les hydrures Cp₂MH M = (Ti, Zr, Hf) sont capables d'isomériser les oléfines monosubstituées par un jeu d'équilibre insertion-β H élimination (127).

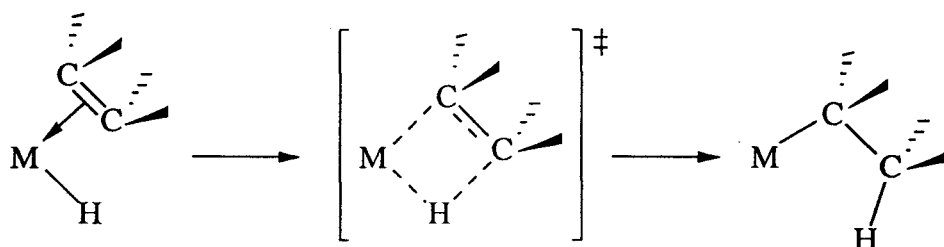
Systèmes d² :

Parmi les complexes d², on trouve les rares complexes hydrido oléfiniques stables (128, 129).



II.2.2. L'état de transition

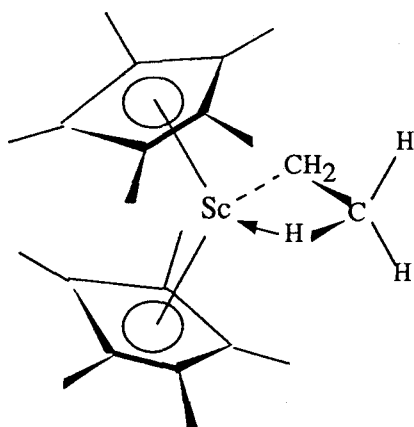
L'insertion d'une oléfine dans une liaison M-H est plus facile que dans une liaison M-C. L'insertion est une réaction exothermique et habituellement décrite comme un processus intramoléculaire concerté, impliquant un état de transition cyclique avec une cis addition de la liaison M-H sur la double liaison de l'oléfine ⁽¹³⁰⁾.



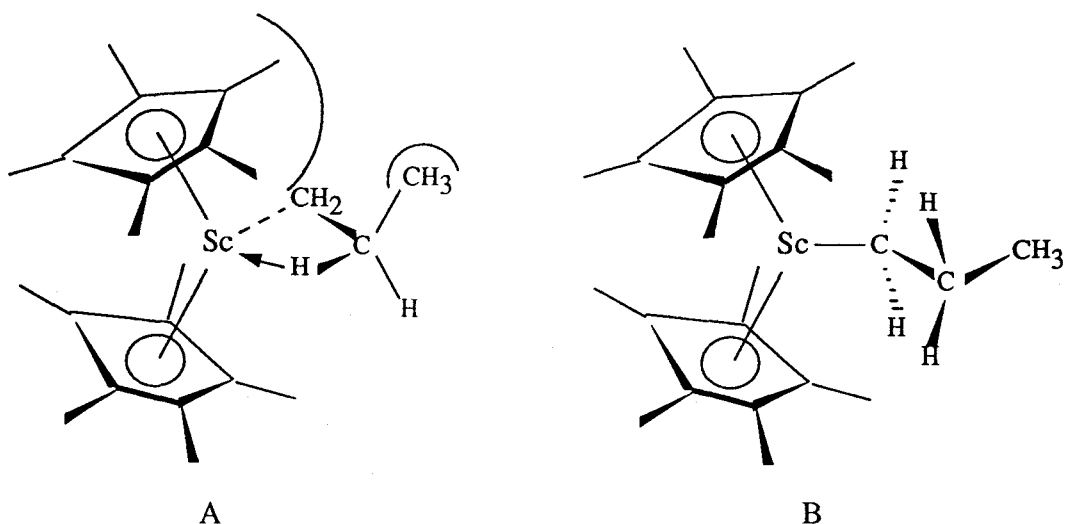
En catalyse Ziegler, il est généralement admis que la cinétique est indépendante de la longueur de chaîne du polymère mais ceci est inexact, tout au moins pour les premières insertions. Récemment, Bercaw et Coll ⁽¹³⁷⁾ ont réussi à mesurer les constantes de vitesse du second ordre pour l'insertion de C₂H₄ dans la liaison Sc-C (Cp*₂Sc-R, R= CH₃, CH₃CH₂, CH₃CH₂CH₂) à -80°C en utilisant la RMN ¹³C.

| R | k ₂ en mol ⁻¹ s ⁻¹ |
|---|---|
| CH ₃ | 8,1 10 ⁻⁴ |
| CH ₂ CH ₃ | 4,4 10 ⁻⁴ |
| CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 6,1 10 ⁻³ |

La vitesse d'insertion pour l'hydrure est trop élevée pour être mesurée par cette méthode. Une vitesse minimale est estimée à 10⁻² mol⁻¹ s⁻¹. L'insertion dans la liaison Sc-phényle est beaucoup plus lente que pour une Sc-alkyle. Une forte liaison metal-carbone induit une haute barrière d'activation. Le fait que le complexe éthylé insère plus lentement l'éthylène s'explique par l'existence d'une interaction β agostique dans l'état fondamental.



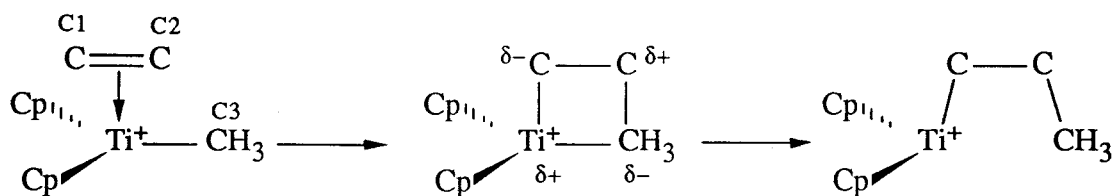
Une telle interaction existe aussi dans le complexe propylé. Si elle est électroniquement favorable, elle ne l'est pas stériquement.



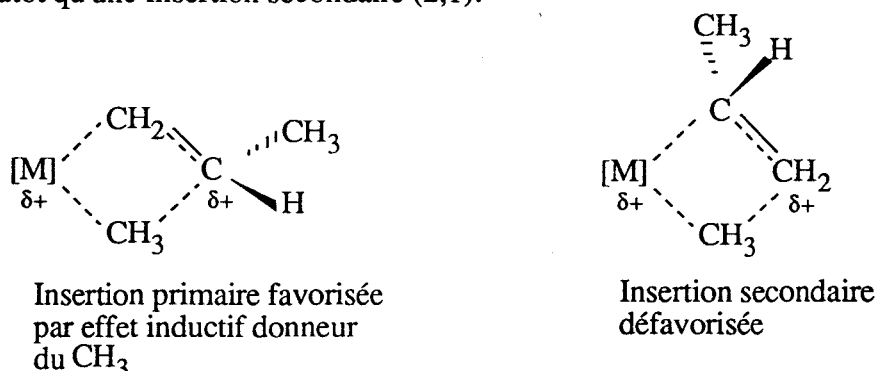
La structure B est plus stable.

Cette interaction agostique pour le complexe éthylé provoque une stabilisation de l'état fondamental, ce qui augmente l'énergie d'activation de la réaction d'insertion.

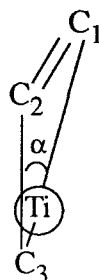
Afin de mieux déterminer la nature de l'état de transition, Marynick et Coll (131) ont effectué des études théoriques sur le mécanisme d'insertion de l'éthylène dans la liaison σ Ti-CH₃ du complexe [Cp₂Ti-CH₃]⁺. Il en ressort que cet état de transition est très similaire au cycle métallacyclobutane du mécanisme de Cossée.



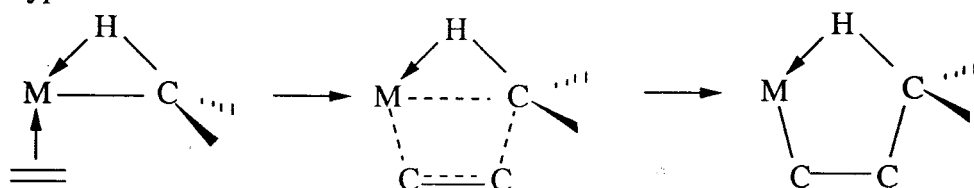
La liaison C₂-C₃ n'est pas pleinement formée dans l'état de transition qui est caractérisé par la localisation d'une charge positive sur le métal et sur le carbone β (C₂) (128,132). Ceci explique pourquoi les oléfines telles que le propène réalisent une insertion primaire (1,2) plutôt qu'une insertion secondaire (2,1).



De plus Kawamura-Kuribayashi et Coll (132,147) se sont aperçus à l'aide du modèle [Cl₂TiCH₃]⁺, que l'état de transition n'est pas plan mais qu'il existe un angle dièdre α de 10,7°, qui pourrait expliquer la stéréorégularité dans la polymérisation du propène avec des catalyseurs chiraux.



D'autre part, l'existence d'interactions agostiques dans les complexes (132) et leur supposition dans l'état de transition (133) confortent le mécanisme développé par Brookhart et Green (119,134). Il se trouve être celui de Cossée modifié en ce sens que l'insertion est assistée par des interactions agostiques C-H_α, la liaison C-H n'étant pas rompue comme dans le mécanisme de type métathèse.

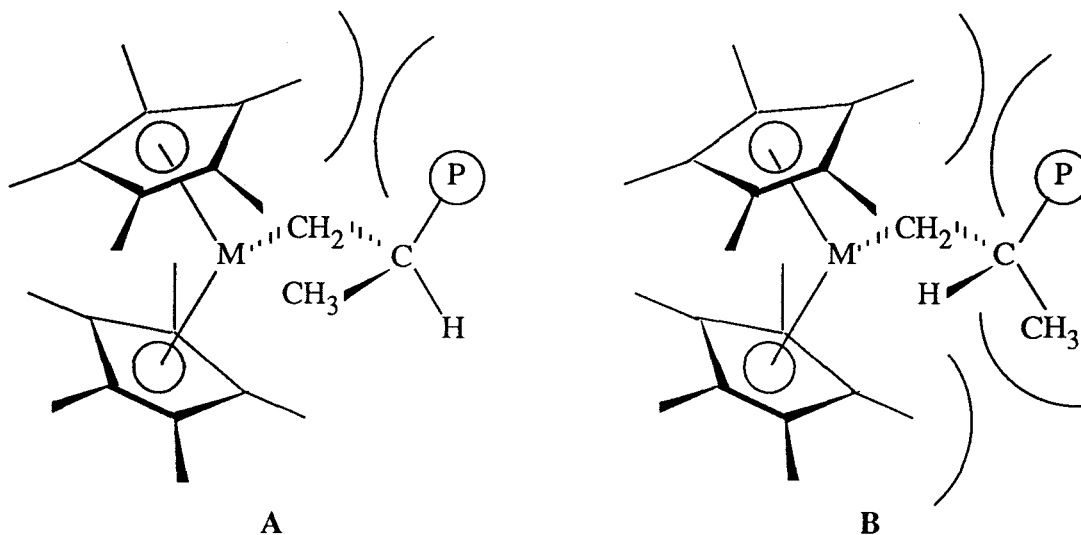


II.3. La β-élimination

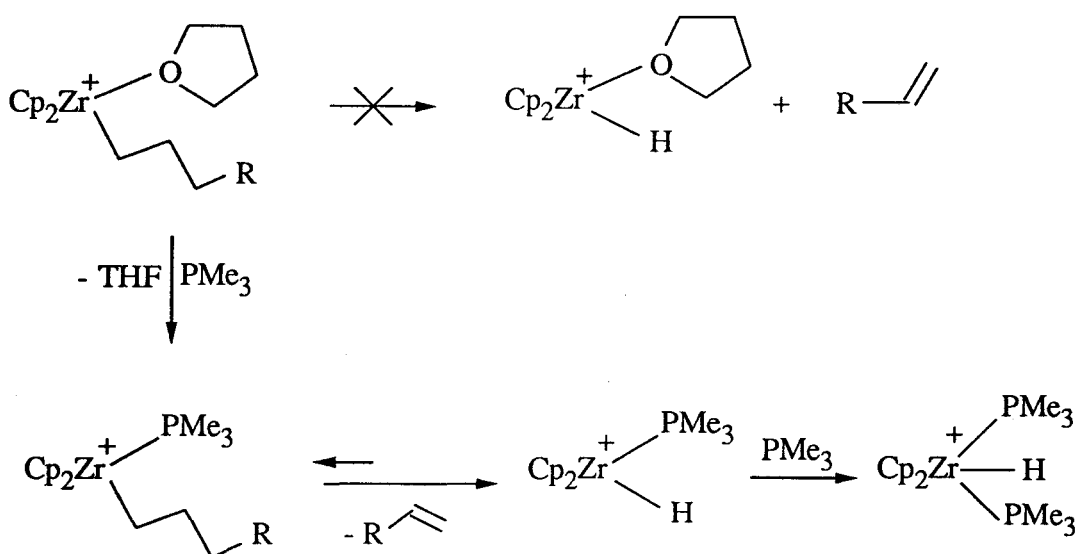
La β-élimination est endothermique, elle nécessite un arrangement coplanaire des quatre atomes impliqués dans les ruptures et la formation des liaisons dans l'état de transition (135).

En mesurant les constantes du premier ordre pour la réaction de β -H élimination sur les complexes Cp^*_2ScR , Bercaw et Coll ⁽¹³⁷⁾ ont montré qu'une charge positive se crée sur le carbone β dans l'état de transition. L'hydrogène est transféré sur le centre métallique électrophile comme un H^- . La vitesse de β -H élimination étant plus basse pour les butyle et β -triméthylsilyléthyle, il se peut que des effets stériques interviennent dans l'état de transition. Pour cette raison, le transfert d'hydrogène doit précéder la coupure de la liaison Sc-C.

La β -H élimination est beaucoup plus fréquente que la β -alkyle élimination ⁽¹³⁶⁾. La compétition entre la β -H et la β -Me élimination dépend énormément de l'encombrement stérique des ligands. Les transferts de chaînes dans la polymérisation du propène par les systèmes $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{M} = \text{Zr}; \text{Hf}$) se font par β -H élimination, tandis qu'avec les systèmes $\text{Cp}^*_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$, les β -Me éliminations sont largement majoritaires. Resconi et Coll ⁽¹³⁸⁾ expliquent ce phénomène à l'aide d'interactions stériques défavorisant l'état de transition B nécessaire à la β -H :



Quant aux effets électroniques, difficilement distinguables des contraintes stériques, il semblerait que tout ligand tendant à atténuer le caractère électrophile du métal ⁽¹³⁹⁾ défavorise la β -H élimination ^(137, 138). Ces considérations ont aussi été remarquées par Jordan ⁽¹²¹⁾ pour des complexes cationiques du zirconium. Le THF fortement basique inhibe la β -H alors que des ligands plus acides tels que PMe_3 ou $\text{RC}\equiv\text{N}$, la facilitent :



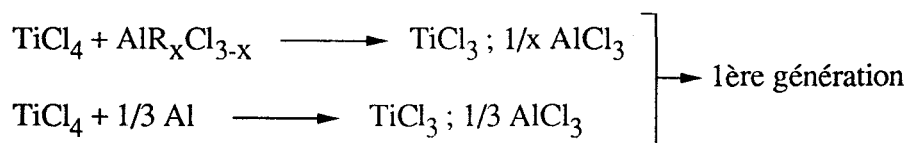
II.4. Les catalyseurs de polymérisation des α -oléfines

Etant donné le nombre impressionnant de brevets et de publications sur le sujet (4b), nous ne pouvons que reporter les éléments de base. La partie homogène sera néanmoins plus détaillée car elle est en rapport étroit avec nos travaux.

II. 4. 1. Systèmes hétérogènes

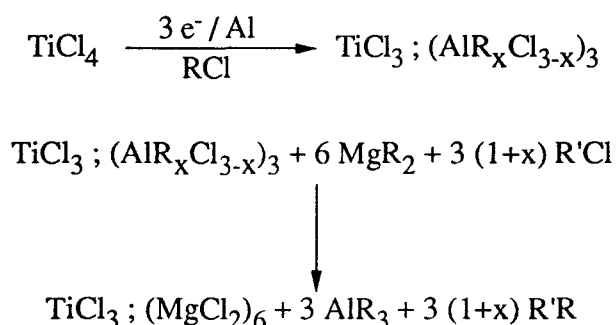
Ces catalyseurs sont initialement à base de TiCl_4 ou TiCl_3 activés par un alkylaluminium AlR_3 . Dans la plupart des cas, la diminution de l'activité avec le temps est attribuée à une désactivation mono ou bimoléculaire des sites actifs par réduction. Les atomes de titane aux degrés d'oxydation IV, III et II sont actifs en polymérisation de l'éthylène. Les constantes de propagation diminuent quand la réduction augmente (141), provoquant la production d'une large distribution de masses moléculaires.

La réduction des espèces $\text{Cl}_3\text{Ti}-\text{R}$ étant très facile et irrémédiable, la majorité du polymère est obtenue sur des espèces du Ti^{III} . Ainsi la plupart des catalyseurs sont à base de TiCl_3 qui est obtenu par réduction de TiCl_4 suivant différentes voies :



Dans ces catalyseurs de première génération, très peu d'atomes de titane sont actifs (1 %). Cette proportion est nettement augmentée si celui-ci est dispersé sur divers supports (142, 143) (catalyseur de 2ème génération) : MgCl_2 ; Al_2O_3 ; SiO_2 ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; NdCl_3 .

Le $MgCl_2$ activé, dans lequel les cristallites sont de très petite taille et où il existe des défauts d'empilement, est très efficace. Les méthodes de préparation sont mécaniques (broyage) ou chimiques (précipitation à partir de complexes solubles). Dernièrement, une méthode originale de préparation a été développée par le laboratoire en collaboration avec la société Norsolor (*). La réduction électrochimique du $TiCl_4$ en présence d'une anode soluble en aluminium, suivie d'une génération in situ de $MgCl_2$, donne un catalyseur particulièrement efficace (144).



L'ajout de $VOCl_3$ en dernière étape améliore la stabilité à haute température. Des résultats similaires ont été obtenus par voie chimique (145).

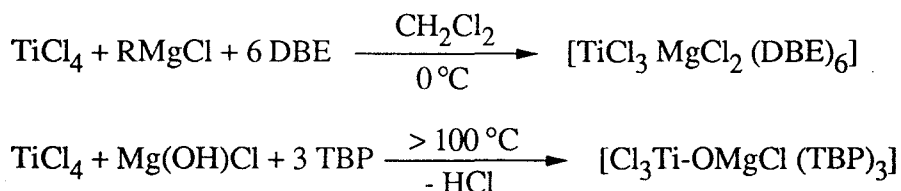
L'utilisation du $MgCl_2$ comme support nécessite un catalyseur extrêmement actif, sinon les résidus en chlore dans le polymère sont trop élevés. Au lieu d'effectuer la réduction, il est aussi possible d'accomplir une oxydation d'un Ti^0 ou d'un Ti^{II} sur alumine (146).

Enfin, l'adjonction de base de Lewis tel que le benzoate d'éthyle permet d'augmenter l'isotacticité dans la polymérisation du propène (catalyseur de 3^{ème} génération).

II. 4. 2. Les systèmes homogènes

L'avantage des catalyseurs homogènes, outre la plus grande proportion de sites actifs, réside dans une meilleure homogénéité des copolymères (incorporation du comonomère plus aléatoire) et une distribution des masses moléculaires plus étroite.

L'homogénéisation des catalyseurs Ziegler-Natta peut être obtenue par l'utilisation de molécules complexantes telles que le dibutyléther (DBE) (149) ou le tributylphosphate (TBP) (150) :



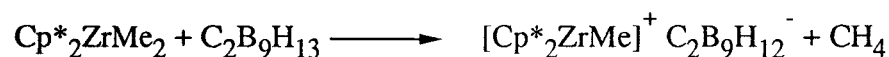
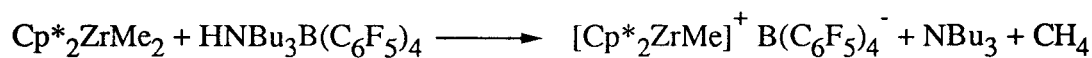
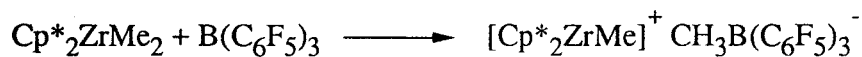
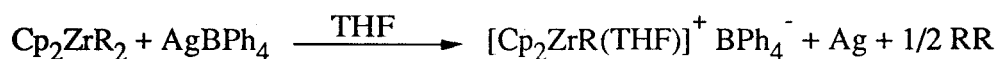
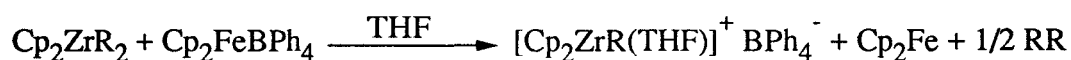
(*) Secteur PE racheté par Enichem en 1990

Activés par Al(iBu)₃ en faible rapport (<10), ces catalyseurs possèdent de bonnes activités (300 g / mmol.h.atm. à 30°C) en copolymérisation éthylène-propène. Les copolymères ont une très faible cristallinité (<1%).

Une autre façon d'obtenir des catalyseurs solubles consiste à substituer les chlores par des ligands organiques qui peuvent être de nature très diverse (148) (Alkyles, allyle, alcoolates, phénate, acétylacétonate...), mais les plus importants sont les dérivés cyclopentadiényles.

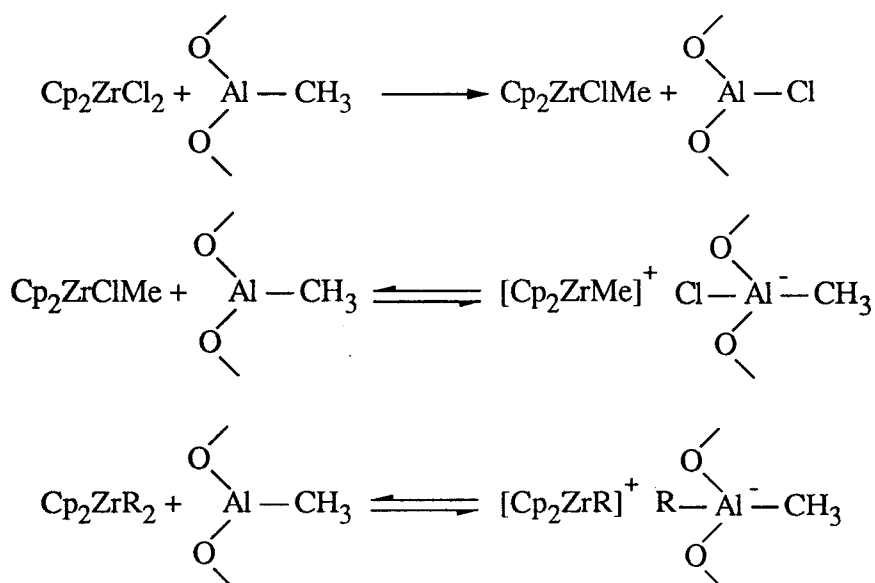
Les catalyseurs métallocéniques

Ils se présentent sous la formulation générale : Cp'₂MX₂ + cocatalyseur. Le métal fait partie du groupe IV (Ti, Zr, Hf) ou de la série des actinides. Le ligand X peut être un halogénure ou un groupement alkyle. Le cocatalyseur est en général un acide dont l'anion n'est pas coordonnant (151, 153), ou un acide de Lewis puissant (152, 154). De plus, il doit agir comme un alkylant si X est un halogène. Comme nous l'avons montré dans la partie mécanistique, l'espèce catalytique est un cation possédant une insaturation et dans lequel il y a une liaison σ M-R. Celui ci peut être obtenu à partir de complexes covalents du métal selon diverses voies données ci après :



Ces complexes sont modérément actifs en polymérisation, l'activité dépend de la basicité du contre ion (155) (B(C₆F₅)₄⁻ donne les meilleurs résultats (3c)).

Plus intéressants, sont les systèmes Cp'₂MCl₂ / MAO, découvert par Kaminsky en 1976 (156). L'abréviation MAO désigne les méthylaluminoxanes, oligomères de structures linéaire ou cyclique, formés par l'action contrôlée de l'eau (157) ou de (RBO)₃ (3b) sur le triméthylaluminium. Le rôle des méthylaluminoxanes (158a) réside dans la formation et la stabilisation de l'espèce cationique par abstraction d'un groupement X. Ils peuvent aussi agir en tant qu'agents de transfert.



Ces catalyseurs sont très actifs aussi bien envers l'éthylène que le propylène. Les inconvénients majeurs sont :

1) le rapport Al / M qui doit être très élevé. L'activité à 80 °C équivalente à 2 ou 3 Kg de PE / mmol.h.atm. avec Al / Zr = 1000, peut atteindre 50 Kg de PE / mmol.h.atm. pour un rapport de 50000. Chien et coll. expliquent ce phénomène par une désactivation bimoléculaire à faible rapport Al / Zr (158b).

2) Le titane n'est pas utilisable car il se réduit en Cp₂TiR, lequel est inactif (159). Le hafnium est moins actif que le zirconium mais donne des masses moléculaires plus élevées (160).

3) A basse température, l'activité dépend énormément du solvant de polymérisation (baisse de solubilité des MAO). Dans le n-décane, l'activité est divisée d'un facteur 10 par rapport au toluène (161).

4) Les masses moléculaires sont très faibles à haute température.

Pour pallier ces inconvénients, la société EXXON CHEMICAL développe préférentiellement ces catalyseurs dans un procédé sans solvant, à haute température pour diminuer le rapport Al / Zr et à haute pression pour augmenter les masses moléculaires, c'est à dire en procédé masse (3a).

L'action des MAO sur la silice (ou l'alumine) partiellement déshydratée (162) ou alors leur synthèse en présence de silice hydratée (163) permet de les fixer sur un support solide. Les catalyseurs formés après addition de Cp₂ZrCl₂ sont utilisables en procédé phase gaz et suspension. L'hétérogénéisation de ces catalyseurs ne change pas la chimie de ces métallocènes car la liaison avec le support se fait via les MAO (177,178).

Ces systèmes catalytiques sont très versatiles, leurs spécificités seront très différentes suivant la nature des groupements cyclopentadiényles. L'utilisation de ligands cyclopentadiényles plus basiques permet de stabiliser le cation et offre une meilleure solubilité (contrairement à Cp_2ZrCl_2 , le Cp^*ZrCl_2 donne de meilleurs résultats lorsqu'il est activé par l' $\text{Al}(\text{iBu})_3$ au lieu des MAO) (165). Par contrainte stérique, une substitution trop importante provoque une diminution de l'activité (164), qui est maximale pour une monosubstitution (Me ou Bu).

C'est pour la copolymérisation ou l'homopolymérisation des α -oléfines que la variation de la structure des cyclopentadiényles donne toute sa plénitude (tableau II).

Les modèles non stéréorigides de symétrie C_{2v} ne sont pas stéréospécifiques en polymérisation du propène. Une légère isotacticité peut cependant être obtenue à basse température, elle est contrôlée par la dernière unité incorporée dans la chaîne de polymère (173).

Globalement, les métallocènes ayant une symétrie C_2 induisent une polymérisation isotactique, tandis que ceux qui possèdent une symétrie C_s donnent des polypropylènes syndiotactiques. Le degré de tacticité varie énormément suivant la position des substituants sur les ligands cyclopentadiényle, indényle et fluorényle (171, 174). La stéréospécificité peut aussi être corrélée avec la nature de la chiralité des complexes catalytiques. Une chiralité fixe provenant du ligand donne des polypropylènes isotactiques, alors qu'une chiralité métallocénique induit une syndiospécificité par changement de la conformation des énantiomères à chaque étape d'insertion (173). L'énantiosélectivité pour les modèles syndiospécifiques est plus faible que celle des modèles isospécifiques. L'isotacticité augmente avec la stéréorigidité du pont reliant les ligands indényles (172) : $-\text{SiMe}_2- > -\text{CH}_2\text{CH}_2- > -\text{CH}_2-$. La réactivité par rapport au propène est supérieure avec les catalyseurs syndiotactiques : syndiotactique $>$ isotactique $>$ atactique.

Ewen et Coll ont aussi montré que les méthylaluminoxanes ne jouaient pas un rôle significatif dans la stéréospécificité (172).

Il est très difficile d'établir une corrélation avec la structure en ce qui concerne les activités et les transferts de chaîne (β -H, β -Me, transfert au monomère), qui sont très influencés par les effets stériques et électroniques (171, 172, 175). Les masses moléculaires sont plus élevées avec les catalyseurs syndiospécifiques (169).

Tableau II : Spécificité des catalyseurs métallocéniques ^a

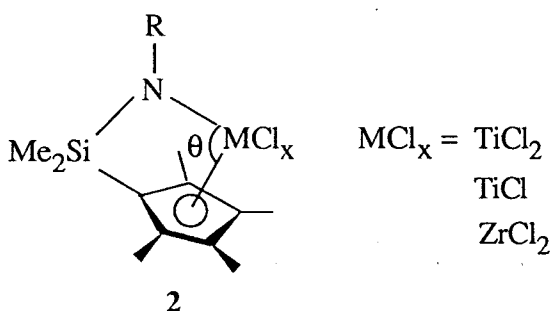
| Catalyseur | Symétrie | Chiralité | Stéréospécificité | Réf |
|------------|-----------------|-----------------------------|--|-----|
| | C _{2v} | - | PP atactique faibles masses | 166 |
| | C _{2v} | - | PP atactique Forte dimérisation | 166 |
| | C ₂ | ligand | PP isotactique activité et masses élevées | 160 |
| | C ₂ | ligand | PP isotactique | 160 |
| | C ₂ | ligand | PP à isotacticité très élevée | 170 |
| | C ₁ | ligand et métallocénique | faiblement isotactique | 170 |
| | C _s | métallocénique | PP syndiotactique | 169 |
| | C ₂ | ligand | très sélectif ne polymérise que l'éthylène | 168 |
| | C ₁ | ligand et métallocénique | PP isotactique élastomère thermoplastique | 167 |

^a Cp = C₅H₅; Cp* = C₅Me₅; Ind = indényle; Flu = fluorényle; Ind(TH) = tétrahydroindényle

Des élastomères ayant de bonnes propriétés mécaniques, nécessitent des masses moléculaires très élevées. A ce titre, Chien et Coll ont étudié l'influence des bases de Lewis sur la copolymérisation éthylène-propène catalysée par le complexe Et[ind]₂ZrCl₂ (176).

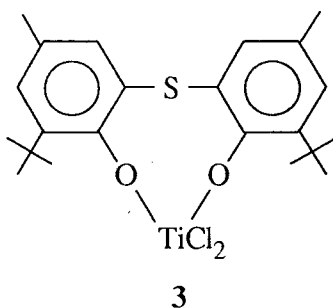
L'acétonitrile (CH₃CN / Zr = 50) permet d'augmenter le \bar{M}_w de plus de 50 % sans avoir une baisse importante de l'activité et de la teneur en propène du copolymère.

Des hautes masses moléculaires ne peuvent être obtenues que par une modification partielle ou totale de ces systèmes catalytiques. Le ligand cyclopentadiényle-silylamido (2) développé avec le scandium par Bercaw (voir § III.6.3 p 30) et appliqué sur le titane par la société DOW CHEMICAL (179), est particulièrement intéressant. Les activités catalytiques sont moyennes, mais leurs aptitudes à la copolymérisation sont excellentes. Il est probable que l'espèce catalytique ne soit pas un cation comme celle des métallocènes. En effet, un rapport Al / Ti élevé n'est pas nécessaire, l'activation par l'AlEt₃ ou par les MAO donne des résultats identiques, le titane est préféré au zirconium et surtout les complexes du titane ^{III} polymérisent aussi bien que ceux du titane ^{IV}.



L'angle θ , influencé par le groupement alkyle sur l'azote, joue un rôle important pour la copolymérisation. Un angle θ inférieur à 100° offre une bonne accessibilité aux oléfines supérieures. Le dérivé cyclopentadiényle peut être indifféremment substitué ou non. Le remplacement de l'azote par le phosphore diminue de façon dramatique les masses moléculaires et la réactivité sur les α -oléfines. Ces catalyseurs permettent de produire des copolymères éthylène-octène-1 ayant des propriétés rhéologiques très particulières.

Enfin, l'utilisation des 2,2'-thiobis(6-tertiobutyl-4-méthylphénoxy)dichlorotitane ou zirconium (3) en combinaison avec les MAO donne des polypropylènes de très hautes masses moléculaires ($\bar{M}_w > 10^6$), mais de faibles régiorégularités (180). L'atome de soufre reliant les deux groupements phénoxy est vital pour l'activité.



III. CONCLUSIONS

Depuis leur découverte en 1976 par Kaminsky, ces systèmes catalytiques sont de plus en plus étudiés tant au niveau fondamental (mécanisme) qu'appliqué (optimisation, hétérogénéisation) et n'ont cessé d'être améliorés. D'ici quelques années, nous verrons apparaître sur le marché des polymères issus de ces catalyseurs (EXXON a construit, à Baton Rouge, une unité de 15000 tonnes / an) (3e).

L'obtention de catalyseurs homogènes de structure électronique similaire (d^0 ; 14 e-) avec les lanthanides nous paraissait être une voie intéressante d'autant que la chimie organométallique descriptive des lanthanides est maintenant suffisamment bien développée et que le nombre d'applications de ces métaux en catalyse homogène augmente de façon notoire.

CHAPITRE II

**RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME
CATALYTIQUE**

Après avoir présenté les divers composés actifs en polymérisation des oléfines, nous allons exposer nos premiers résultats dans ce domaine et essayer de montrer le cheminement qui nous a conduits à mettre en oeuvre un système catalytique efficace en polymérisation de l'éthylène. Toutefois, il nous semble bon de définir au préalable les différentes conditions de polymérisation utilisées.

I. METHODE DE POLYMERISATION

Nous avons à notre disposition quatre types de tests catalytiques. Le déroulement de chacun d'eux est cité dans le protocole expérimental.

1) Le test basse pression (1 bar) et basse température (20 à 100°C) classique, permet d'obtenir une première indication sur l'activité catalytique et la cinétique de polymérisation. Cependant, les conditions étant trop douces, ce test n'est pas approprié pour les catalyseurs très peu actifs. Un test sous pression d'éthylène s'avère alors nécessaire.

2) L'utilisation d'un autoclave tolérant des pressions de 1 à 150 bar et des températures comprises entre 20 et 150°C a donc été adoptée. Ce test ne permet pas de donner une activité précise du catalyseur, mais présente l'avantage pour les catalyseurs peu actifs de pouvoir définir la température nécessaire à l'initiation de la réaction de polymérisation. L'estimation des activités catalytiques est faite par comparaison entre la rapidité de l'augmentation de température et par le temps qu'il faut pour polymériser les 15 grammes d'éthylène introduits.

3) Si un des deux tests précédents est positif, le catalyseur est alors éprouvé sous 6 bar à 160-200°C au Centre de Recherches de Mazingarbe. De cet essai, nous pouvons déduire le comportement à haute température et notamment l'activité catalytique et la cinétique (constantes de vitesses initiales de polymérisation et dans certain cas celles de désactivation).

4) Enfin, si les résultats obtenus à 160°C, 6 bar sont excellents, le catalyseur sera alors essayé dans des conditions industrielles au pilote de recherches de Mazingarbe.

II. PREMIERE APPROCHE : ETUDE DES SYSTEMES

LnX₃/COCATALYSEUR

La majorité de nos travaux ont été effectués avec le néodyme, essentiellement pour son prix relativement peu élevé par rapport aux autres lanthanides. L'utilisation de chlorure de

néodyme anhydre activé par un alkylmétallique (RLi, R₂Mg, AlR₃) n'a pas été retenue à cause de la faible activité et de l'hétérogénéité du système. L'emploi de sels de néodyme, solubles en milieu hydrocarboné, nous paraissait plus intéressant. Ils sont à la base des catalyseurs de polymérisation du butadiène⁽⁴⁾. Les produits commerciaux, fournis par la société Rhône Poulenc, ont été testés sur l'éthylène en autoclave (tableau I).

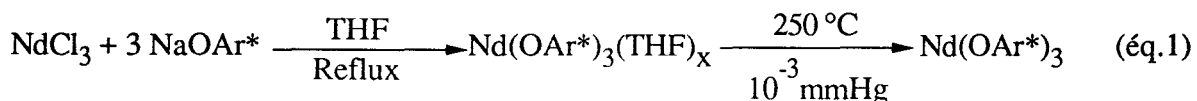
Tableau I : TENTATIVE DE POLYMERISATION PAR DES SYSTEMES LnX₃ / MR_x ^a

| NdX ₃ | Activateur MR _x | Masse de PE |
|--|--------------------------------------|-------------|
| Nd (octoate) ₃ ^b Nd (naphatéate) ₃ | - AlR ₃ | 0 |
| | - AlR ₂ Cl | 0 |
| | - MgR ₂ | 0 |
| Nd (acac) ₃ | - AlR ₃ | 0 |
| | - C ₃ H ₅ MgCl | 0 |
| | - BuMgEt | 0,5 g |

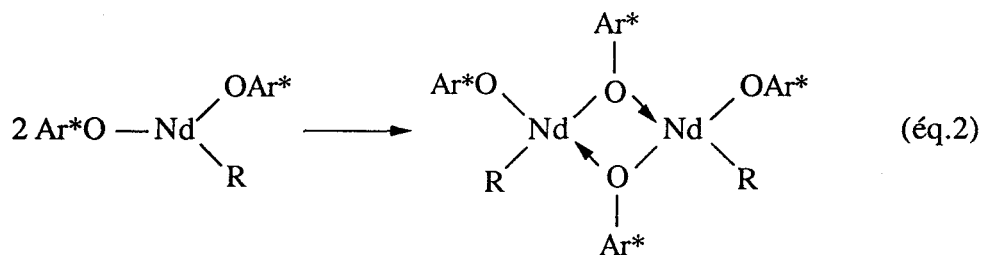
^a CONDITIONS OPERATOIRES : Solvant : Toluène; M/Nd = 4 à 20; Pression : 60 bar;

Température : de 20 à 130°C; ^b Octoate = éthyl-2hexanoate

Seul le Nd(acac)₃ activé par du butyléthylmagnésium (Mg/Nd = 4) est actif en polymérisation. L'activité très faible est estimée à 2 g/mmol.h à 110°C sous 60 bar d'éthylène. L'inactivité de ces produits peut provenir de la facilité avec laquelle ils forment tout comme les alcoolates ⁽⁹⁹⁾, des espèces polymériques. Afin de nous affranchir de cet inconvénient, nous avons décidé d'effectuer la synthèse du tris(ditertiobutyl-2,6paracrésolate) de néodyme Nd(OAr*)₃ (équation 1). Ce composé est particulièrement avantageux puisqu'il est thermiquement stable, monomérique et soluble dans les alcanes.



Malheureusement, ce composé, qu'il soit alkylé par AlEt₃, AlEt₂Cl, BuMgEt, ou par le BuLi en rapport un ou plus (20) ne polymérise pas l'éthylène quelles que soient la température (20 ou 200°C) et la pression. La monoalkylation qui résulte de la substitution d'un ligand -OAr* par un groupement alkyle beaucoup moins encombrant conduit certainement à des dimères reliés par des ponts dioxo, réduisant ainsi la réactivité de ces complexes ^(91, 92) (équation 2).

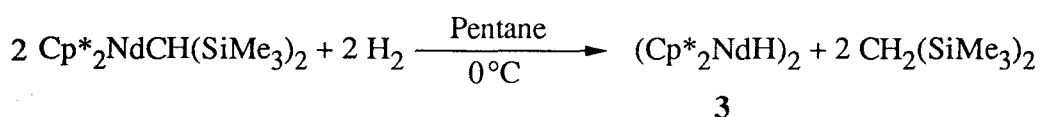
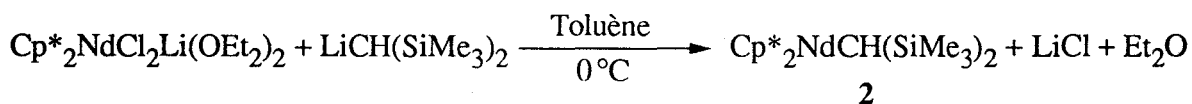
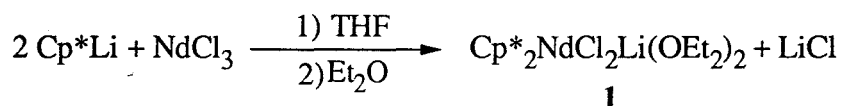


Après ces quelques essais exploratoires infructueux, nous avons choisi d'orienter notre travail vers l'étude de catalyseurs déjà connus pour être très actifs en polymérisation, notamment l'hydruire de bis (pentaméthylcyclopentadiényl) néodyme ⁽⁹³⁾.

III. LES CATALYSEURS METALLOCENIQUES

III.1. Synthèse de $(\text{Cp}^*_2\text{NdH})_2$

Cette synthèse s'effectue en trois étapes :



Les complexes chlorés (1) et silylés (2) ont été préparés et caractérisés sans ambiguïté. Par contre, le produit récupéré lors de la dernière étape, même après plusieurs tentatives, ne correspondait pas exactement à l'hydruire (3) attendu (RMN). Sa composition centésimale donne une formule brute correspondant à $\text{Cp}^*_2\text{Nd}(\text{H})_{0,62}(\text{O})_{0,66}$. La présence de traces d'eau ou d'oxygène semble avoir partiellement détruit la fonction Nd-H, le produit n'est pas actif sur l'éthylène.

Nous avons cependant à notre disposition le complexe silylés (2). Celui-ci, possédant une liaison σ Nd-C, méritait que nous étudiions sa réactivité sur l'éthylène.

III.2. Polymérisation par $Cp^*_2NdCH(SiMe_3)_2$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II :

Tableau II : POLYMERISATION DE L'ETHYLENE CATALYSEE PAR $Cp^*_2NdCH(SiMe_3)_2$ ^a

| Tests | Température (°C) | $P_{C_2H_4}$ (b) | ΔT (°C) | Activité |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1 | 20 | 60 | 0 | 0 |
| 2 ^b | 20 | 60 | 150 | 1000 ^e |
| 3 ^c | 200 | 6 | 27 | 1300 ^f |
| 4 ^{c,d} | 200 | 6 | 19 | 970 ^f |

^a CONDITIONS : Autoclave 100 ml; Toluène 50 ml; Catalyseur : 0,1 mmole; ^b Addition de H_2 (2 bar)

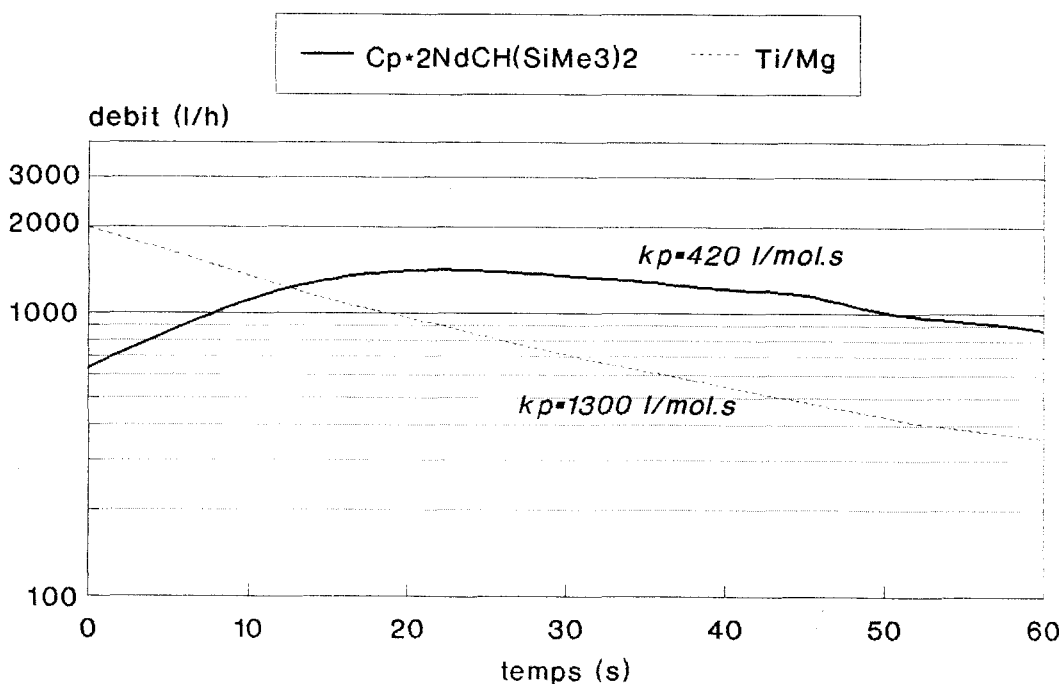
^c Autoclave 1 l; Isopar 600ml; ^d Catalyseur industriel Ti / Mg; ^e estimation en g/mmol.min.

^f Précise en g/mmol.min.mol/l de C_2H_4

Les cinétiques des essais 3 et 4 sont représentées par la courbe suivante :

courbe 1

cinétique : débit $C_2H_4 = f(t)$

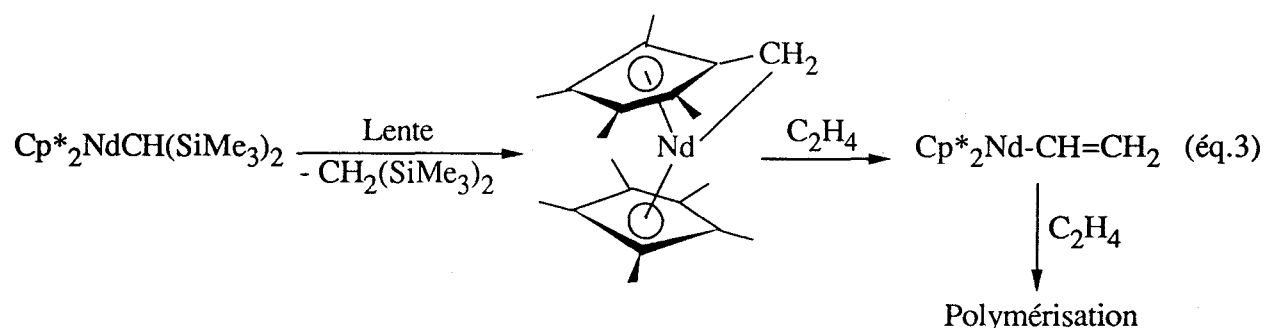


température 200°C

Comme l'avait déjà signalé Marks ⁽³⁷⁾, le complexe $\text{Cp}_2^*\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ne réagit pas sur l'éthylène dans des conditions douces. La sphère de coordination du métal est totalement occupée par le très volumineux ligand $-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. La synthèse de l'hydrure in situ par addition d'hydrogène (test 2) a induit une polymérisation très rapide. Les 15 g d'éthylène introduits dans le réacteur ont été polymérisés en 10 secondes, ce qui donne une estimation de l'activité d'environ 1000 g/mmol min.

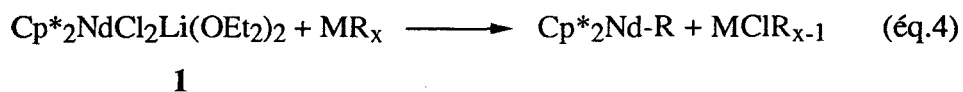
A haute température, le $\text{Cp}_2^*\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ utilisé seul est un excellent catalyseur. Les activités sont comparables à un catalyseur industriel type Ti / Mg (Test 3 et 4). En revanche la cinétique est très particulière. La faible constante initiale de polymérisation et l'augmentation du débit en fonction du temps (courbe 1) sont caractéristiques d'une étape d'initiation très lente.

Le complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ possède une interaction non liante entre le groupement méthyle de SiMe_3 et le néodyme ⁽³⁷⁾, or il a été démontré dans le cas du scandium (à -80°C) que la présence d'interaction β agostique dans l'état fondamental était responsable de la diminution du K_p ⁽¹³⁷⁾. Dans notre cas, une telle dépendance à haute température est peu probable. L'initiation par une activation des liaisons C-H des groupements C_5Me_5 est une hypothèse concevable, d'autant que les complexes équivalents au cerium et lanthane se décomposent par cette voie dès 110°C ⁽¹⁸¹⁾ (équation 3).



Nous venons de voir que le complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ est un bon précurseur pour la polymérisation de l'éthylène à haute température, ou en présence d'une faible quantité d'hydrogène dans des conditions plus douces. Néanmoins, ce complexe est très sensible, sa synthèse est très fastidieuse et le réactif $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ préparé à partir de $\text{ClCH}(\text{SiMe}_3)_2$ est très onéreux, ce qui limite les applications industrielles.

Il fallait donc trouver un moyen d'obtenir des espèces du même type mais par une voie plus facile. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser le complexe chloré **1** en tant que précurseur. Nous avons pensé que son alkylation par des composés simples et industriellement disponibles était capable de générer des espèces aussi réactives conformément à la réaction :



III.3. Alkylation du complexe $\text{Cp}_2^*\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

III.3.1. Considérations générales

Le solvant dans lequel la réaction pouvait être réalisée ne devait pas être coordinant de façon à ne pas limiter l'activité en polymérisation et devait être à même de solubiliser le précurseur **1**. Les solvants aromatiques, tel que le toluène, correspondaient parfaitement à ces deux critères de choix.

Les catalyseurs préparés in situ par simple mélange entre **1** et MR_x ont été testés en autoclave dans des conditions sévères (70 b, $20 < T < 140^\circ\text{C}$) de façon à déterminer si, oui ou non, ils étaient actifs sur l'éthylène. Les divers réactifs alkylants ont, bien entendu, été testés seuls et n'ont montré aucune réactivité vis à vis de l'éthylène.

III.3.2. Résultats

Des essais systématiques ont été effectués avec les alkyls métalliques suivants : (tableau III).

- Alkylaluminiums,
- Lithiens,
- Magnésiens,
- Organozinciques.

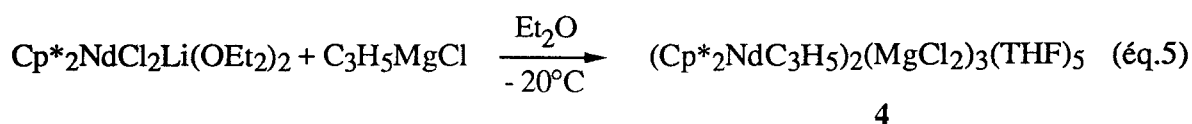
Tableau III : ETUDE DE L'ALKYLATION DE $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ SUR LA REACTIVITE EN POLYMERISATION ^a

| Tests | Agent alkylant | Rapport M / Nd | Masse de PE récupérée en g | Estimation activité ^c | Remarques ^b |
|-------|--|-----------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 1 | AlEt_3 | $\text{Al} / \text{Nd} = 6$ | | | |
| 2 | $\text{Al}(\text{iBu})_3$ | $= 2$ | | | |
| 3 | " | $= 50$ | | | |
| 4 | " | $= 10$ | 0 | - | 1 |
| 5 | MAO | $= 10$ | | | |
| 6 | LiAlH_4 | excès | | | |
| 7 | Et_2Zn | $\text{Zn} / \text{Nd} = 2$ | | | |
| 8 | BuLi | $\text{Li} / \text{Nd} = 2$ | 15 | +++ | 2 |
| 9 | PhLi | $\text{Li} / \text{Nd} = 2$ | 7 | ++ | |
| 10 | BuMgEt | $\text{Mg} / \text{Nd} = 2$ | 15 | +++ | 2 |
| 11 | BuMgEt ^d | $= 2$ | 11 | ++ | 2 |
| 12 | $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ ^d | $= 2$ | 5 | + | 3 |
| 13 | complexe allylique isolé ^e | $= 1,5$ | 6 | ++ | 2 |

^a CONDITIONS : Autoclave 100 ml; Toluène 50 ml; P de 60 à 0 bar; T ° de 20 à 140°C; ^b 1 pas de polymérisation même à 140°C; 2 : Température d'initiation = 20°C ($\Delta \theta \approx 100^\circ\text{C}$ en 15 s); 3 : température d'initiation = 100 °C; ^c - pas actif; + peu actif; ++ moyennement; +++ très; ^d THF / Nd = 13; ^e par analyse centésimale : $(\text{Cp}^*_2\text{NdC}_3\text{H}_5)_2 (\text{MgCl}_2)_3 (\text{THF})_5$

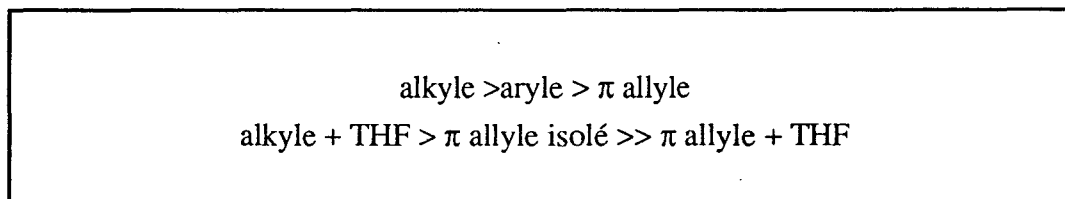
Nous pouvons constater que seulement les magnésiens (RMgX et R_2Mg) et les lithiens (RLi) donnent un catalyseur actif par réaction avec $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ **1**. L'hydrure d'aluminium lithium réagit sur le complexe au néodyme **1**. La solution bleue au départ se décolore et devient limpide, mais aucune activité n'est observée. Les alkylaluminiums quant à eux sont incapables d'activer le précurseur **1** quels que soient la température et le rapport Al/Nd (Tests 1 à 5). Les essais 11 et 12 comparent l'alkylation par $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ et par BuMgEt en présence de la même quantité de THF (conditionnement du $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$).

Le test 13 correspond à une polymérisation par un complexe issu de la réaction d'alkylation par $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ (équation 5) mais dont l'isolement par précipitation a permis d'éliminer une partie du THF.



La formule du complexe 4 a été déterminée par analyse centésimale mais n'a pas été confirmée par RX. La présence de MgCl_2 coordonné au néodyme est très courante (182).

La nature du groupement alkyle a un effet non négligeable sur les activités des catalyseurs qui se classent comme suit :



III.3.3. Discussion

En général, la thermodynamique des réactions de métathèse (réaction 6) est favorable lorsque l'électronégativité du métal M est inférieure à celle du métal M' (183).



Comme il est indiqué dans le tableau IV, les électronégativités moyennes de l'aluminium et du zinc sont supérieures à celles des lanthanides. La non réactivité des systèmes $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{AlR}_3$ peut donc s'expliquer en considérant qu'il n'y a pas alkylation (pas de formation de liaison $\sigma \text{Nd} - \text{R}$) (équation 7)

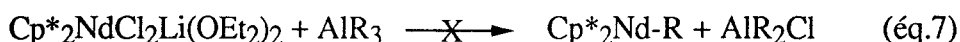


Tableau IV : ELECTRONEGATIVITE DES METAUX (184)

| Métaux | Li | Mg | Ln | Al | Zn |
|--------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| EN | 1,0 | 1,3 | 1,1 - 1,3 | 1,6 | 1,7 |

Cette hypothèse est appuyée par le fait que les dérivés alkylés de l'yttrium et du cérium sont capables de réagir sur AlMe_2Cl (74) et même sur LiCl dans certaines conditions :

IV. POLYMERISATION DE L'ETHYLENE CATALYSEE PAR LE SYSTEME $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2 / R_2Mg$

IV.1. Temps d'alkylation

La réaction entre $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ et $BuMgEt$ produit des espèces qui ne sont pas stables au cours du temps. Cette décomposition visible par une évolution de la couleur des solutions est tout de même moins rapide qu'avec les lithiens (schéma 1).

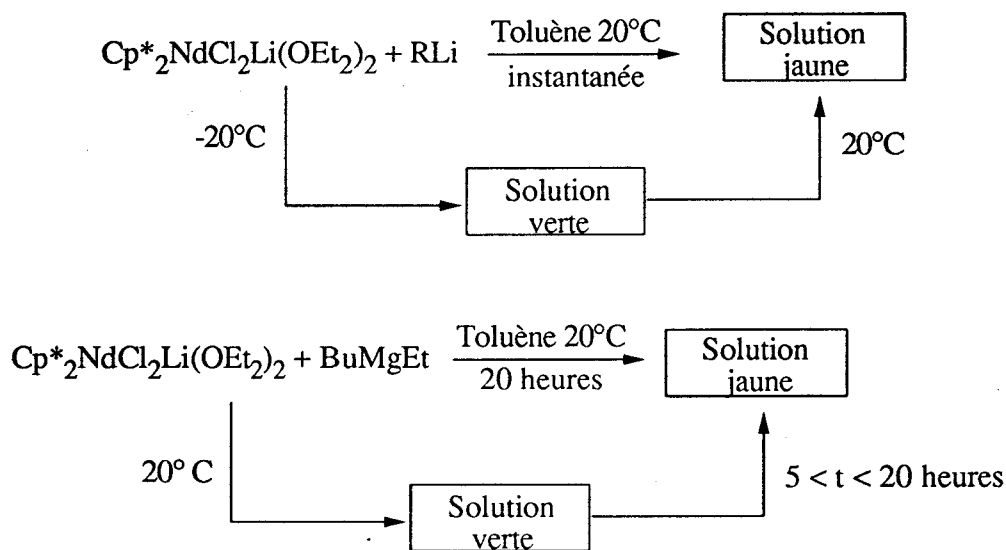


Schéma 1

Nous avons donc testé diverses solutions obtenues par addition de 10 équivalents de magnésien par néodyme, après divers temps de mélange à température ambiante. Les résultats sont consignés dans le tableau V.

Tableau V : EFFET DU TEMPS D'ALKYLATION SUR L'ACTIVITE ^a

| Tests | Temps (h) | Couleur de solution | Activité (g/mmol h atm) |
|-------|-----------|---------------------|-------------------------|
| 1 | 1 | bleue | 1240 |
| 2 | 4 | verte | 495 |
| 3 | 28 | jaune | 550 |
| 4 | 123 | jaune | 310 |

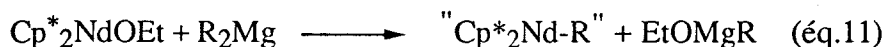
^a ALKYLATION : par $BuMgEt$ à $Mg/Nd = 2$; toluène à $20^\circ C$. POLYMERISATION : $T = 78^\circ C$,
Pression = 1 bar; isopar 500 ml; durée 15 min; $[Nd] = 0,4$ mmol/l; $Mg/Nd = 10$

On constate que les mélanges obtenus sont tous actifs en polymérisation. Après quatre heures de stockage, le temps de vieillissement du catalyseur influe peu sur l'efficacité. Il est très probable que les décompositions s'effectuent en premier lieu par une β -H élimination, fournissant ainsi des hydrures toujours capables de polymériser l'éthylène. La nature de ces produits n'a pas été étudiée, de nombreuses réactions peuvent intervenir, conduisant ainsi à des mélanges très complexes difficilement analysables par RMN. L'isolement d'une espèce par précipitation ou cristallisation a échoué.

La réalisation des tests de polymérisation ultérieurs sera donc conduite avec un temps d'alkylation constant de une heure.

IV.2. Effet du rapport Mg/Nd

Au laboratoire, l'emploi de réactifs et de solvants très purs ne pose pas trop de difficultés, mais au niveau industriel ceci est plus problématique. La protection des espèces catalytiques vis à vis des impuretés (en général O_2 et H_2O) se fait alors par utilisation d'un excès de cocatalyseur. D'autre part, Evans et Coll ⁽⁴¹⁾ ont montré que les hydrures de lanthanocènes étaient capables de réagir avec les éthers (éq.10). La présence d'éther éthylique dans le précurseur $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2$ peut ainsi provoquer la destruction du catalyseur. Un excès de $BuMgEt$ pourrait éventuellement le réactiver (éq 11).



IV.2.1. Résultats

La polymérisation à rapport Mg/Nd variable montre la grande influence de celui-ci tant au niveau de l'activité (Tableau VI) qu'au niveau de la cinétique (courbes 2 et 3).

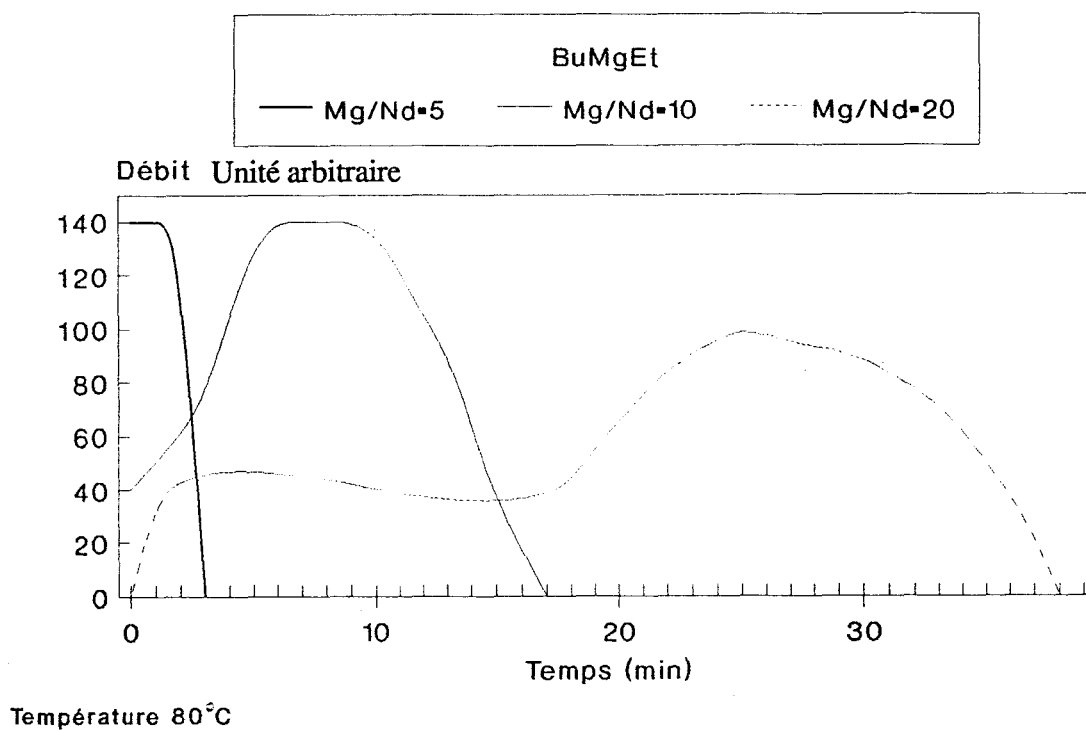
Tableau VI : INFLUENCE DU RAPPORT Mg / Nd SUR L'ACTIVITE ^a

| Tests | Mg / Nd | durée de Polymé- risation (min) | temps de début de précipitation du PE (min) | Activité (g/mmol h.atm) |
|-------|-----------------|------------------------------------|--|-------------------------|
| 1 | 2,5 | 1 | instantanée | 660 |
| 2 | 5 | 3 | 2 | 970 |
| 3 | 10 | 15 | 10 | 1240 |
| 4 | 20 | 30 | 15 | 230 |
| 5 | 10 ^b | 3 | instantanée | 200 |
| 6 | 20 ^b | 25 | 9 | 410 |

^a ALKYLATION : BuMgEt; ^b BOMAG A; Mg/Nd = 2; Toluène 20°C; POLYMERISATION : T = 78°C;
P = 1 bar; isopar 500 ml; [Nd] = 0,4 mmol/l.

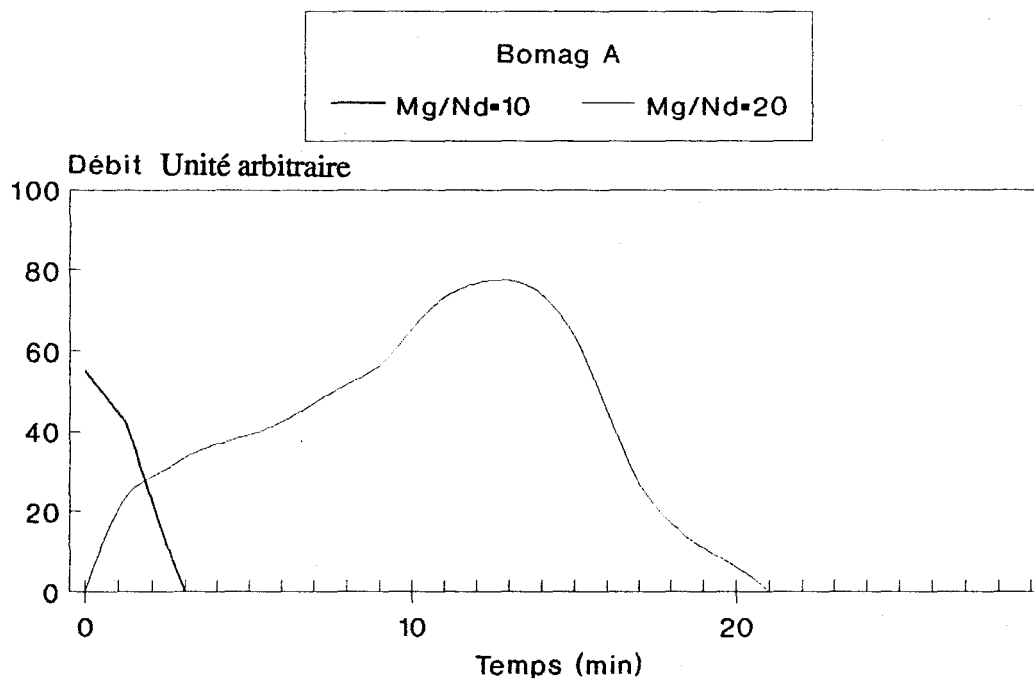
Courbe 2

Influence du rapport Mg/Nd



Courbe 3

Influence du rapport Mg/Nd



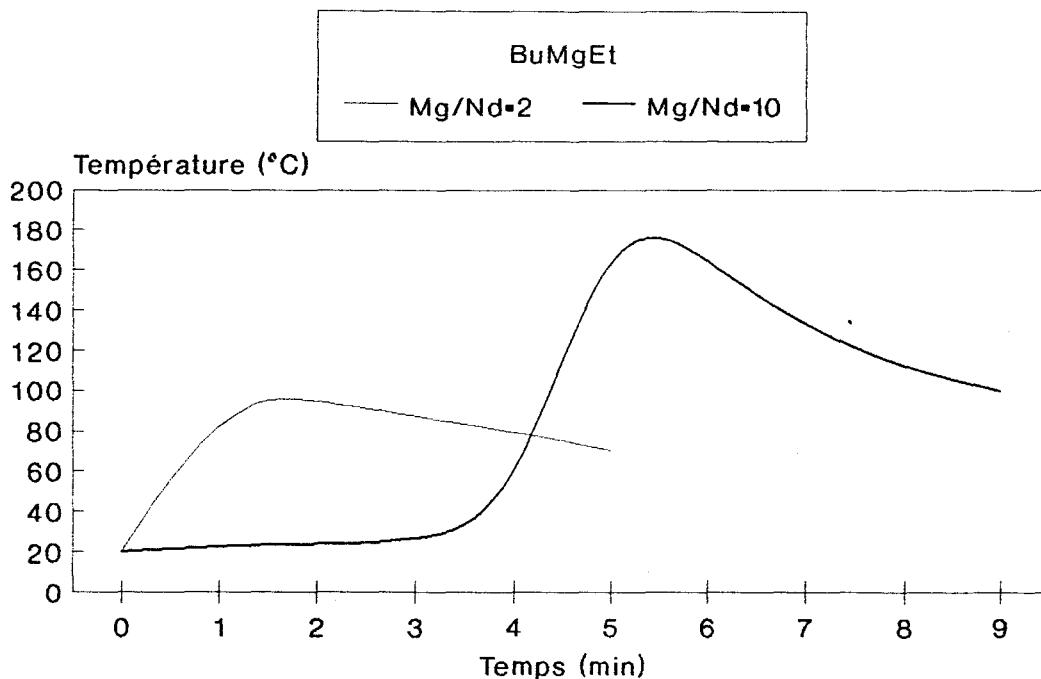
Température 80°C

Les activités globales ne peuvent réellement être comparées (durées de polymérisation très différentes), toutefois le BOMAG A, dialkylmagnésium correspondant globalement à la formule $(C_4H_9)_{1,5} Mg (C_8H_{17})_{0,5}$ (mélange de dibutylmagnésium et de butyloctylmagnésium) génère un catalyseur sensiblement moins actif que le BuMgEt.

Plusieurs points sont remarquables : une augmentation du rapport Mg/Nd provoque une élévation de la durée de polymérisation et surtout une précipitation plus tardive du polymère. Le milieu réactionnel est parfaitement homogène avant la précipitation. En suivant la cinétique le débit d'éthylène augmente en fin de test pour les rapports Mg/Nd = 20. En fait ceci pourrait être dû à une augmentation de la température (5 à 10°C) très difficile à maintenir constante malgré l'utilisation d'un ballon à double enveloppe et d'une circulation d'eau efficace.

Les activités initiales sont indéniablement très dépendantes du rapport Mg/Nd. Plus celui-ci est élevé, moins le catalyseur est actif. Un tel phénomène a aussi été constaté lors d'un test à l'autoclave pour lequel un temps d'induction de quatre minutes est nécessaire pour la polymérisation, signalée par l'élévation brutale de la température (courbe 4).

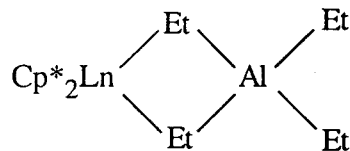
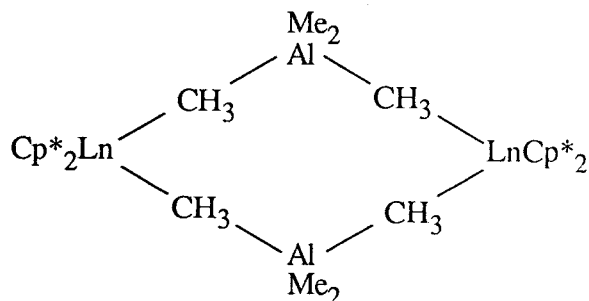
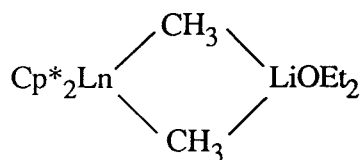
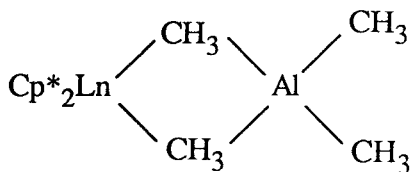
Température en fonction du temps



Polymérisation en autoclave P=60 bar

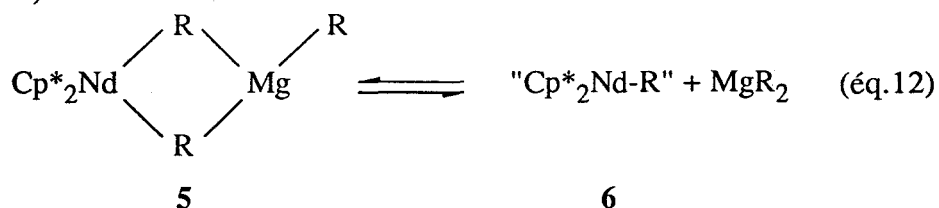
IV.2.2. Les complexes néodyme magnésium

Dans la chimie des lanthanides, la forte déficience électronique des complexes métallocéniques incite ceux-ci à former des adduits avec des molécules très variées (73, 74, 70) et en particulier avec les alkylaluminiums et les alkylolithiums (76) :



La formation de dimères contenant des liaisons à trois centres deux électrons est bien établie pour les composés organométalliques du lithium, béryllium, aluminium et magnésium. Il

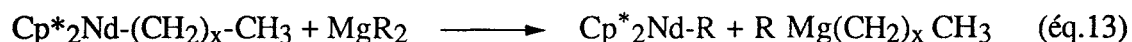
n'est donc pas impossible qu'en présence d'un excès de BuMgEt, un tel complexe se soit formé (équation 12).



Pour des raisons de contraintes stériques et d'occupation de site de coordination, il serait nécessaire que le BuMgEt se décomplexe pour qu'il puisse y avoir insertion de l'éthylène dans la liaison Nd-R. Une augmentation de la concentration en BuMgEt entraînerait un déplacement de cet équilibre (éq 12) vers la formation du complexe Mg-Nd (5) et donc une consommation d'éthylène moindre. Cela pourrait expliquer la faible activité initiale à haut rapport Mg / Nd.

IV.2.3. Réaction de transfert aux alkylmagnésiums

Afin de justifier la très nette augmentation du temps de précipitation du polymère à rapport Mg / Nd élevé, nous supposons que des réactions de transfert de chaînes ont lieu comme dans le cas des systèmes catalytiques Ti / Al où elles sont fréquentes : (158, 138).



Ces réactions limitent les masses moléculaires élevées et donc retardent la précipitation du polymère. Les analyses GPC des échantillons des polymères correspondant aux rapports Mg / Nd égaux à 2,5 et 20 (Tableau VII) sont en accord avec cette explication. Les masses sont plus faibles pour un rapport Mg / Nd égal à 20. Les valeurs des pourcentages de masses moléculaires en poids inférieures à 5000 sont reportées dans la dernière colonne et confirment les hypothèses précédentes

Tableau VII : MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN FONCTION DU RAPPORT Mg / Nd ^a

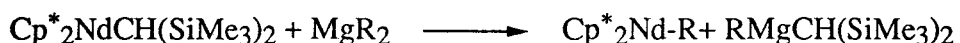
| Test | Mg/Nd | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $\bar{M}_w < 5000$ % |
|------|-------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 | 2,5 | 2880 | 7220 | 2,5 | 52 |
| 4 | 20 | 1800 | 2920 | 1,6 | 88 |

^a Polymérisation à 80°C, 1 bar.

D'autre part, avec le BOMAG A les transferts semblent moins efficaces. L'accessibilité au centre catalytique dépend de l'encombrement des groupements hydrocarbonés liés au magnésium.

Pour confirmer ces réactions de transfert de chaînes, nous avons effectué une étude RMN ^1H entre un alkylnéodymocène stable et bien caractérisé $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ et le BuMgEt . Le mélange de ces deux composés donne après quelques heures une solution bleue alors qu'elle était verte initialement.

Le spectre de la solution verte correspond à la superposition des spectres du BuMgEt et du $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$. Les protons de BuMgEt sont localisés entre 0 et 2 ppm alors que ceux du groupement $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ sont fortement déplacés à cause du paramagnétisme du néodyme (+ 60 ppm 1 H et - 16 ppm 18 H). Après quatre heures de réaction, le spectre de la solution bleue est nettement plus compliqué. Une vingtaine de signaux se sont formés entre - 4 et - 65 ppm; par contre, les signaux des protons à + 60 et - 16 ppm ont totalement disparu et un signal à - 0,3 ppm (~ 18 H) est apparu. Cette différence dans le déplacement chimique des protons du groupement $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ montre qu'il a été transféré du néodyme sur le magnésium, mais la nature de l'alkylnéodymocène ainsi formé n'a pas pu être déterminée.



L'échange d'alkyle entre le néodyme et le magnésium est donc possible mais la réaction n'est pas très rapide à 20°C.

IV. 3. Conclusion

Le comportement du système catalytique en fonction du rapport Mg/Nd est important pour une application industrielle. Il faut pouvoir protéger l'espèce catalytique contre les impuretés sans toutefois limiter les masses moléculaires et surtout l'activité. Une utilisation dans un procédé suspension nécessite des temps de vie très longs (supérieurs à une heure), ce qui pour notre système catalytique correspondrait à des rapports Mg / Nd assez élevés et donc à de faibles activités.

Dans l'optique d'une utilisation en procédé solution ou masse, nous avons étudié le comportement du catalyseur à plus haute température.

V. TESTS A HAUTE TEMPERATURE ET BASSE PRESSION

V.1. Comportement du catalyseur

V.1.1 Sa stabilité

Le réacteur de 1l utilisé est alimenté en continu par de l'éthylène sous une pression constante de 6 bar et le débit d'éthylène consommé est suivi en fonction du temps pendant 1 minute.

Lors des premiers essais, aussi bien à 160°C qu'à 200°C, les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles. Les catalyseurs présentaient des cinétiques de désactivation d'ordre 1 très rapide. Ce phénomène était en réalité dû à des résidus de chlorodiéthylaluminium utilisé pour la passivation des autoclaves. Une passivation à l' AlEt_2Cl suivie d'un rinçage provoque une diminution de la constante de désactivation K_d . La substitution de l' AlEt_2Cl par le BuMgEt donne une franche amélioration : courbe 5 et tableau VIII.

Courbe 5
Cinétique de désactivation en fonction
du mode de passivation

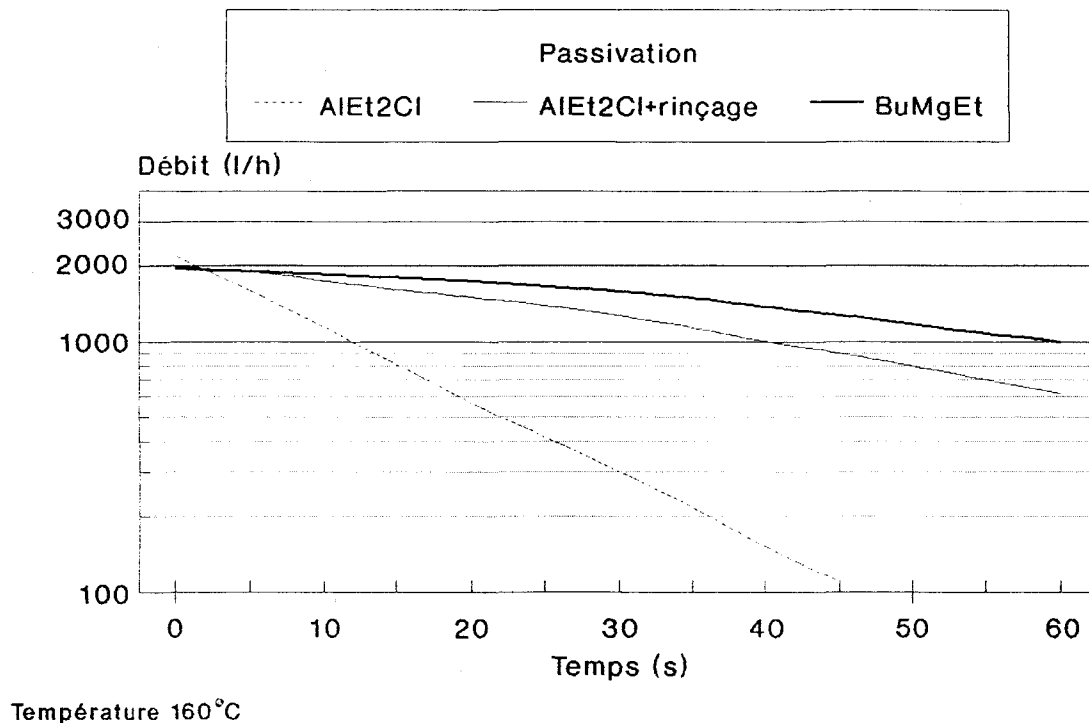


Tableau VIII : CONSTANTES DE DESACTIVATION D'ORDRE 1 EN FONCTION DU MODE DE PASSIVATION ^a

| Alkyl de passivation | Kd ₁ en s ⁻¹ |
|--------------------------------|------------------------------------|
| AlEt ₂ Cl | 6,7 10 ⁻² |
| AlEt ₂ Cl + rinçage | 1,7 10 ⁻² ^b |
| BuMgEt | 0,7 10 ⁻² ^b |

^a Catalyseur Cp*₂NdCl₂Li(OEt₂)₂ + BuMgEt; Mg/Nd = 3

Polymérisation à 160°C; Isopar 600 ml; injection de 0,1 mmole de catalyseur

^b Calculé par la tangente à 20 s

V.1.2. Rendements et constantes de polymérisation

Les essais à haute température sont réunis dans le tableau IX.

Tableau IX : COMPORTEMENT A HAUTE TEMPERATURE DES CATALYSEURS A BASE DE NEODYME ^a

| Test | Catalyseur | Rendement ^b | Kp ^c |
|------|---|------------------------|-----------------|
| 1 | Cp* ₂ NdCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ | 1480 | 1100 |
| 2 | + BuMgEt | 1630 | 1120 |
| 3 | Mg / Nd = 3 | 1550 | 1000 |
| 4 | Mg / Nd = 50 | 920 | 700 |
| 5 | Ti / V | 1300 | 1900 |
| 6 | Cp* ₂ NdCH(SiMe ₃) ₂ | 1160 | 620 |
| 7 | Cp* ₂ NdCH(SiMe ₃) ₂ + BuMgEt Mg / Nd = 3 | 1870 | 1880 |

^a Polymérisation à 160°C; injection 0,1 mmole; isopar 600 ml; Passivation au BuMgEt

^b en g / mmol.min. et mol / l de C₂H₄; ^c en l / mol.s.

Les résultats sont excellents et reproductibles (Test 1, 2 et 3). L'erreur maximale est de

10%. Les rendements sont supérieurs à ceux des catalyseurs industriels Titane-Vanadium (Test 5). Les espèces catalytiques sont très stables à haute température, caractéristique essentielle avec la solubilité, liée à l'utilisation du ligand pentaméthylcyclopentadiényle.

Nous confirmons, d'autre part, les résultats obtenus à 80°C, 1 bar. Le Kp diminue avec un rapport Mg / Nd élevé (Test 4) quoique ce phénomène soit moins marqué à 160°C. L'échange des groupements alkyles entre le Cp*₂NdCH(SiMe₃)₂ et le BuMgEt restitue la valeur de la constante initiale de polymérisation (Tests 6 et 7).

V.2. Caractéristiques des polymères

La température a une influence très importante sur les masses moléculaires moyennes (Tableau X). Celles-ci sont très basses à 160°C, les produits obtenus sont des oligomères.

Tableau X : MASSES MOLECULAIRES MOYENNES DES POLYMERES ^a

| T°C | \bar{M}_w | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $\bar{M}_w < 5000$ % |
|-----|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 60 | 425000 | 62500 | 6,8 | 1,2 |
| 160 | 1600 | 1100 | 1,5 | 95-100 |

^a Polymérisation sous 6 bars

L'analyse infrarouge a permis de mettre en évidence l'absence de branchements. Les oligomères sont extrêmement linéaires. Ils possèdent des terminaisons vinylique et méthyle.

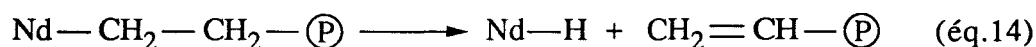
V.2.1. Analyse RMN ¹H

La RMN ¹H à 90°C dans le toluène d⁸ confirme l'absence de doubles liaisons internes -CH=CH- et vinylidène CH₂=C< :

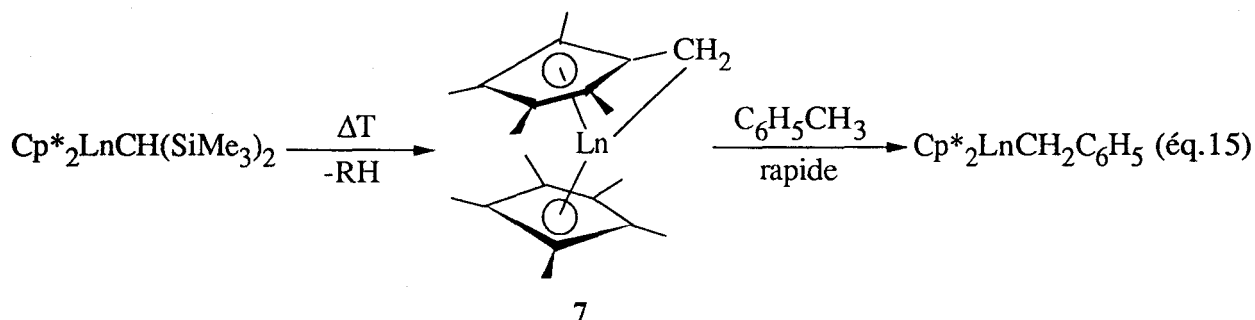
$$\% (\alpha \text{ oléfine}) = \frac{2 \times \text{nb de C=C}}{\text{nb de CH}_3 + \text{nb de C=C}}$$

Dans notre cas 90 % des oligomères sont des α -oléfines. Les 10 % restants sont des chaînes saturées $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-CH}_3$ qui proviendraient de réactions de terminaison avec des impuretés.

Les oligomères sont en grande partie des α -oléfines linéaires contenant en moyenne une centaine d'atomes de carbone. L'extrémité vinylique est exclusivement générée par la réaction de β -H élimination (équation 14).



Etant donné les très faibles masses, nous avons recherché s'il existait un autre processus de transfert se superposant à la β -H élimination. Un intermédiaire "tuck-in" **7** résultant de l'activation C-H intramoléculaire du ligand C_5Me_5 avait été proposé par Watson⁽¹³⁶⁾. D'autre part, Teuben et Coll⁽¹⁸¹⁾ ont montré que la thermolyse (120°C) des complexes $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ dans le toluène produisait les dérivés benzyliques via la formation de **7** (équation 15).



La première étape est très lente ($t_{1/2} = 6 \text{ h}$ à 110°C). Des réactions de transfert par ce mécanisme (schéma 2) sont cinétiquement peu probables, mais n'oublions pas que nos polymérisations se font à des températures beaucoup plus élevées ($160\text{-}200^\circ\text{C}$).

Afin de vérifier la compétitivité de ce mécanisme de transfert, nous avons réalisé une polymérisation par $\text{Cp}_2^*\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ dans le toluène à 170°C sous 6 bar. La pression partielle du toluène à cette température est égale à 4,4 bar. PC_2H_4 vaut donc 1,6 bar. La consommation d'éthylène était constante à 140 l/h et la polymérisation a été stoppée au bout de quatre minutes par injection de 10 ml d' AlEt_2Cl (1M). Le réacteur a été refroidi à 40°C puis vidangé.

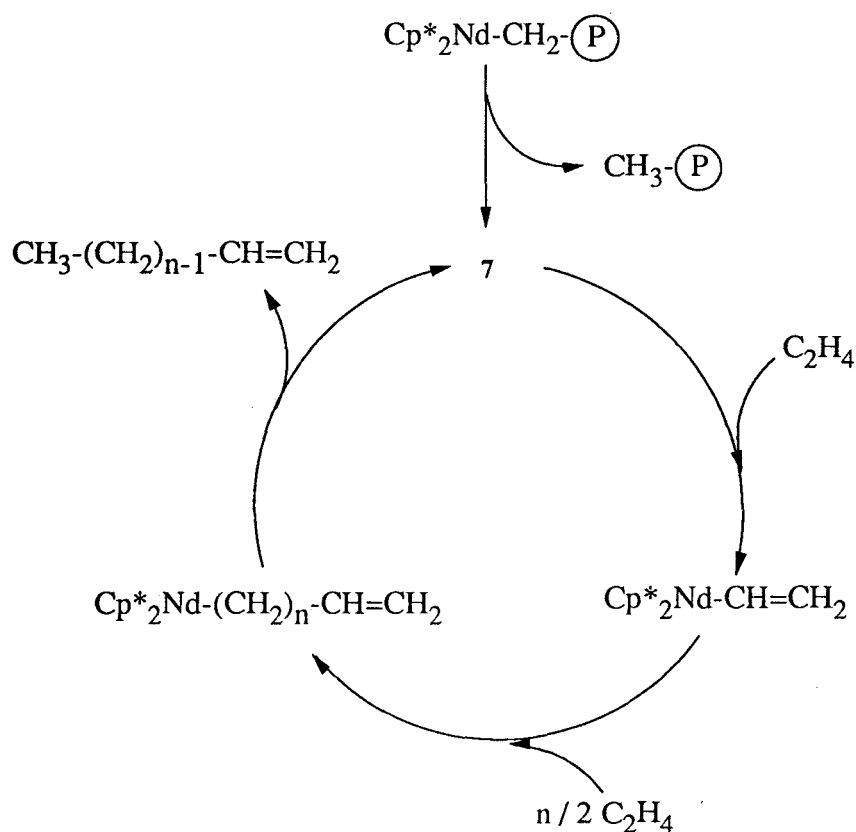
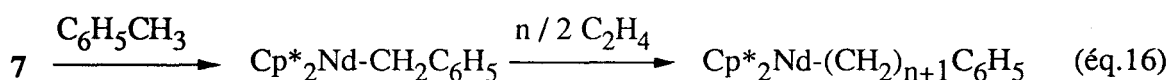


Schéma 2

Les transferts de chaînes par ce mécanisme auraient dû donner une certaine proportion de polymères ayant une fonction phényle en bout de chaîne (réaction 16) :



L'analyse par RMN ^1H a signalé la présence de 18,5 motifs vinyliques et 0,043 motifs phényles (limite de détection) pour 1000 carbones. L'existence de ce mécanisme est possible mais il n'est pas compétitif avec la β -H élimination à 170°C.

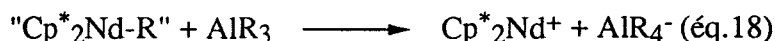
VI. COMPATIBILITE AVEC LES TRIALKYLALUMINIUMS

L'effet poison de l' AlEt_2Cl vis à vis de nos catalyseurs n'est pas surprenant compte tenu de la réaction 17, mais qu'en est-il avec les trialkylaluminiums ?



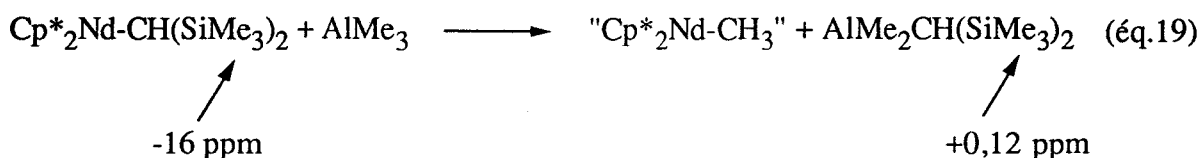
Lorsque nous ajoutons du triéthylaluminium en rapport Al/Nd = 10 au système catalytique usuel $(Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2)_2 + 3 BuMgEt$, l'activité en polymérisation devient complètement nulle aussi bien à 160, qu'à 80 ou 30°C.

L'explication la plus plausible réside dans la possibilité de génération d'espèces cationiques (187) ne possédant plus de liaisons σ Nd-C (équation 18).



Teuben et Coll. (76) avaient signalé que pour des complexes $Cp_2^*YR_2AlR_2$, cette réaction avait lieu à une température supérieure à 75°C. L'activité en polymérisation était rétablie lorsque celle-ci redevenait inférieure à 75°C.

De la même façon qu'avec les alkylmagnésiums, nous avons effectué un spectre RMN 1H d'une solution (benzène d^6) contenant au départ le complexe $Cp^*_2NdCH(SiMe_3)_2$ et du triméthylaluminium en excès. La réaction entre les deux composés est rapide, la solution vire au bleu dès l'ajout de l' $AlMe_3$. Comme dans le cas du $BuMgEt$, nous pouvons en déduire que le radical $-CH(SiMe_3)_2$ a été transféré sur l'aluminium suivant la réaction :



Cependant, le spectre présente quelques particularités : Les groupements C_5Me_5 sortent sous forme de deux signaux distincts à 8,8 et 10,28 ppm en rapport 30 / 70. Les groupements méthyles donnent trois pics à -4,5; -14,5 et -41 ppm avec des largeurs à mi-hauteur très élevées (110 à 280 Hz) ce qui est caractéristique de l'existence de deux complexes en équilibre rapide (70). Le déblindage des ligands C_5Me_5 pourrait correspondre à une espèce à caractère cationique. L'équation la plus rationnelle que l'on peut écrire (éq.20) fait apparaître le complexe (8) (76) dont la structure ne correspond malheureusement pas avec les intégrations.



D'autre part, nous avons remarqué que le complexe issu de l'ajout de triméthylaluminium en léger excès à la solution de $Cp^*_2NdCH(SiMe_3)_2$ cristallise très facilement. La faible solubilité dans le benzène est aussi en faveur d'un complexe à caractère plus ionique mais l'étude RMN à elle seule ne permet pas d'être affirmatif. Une analyse

centésimale et la détermination de la structure de ce complexe devrait permettre de résoudre ce problème.

Quoiqu'il en soit, cette incompatibilité avec les trialkylaluminiums est très gênante, et comme nous le verrons par la suite, restreindra l'utilisation de ce système catalytique en combinaison avec des catalyseurs à base de titane.

VII. GENERALISATION AUX AUTRES LANTHANIDES

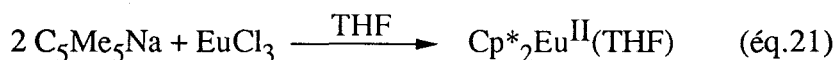
La majorité des brevets (188,189,190) déposés dans ce domaine, revendique l'utilisation de tous les lanthanides. Parmi la série (Tableau XI), certains métaux possèdent néanmoins quelques particularités. Le prométhium (Pm) est radioactif, l'euporium (Eu), l'ytterbium (Yb) et le samarium (Sm) quant à eux ont la faculté de pouvoir se réduire. L'euporium se réduit si aisément (Tableau XI) qu'il est impossible d'obtenir les complexes $Cp_2^*EuCl_2Li(OEt_2)_2$ (51) (équation 21).

Tableau X : SERIE DES LANTHANIDES

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

Tableau XI : POTENTIEL DE REDUCTION DE QUELQUES LANTHANIDES

| | | | | |
|-----------|----------|--------|--------|----------|
| Ln | Nd (192) | Sm (6) | Yb (6) | Eu (191) |
| E^0 (V) | -2,62 | -1,5 | -1,1 | -0,35 |



Il était donc nécessaire d'essayer ne serait-ce que le samarium et l'ytterbium. Les complexes $Cp_2^*SmCl_2Li(OEt_2)_2$ et $Cp_2^*YbCl_2Li(OEt_2)_2$ activés par du BuMgEt ($Mg/Nd = 10$), catalysent bien la polymérisation de l'éthylène sous 1 bar à 80°C. L'activité de l'ytterbium (200 g/mmol h atm) est tout de même plus faible que pour le néodyme (1200 g/mmol.h.atm.) dans les mêmes conditions. La réactivité décroît lorsque le rayon ionique diminue.



Un classement similaire avait été obtenu par Marks (37) pour les hydrures de lanthanocènes.

En contre-partie, à haute température une différence plus nette a été observée pour l'ytterbium. Celui-ci ne polymérise plus l'éthylène à 160°C (tests doublés et intercalés entre deux témoins au Nd), tandis que le samarium donne une activité identique au néodyme (1570 g/mmol min mol⁻¹ C₂H₄). Une étude en fonction de la température (Tableau XII) a été effectuée pour l'ytterbium. La diminution du rendement est due à un phénomène de désactivation lié à la température, dont l'origine est certainement une réduction Yb^{III} ---> Yb^{II} (193,194).

Tableau XII : POLYMERISATION A DIFFERENTES TEMPERATURES
SUR LE CATALYSEUR Cp*₂YbCl₂Li(OEt₂)₂^a

| T°C | 120 | 140 | 160 |
|------------------------------|------------------|------------------|-----|
| Rdt ^c | 190 ^b | 120 ^b | 0 |
| Kp ^d | 150 ^b | 160 ^b | 0 |
| Δθ (°C) | 5 | 3 | 0 |
| Kd ₂ ^d | (0) stable | ≈ 222 | 0 |

^a Catalyseur : Cp*₂YbCl₂Li(OEt₂)₂ + 3 BuMgEt (toluène 1h, 20°C)

^b Valeurs estimées; ([C₂H₄] extrapolée : 0,211 à 140°C et 0,225 à 120°C)

^c en g/mmol min.et mol/l de C₂H₄; ^d en l.mol⁻¹ s⁻¹

En conclusion, mis à part l'euporium et l'ytterbium, tous les autres complexes Cp*₂LnCl₂Li(OEt₂)₂ en combinaison avec un dialkylmagnésium sont utilisables en polymérisation haute température, tout au moins au laboratoire. La question qui se posait était de savoir si de tels catalyseurs pouvaient être utilisés dans des conditions industrielles. Les pilotes situés à Mazingarbe fonctionnent suivant le procédé Masse (haute température, haute pression). Les résultats obtenus jusqu'à présent étant suffisamment prometteurs nous avons décidé de tester nos catalyseurs au monozone (pilote de première évaluation).

VIII. ESSAIS AU PILOTE MONOZONE

VIII. 1. Choix des conditions

Le premier passage d'un nouveau catalyseur au stade pilote nécessite quelques précautions. Il faut éviter de se placer dans des conditions de démixion (séparation de phase entre le polymère et les gaz). Un indice de fluidité trop faible augmente considérablement la

puissance d'agitation et peut occasionner une obturation de la trémie d'extrusion. Le comportement du catalyseur étant inconnu, un essai exploratoire est indispensable pour définir les conditions de marche.

Au niveau laboratoire le système catalytique possédait des rendements supérieurs aux catalyseurs Ti / Mg. La concentration choisie était voisine de celle des catalyseurs Ti / Mg c'est à dire 2 mmol/l. A 160°C, 6 bar, les masses moléculaires étant très faibles, l'essai pilote a été effectué sans hydrogène. Initialement, une haute température a été fixée puis elle a été progressivement abaissée suivant l'indice de fluidité. Pour être certain d'obtenir une bonne solubilisation du polyéthylène, une pression assez élevée (1200 bar) a été utilisée avec 10 % de propane dans l'éthylène.

VIII.2 Résultat de l'essai exploratoire

Le démarrage du pilote s'est fait avec un catalyseur Ti / Mg, puis lorsque les conditions ont été stabilisées, celui-ci a été substitué par le système $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2 + 3 BuMgEt$ (tableau XIII).

Tableau XIII : ESSAIS EXPLORATOIRES AU PILOTE MONOZONE
POLYMERISATION DE L'ETHYLENE ^a

| Catalyseur | Température (° C) | Rendement kg/mmol | I F | densité |
|------------|-----------------------|-------------------|------|---------|
| Ti / Mg | 240 | 6,8 | 0,2 | - |
| Nd | 220 ± 20 ^b | 14 | 90 | 0,97 |
| Nd | 170 | 10 | 1,35 | 0,96 |

^a pression : 1200 bar; débits de gaz ≈ 37 kg/h; ^b très instable

La très grande réactivité du catalyseur au néodyme a provoqué des conditions de marche (température et débits de gaz) très instables ce qui nous a obligé à diminuer considérablement sa concentration (jusqu'à 0,25 mmol/l). La polymérisation est restée stable à 170°C. Les rendements sont estimés à 14 et 10 kg/mmol. L'indice de fluidité dépend énormément de la température : assez élevé vers 220°C, il devient acceptable aux environs de 170°C qui sont des conditions proches de la démixion dans le domaine de pression utilisée.

Remarque : Dans de bonnes conditions la quantité de catalyseur utilisée pour une

journée est peu élevée (3 à 4 mmoles), mais si l'installation n'est pas parfaite (rendement faible avec un témoin Ti / Mg) la consommation augmente très vite (> 1 mmol/h).

Au cours de cet essai, nous avons aussi constaté par analyse chromatographique des gaz, que ce catalyseur ne formait pas de butène -1 par dimérisation.

VIII. 3 Essais dans des conditions stables

Afin d'obtenir des valeurs de rendement et de conversion plus précises, nous avons reconduit les tests à 230° et 200°C. Connaissant à basse pression l'influence du rapport Mg / Nd sur les activités et sur la qualité du polymère, il était nécessaire de les reprendre au stade pilote.

Tableau XIV : POLYMERISATION DE L'ETHYLENE A TEMPERATURE
ET A RAPPORT Mg / Nd VARIABLE ^a

| Test | Température (°C) | Mg / Nd | Débit de gaz (kg/h) | Rdt (kg/mmol) | Conversion % | Indice de Fluidité | Densité |
|----------------|------------------|---------|---------------------|---------------|--------------|--------------------|---------|
| 1 ^b | 230 | 3 | 37 | 9,8 | 7,7 | _f | - |
| 2 ^b | 200 | 3 | 44 | 13,3 | 5,7 | 40 | - |
| 3 ^c | 200 | 1 | 34 | 0 | 0 | - | - |
| 4 ^d | 200 | 4 | 34 | 15,9 | 7,4 | 12,7 | 0,9630 |
| 5 | 200 | 0,75 | 39 | 6,9 | 10,2 | 20 | 0,9639 |
| 6 | 200 | 1,5 | 39 | 7,7 | 8,1 | 17 | 0,9603 |
| 7 | 200 | 5,2 | 37 | 18,3 | 11,2 | 16,6 | 0,9631 |
| 8 | 200 | 8 | 41 | 22,4 | 6,9 | 16,6 | 0,9622 |

^a Pression = 1200 bar; Catalyseur : Cp*₂NdCl₂Li(OEt)₂; Cocatalyseur BuMgEt; ^b propane = 10 %

^c complexe π allylique isolé; ^d complexe π allylique isolé + 3 éq. de BuMgEt; ^e Total; ^f non mesurable

Les rendements sont excellents mais les conversions sont très moyennes. La température a une très grande influence sur les indices de fluidité qui sont assez élevés même à 200°C (tests 1 et 2). Pour les diminuer, il faudrait abaisser la température de polymérisation mais cela conduirait à une conversion encore plus faible.

On peut aussi remarquer que l'indice de fluidité est plus élevé en présence de 10 % de propane. Celui-ci ne pouvant pas agir comme agent de transfert, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, contrairement à la β-H élimination, la vitesse d'insertion dépend de la concentration en éthylène. En présence de propane, la concentration en éthylène est plus faible

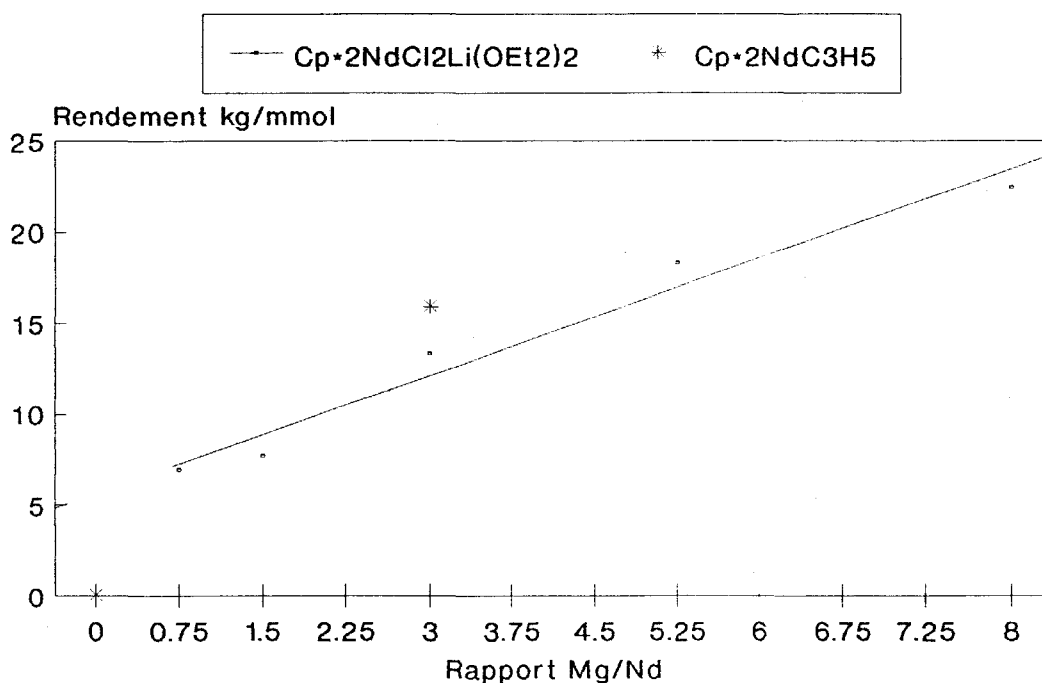
et donc le rapport (vitesse de β -H élimination / vitesse d'insertion) augmente ce qui implique un taux de transfert plus important et donc un IF plus grand.

Le complexe π allylique isolé $[\text{Cp}^*_2\text{NdC}_3\text{H}_5)_2(\text{MgCl}_2)_3(\text{THF})_5]$ actif au laboratoire sans l'aide de cocatalyseur ne l'est pas dans des conditions industrielles. Néanmoins l'ajout de BuMgEt redonne des activités comparables à celles du système classique (Test 2,3,4).

D'autre part, nous pouvons remarquer que le rendement augmente constamment avec le rapport Mg/Nd (courbe 6) et que celui-ci n'a pas d'effet significatif ni sur la densité ni sur l'indice de fluidité du polymère.

Ceci montre l'importance du cocatalyseur dont le rôle principal, hormis la création de sites actifs par alkylation, est la protection de l'espèce catalytique contre les impuretés.

Courbe 6
Rendement en fonction du rapport Mg/Nd
Tests au pilote monozone



Pression=1200 bar, température=200°C

VIII. 4. Caractéristiques des polymères

Les masses moléculaires moyennes sont indiquées dans le Tableau XV.

Tableau XV : MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ^a

| T (°C) | \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $\bar{M}_w < 5000$ % |
|------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| 200 | 14800 | 40000 | 2,7 | 5,7 |
| 170 ^b | 18000 | 77000 | 4,2 | 5,7 |

^a Pression = 1200 bar, ^b Polymérisation avec 10% de propane

Ce système catalytique produit, à partir d'un seul type de site actif, des polyéthylènes de très haute densité avec une distribution de masses moléculaires très étroite. L'infrarouge montre qu'ils sont très linéaires avec pratiquement une terminaison vinylique par chaîne. Les analyses thermiques révèlent des pics de fusion très étroits autour de 134°C avec des énergies de fusion de 220 J/g, supérieures au polyéthylène linéaire commercial (thermogramme en annexe). Ce type de polymère ne peut être obtenu qu'à partir de catalyseurs Phillips (au chrome).

IX. CONCLUSION

Nous avons vu que le catalyseur peut être préparé par action du butyllithium ou du butyléthylmagnésium sur le complexe $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$. L'emploi du BuMgEt est préférable (manipulation plus aisée, plus grande stabilité du catalyseur et protection de celui-ci).

Mis à part les faibles masses moléculaires, qui semblent être une caractéristique des complexes métallocéniques du titane, du zirconium et comme nous l'avons vu des lanthanides, ce système catalytique offre plusieurs avantages :

- Utilisation possible avec de très bons rendements dans des conditions industrielles.
- Facilité de mise en oeuvre (contrairement à l'hydrure de Marks) dont la synthèse nécessite trois étapes délicates.
- Possibilité d'obtention d'une large gamme de produits suivant les conditions de polymérisation.

- à l'inverse des catalyseurs Kaminsky, l'application en procédé solution ou suspension ne nécessite pas de toluène en tant que solvant.
- Le système catalytique est homogène et produit généralement des distributions de masses étroites.
- Le néodyme n'est pas toxique ⁽¹⁹⁵⁾ et le système catalytique contient très peu de chlore.

CHAPITRE III

REACTIVITE SUR LES α -OLEFINES APTITUDE A LA COPOLYMERISATION

L'extension du champ d'application de ces catalyseurs très actifs passe naturellement par la détermination de la réactivité vis à vis des α -oléfines et notamment la plus simple : le propène. Le butadiène, facilement polymérisable par des systèmes à base de lanthanides a aussi été essayé. Enfin, le marché des copolymères éthylène- α oléfines étant en pleine extension, il était intéressant d'effectuer des tentatives de copolymérisation.

I. LE PROPENE

Ces tests avec le propène ont été réalisés en autoclave sous une pression de 9 bar pendant une heure à différentes températures. Le catalyseur est très peu actif, en aucun cas il ne se forme du polypropylène (Tableau I). Les produits éventuels ont été analysés par CPG.

Tableau I : ESSAIS SUR LE PROPENE ^a

| Tests | Température | Produits |
|-------|-------------|-------------------------------|
| 1 | 20 | --- |
| 2 | 60 | --- |
| 3 | 120 | Traces de méthyl-4 pentène -1 |

^a ALKYLATION : $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,3 mmol); BuMgEt $\text{Mg}/\text{Nd} = 3$;
Toluène 50 ml; 1h; POLYMERISATION : autoclave 100ml; $\text{PC}_3\text{H}_6 = 9$ bar

La très faible réactivité de nos catalyseurs sur le propène est très surprenante. En effet, les complexes isoélectroniques $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCH}_3]^+$ sont capables de produire des oligomères (C_4 à C_{28}) avec de bonnes activités (3 kg / mmol.h. à 50°C , $\text{Al} / \text{Zr} = 1500$) (138). La fraction dimérique contient essentiellement du méthyl-4 pentène -1 (98%) (196) obtenu par insertion / β -méthyle élimination (schéma 3)

Le rayon ionique du néodyme est pourtant largement supérieur à celui du zirconium (1 \AA vs $0,82 \text{ \AA}$) ce qui implique que la très faible réactivité des complexes au néodyme n'est pas due à un encombrement stérique trop important comme dans le cas du scandium (137). Elle provient plutôt de l'apparition d'une réaction secondaire, l'activation CH allylique (20). Les complexes π allyles ont déjà été obtenus à partir de l'hydrure de néodyme (37) (équation 1).

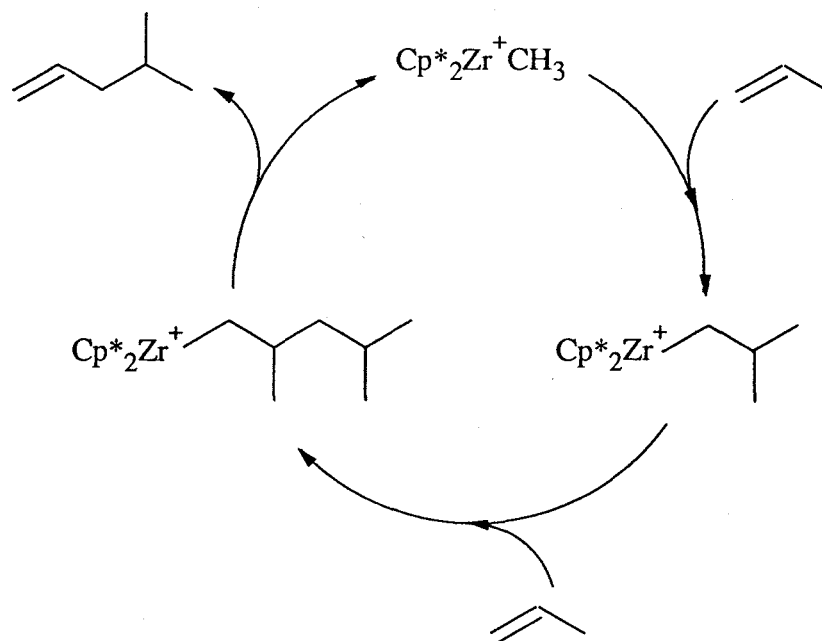
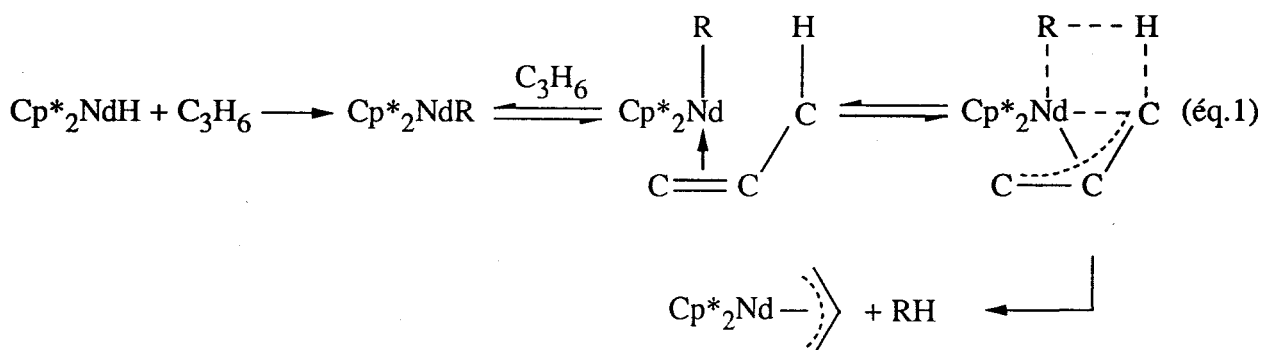


Schéma 3 : oligomérisation du propène par $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCH}_3]^+$



La formation du méthyl-4 pentène-1 se fait certainement par activation à haute température du complexe π allylique. Le cycle catalytique comporterait un réarrangement $\sigma \pi$ suivi d'une insertion puis d'une activation C-H allylique (schéma 4).

L'inactivité de ces catalyseurs sur le propène ne nous a pas encouragés à tester les α -oléfines supérieures telles que le butène ou l'hexène; néanmoins, celles-ci seront étudiées en copolymérisation avec l'éthylène. Avant d'aborder ce point essentiel, nous allons décrire les résultats obtenus avec le butadiène.

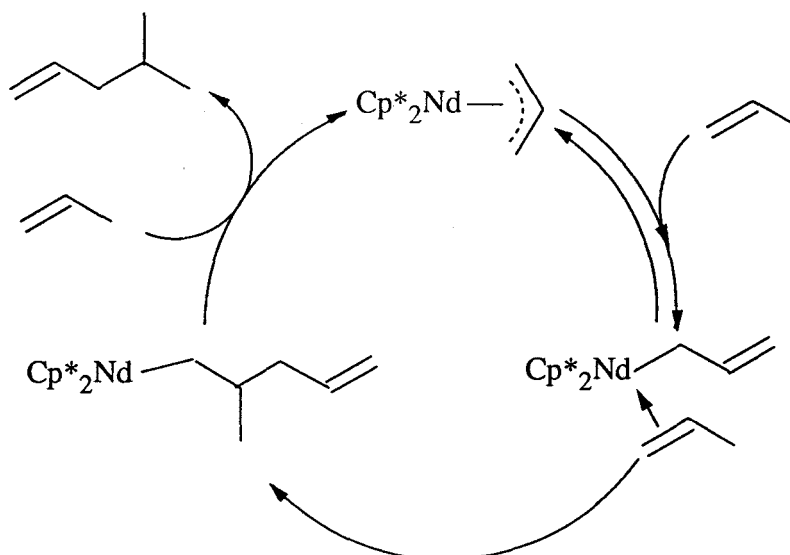


Schéma 4 : dimérisation du propène par Cp^*_2NdR

II. POLYMERISATION DU BUTADIENE

Les tests ont été effectués en autoclave et sont résumés dans le tableau ci après :

Tableau II : POLYMERISATION DU BUTADIENE ^a

| Test | Température (°C) | Masse de Polymère (g) |
|------|------------------|-----------------------|
| 1 | 20 | 0 |
| 2 | 60 | 0 |
| 3 | 120 | 3 |

^a ALKYLATION : $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ 0,6 mmol; BuMgEt ; $\text{Mg/Nd} = 3$; toluène 50 ml; POLYMERISATION : autoclave 100 ml; butadiène : 30 ml (20g); temps 2 heures

Conformément aux résultats de Marks ⁽³⁷⁾, aucune polymérisation n'est observée à 20 et 60°C (la CPG ne révèle pas de traces de di ou trimère) alors qu'à 120°C, curieusement, nous avons récupéré 3 grammes d'un polymère caoutchouteux et visqueux. La conversion est de 15 % en deux heures. Un test à blanc sans complexe au néodyme prouve que la polymérisation est bien initiée par celui-ci et non pas par le BuMgEt .

Il est difficilement concevable que cette faible conversion provienne d'une solvation

par complexation π du toluène comme l'a décrit Porri ^(4b) pour les systèmes $(RCOO)_3Nd / AlEt_2Cl / AlR_3$. L'encombrement stérique doit être responsable de la difficulté de complexation entre le néodyme et le butadiène pour déplacer l'espèce π allylique vers son mode de coordination η^1 (schéma 5) seule capable d'insérer une nouvelle unité monomère.

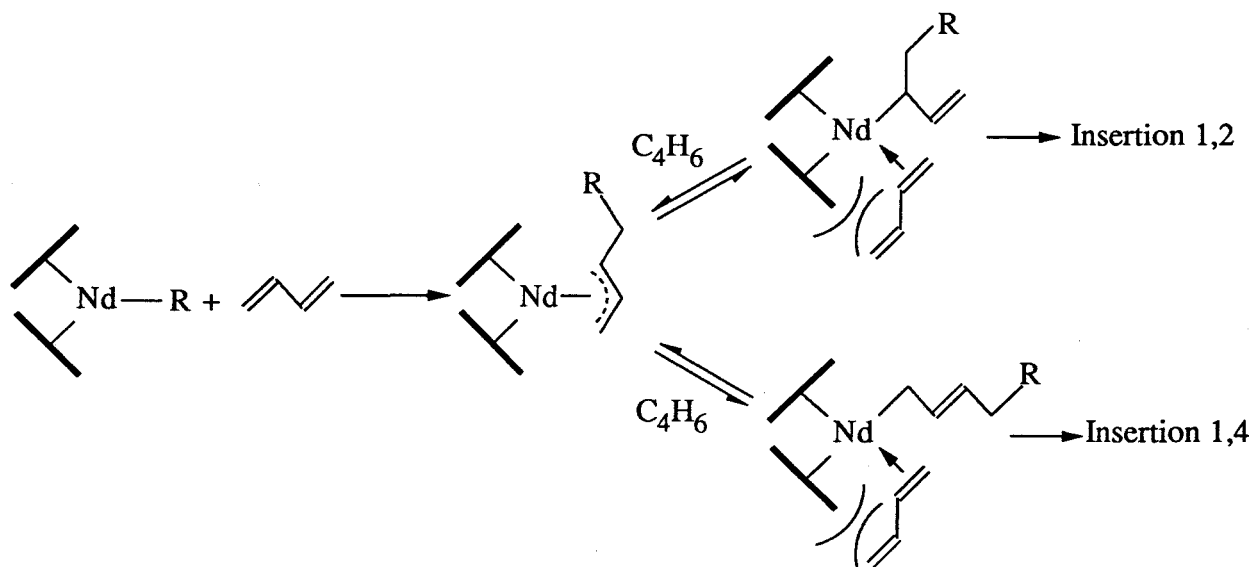


Schéma 5 : Insertion du butadiène



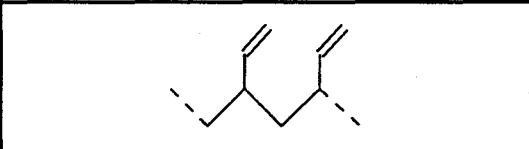
Les quelques tests qui ont été effectués au laboratoire d'Enichem à Milan sont contradictoires. Les conversions étaient relativement bonnes mais surtout, elles présentaient une amélioration en présence de tétraisobutylaluminoxane (70 % en 1 h à 60°C) qui, avec les complexes Cp^*_2NdR , aurait plutôt tendance à donner des espèces cationiques inactives. Malencontreusement, étant donné les conditions opératoires, il nous semble que le complexe initial ait été partiellement détruit par des impuretés (O_2) donnant ainsi des espèces catalytiques différentes ayant un comportement similaire aux systèmes catalytiques classiques à base de néodyme.

En effet, ces systèmes NdX_3 / MR_x ($X =$ carboxylate; chlorure...; $MR_x = AlR_xCl_{3-x}$, MgR_2 , $BuLi$, MAO ...) ont une meilleure activité lorsque le pouvoir alkylant du cocatalyseur diminue ($BuLi < AlMe_3 < Al(iBu)_3 < MAO$) ^(4b). La faible stabilité des liaisons σ Nd-C est, entre autre, responsable des faibles conversions (les dérivés peralkylés des lanthanides sont particulièrement instables ⁽²⁹⁾).

En ce qui concerne la régiosélectivité, ces catalyseurs peuvent être très sélectifs, mais celle ci dépend énormément de la nature des ligands ⁽⁴⁾ : " $NdCl_3$ " \rightarrow cis; $Nd(RCOO)_3$ \rightarrow trans.

L'analyse infrarouge du polybutadiène (Tableau III) met en évidence la faible régio et stéréosélectivité, très certainement due à la haute température ^(4b) nécessaire à l'activation de cette réaction.

Tableau III : STRUCTURE DU POLYBUTADIENE ^a

| | | |
|--------|--|------|
| Trans |  | 10 % |
| Cis |  | 64 % |
| Vinyle |  | 26 % |

^a Test 3 : Tableau II

La structure du polybutadiène est peu intéressante, la proportion de doubles liaisons cis n'est pas assez élevée.

Cette étude nous montre encore une fois que l'on ne peut prévoir le comportement d'un catalyseur à haute température et qu'il est nécessaire d'effectuer systématiquement quelques essais.

III. COPOLYMERISATION ETHYLENE - α OLEFINES

III.1. Tests préliminaires en autoclave

Des essais de copolymérisation entre l'éthylène et le propène d'une part et entre l'éthylène et l'hexène-1 d'autre part ont été faits dans des conditions sévères (Tableau IV).

Tableau IV : TESTS DE COPOLYMERISATION ^a

| Test | Comonomère | Température d'initiation (°C) | Pression d'éthylène (b) | Masse de Polymère (g) |
|------|------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1 | Propène ^b | 130 | 40 | 3,4 |
| 2 | Hexène -1 ^c | 20 | 60 | 9,6 |

^a CATALYSEUR : Cp*₂NdCl₂Li(OEt)₂; BuMgEt; Mg/Nd = 3; toluène 50 ml; 20°C 1h

POLYMERISATION: autoclave 100 ml; ^b saturation du solvant sous 9 bar; ^c 11 cm³

Les différences de réactivité sont très nettes. Avec le propène on obtient 3,4 g de polymère après deux heures de chauffage à 130°C, tandis qu'avec l'hexène -1 la polymérisation démarre à 20°C, et 9,6 g de polymère sont obtenus en dix minutes. Cet écart d'activité

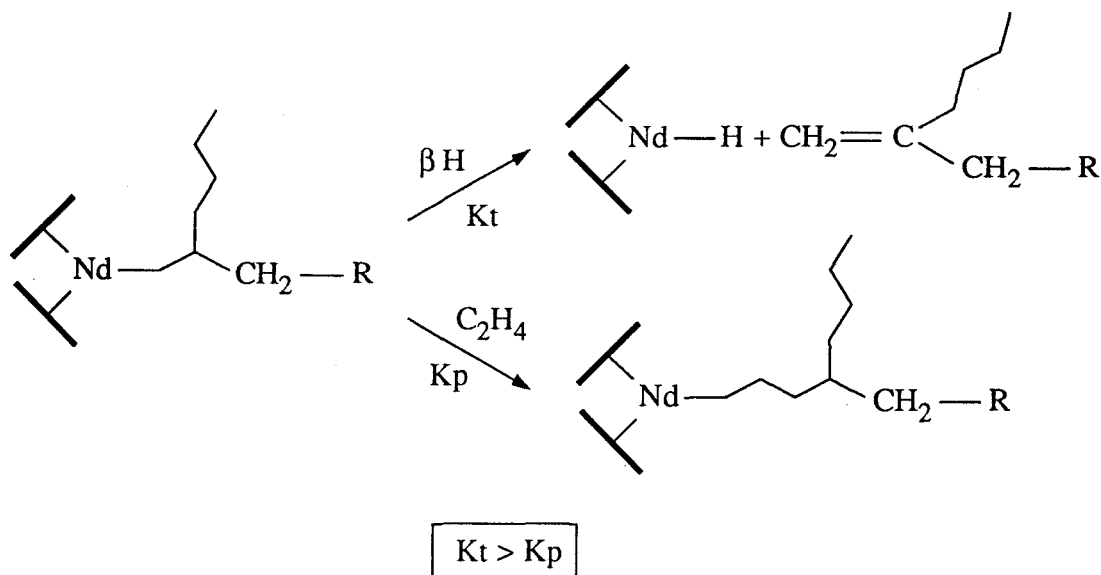
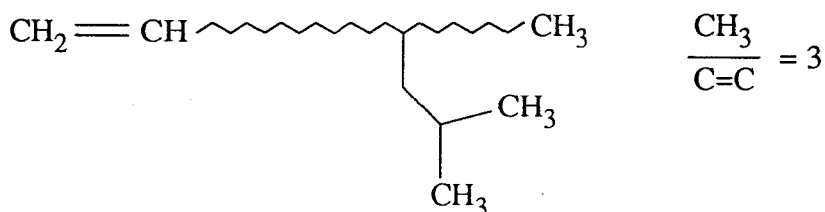


Schéma 6 : Réaction de transfert à l'hexène-1

III.3. Copolymérisation à haute température

Un espoir résidait dans l'utilisation de la haute température : test identique au précédent mais à 160°C. En fait les résultats montrent qu'il n'en est rien. L'analyse des polymères n'a pu être faite par IR car les faibles masses rendent le polymère difficilement filmable. Ceux-ci ont donc été analysés par RMN ^1H . La copolymérisation éthylène / méthyl-4 pentène-1 aurait dû donner un rapport $\text{CH}_3 / \text{C}=\text{C}$ supérieur à 2 si une chaîne de polymère comportait ne serait-ce qu'une molécule de méthyl-4 pentène-1 :



Or le rapport $\text{CH}_3 / \text{C}=\text{C}$ ne dépasse pas 1,6 dans tous les cas. Nous avons aussi remarqué que les doubles liaisons présentes dans le polymère sont exclusivement vinyliques, ce qui laisse envisager que s'il y a des réactions de transfert celles-ci doivent être induites par un mécanisme autre que celui indiqué précédemment. Le processus d'activation C-H allylique est le seul à pouvoir générer des doubles liaisons vinyliques (schéma 7).

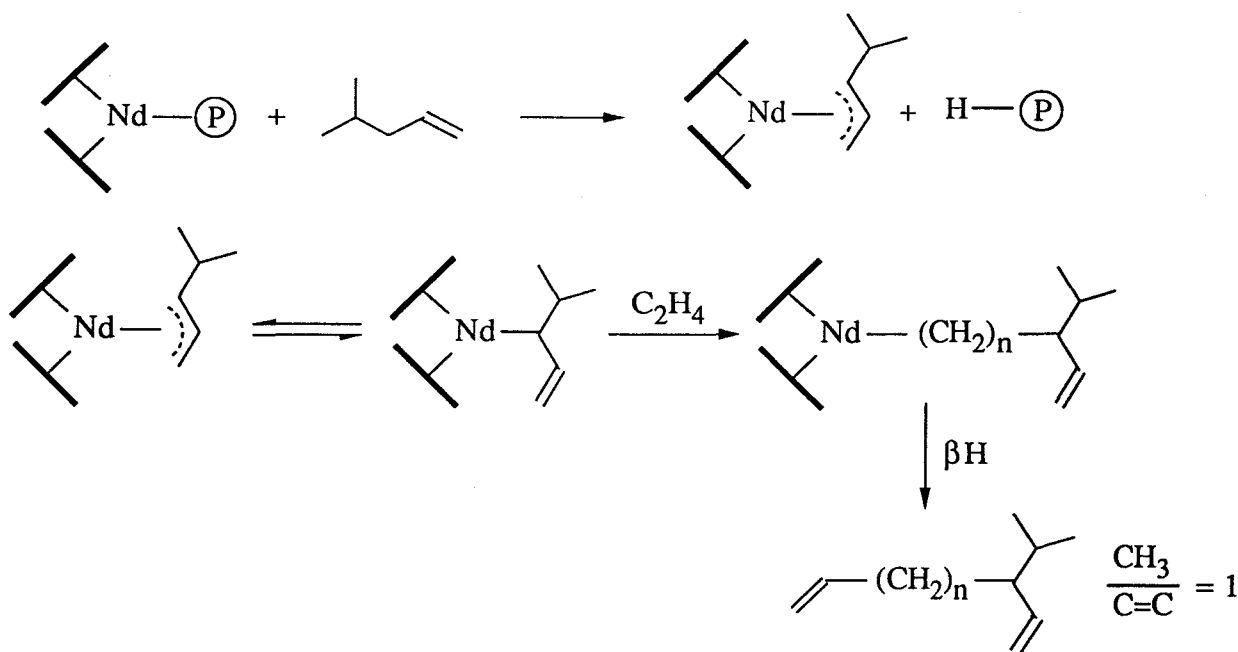


Schéma 7 : Génération de doubles liaisons vinyliques après un processus de terminaison par activation C-H

Les polymères obtenus à partir de $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ seul et le système $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{BuMgEt}$ sont identiques (homopolymères dont une extrémité est vinylique). Le BuMgEt n'est donc pas responsable de l'absence de copolymérisation.

III.3.2. Tests au pilote monozone

Afin de conforter ces résultats, il nous fallait tester une oléfine plus facilement copolymérisable que l'hexène-1 ou le méthyl-4 pentène-1. Les tentatives de copolymérisation ont été effectuées sur le mélange éthylène / butène-1 mais cette fois-ci en conditions industrielles (Tableau VI).

Même en présence de 40 % en volume de butène-1, il n'y a pas de copolymérisation. Les polymères ont été caractérisés (IR) comme étant des polyéthylènes de haute densité extrêmement linéaires. Les faibles rendements des essais à 180°C, 800 bar (1 et 2) sont liés à de mauvaises conditions (réacteur mal purgé et présence d'impuretés). Ces deux essais ne sont pas réellement exploitables.

A 1200 bar, 200°C, l'augmentation du rendement en présence de butène est certainement due à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel (le butène solubilise mieux le PE que l'éthylène). Il est intéressant de constater que l'augmentation progressive de la teneur en butène provoque une élévation importante de l'indice de fluidité. Cela peut être attribué à l'apparition de réactions de transfert de chaîne.

Tableau VI : COPOLYMERISATION ETHYLENE / BUTENE -1^a

| Tests | Température (° C) | Pression (bar) | Butène-1 (% volumique) | Rendement (kg / mmol) | Conversion (%) | IF |
|----------------|----------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|--------------|
| 1 ^b | 180 | 800 | 23 | 4,2 | 8,4 | 17,4 |
| 2 ^b | 180 | 800 | 36 | 3,5 | 5,3 | 21 |
| 3 | 200 | 1200 | 0 | 13,3 | 5,7 | 40 |
| 4 | 200 | 1200 | 10 | 20,7 | 7,3 | 73 |
| 5 | 200 | 1200 | 30 | 21,8 | 7,6 | 300 |
| 6 | 200 | 1200 | 40 | 19,3 | 7,2 | ^c |

^a Catalyseur : Cp*₂NdCl₂Li(OEt)₂ + 3 BuMgEt; Toluène 1 h 20°C; débit de gaz instable (~40 kg/h)

^b installation mal purgée; ^c non mesurable

En conclusion, le système catalytique développé jusqu'à présent est excellent pour produire du polyéthylène haute densité par une utilisation en procédé masse. Aucun catalyseur n'est capable de générer ce type de polymère avec autant d'avantages. Malheureusement, l'élaboration du catalyseur (coût du ligand -C₅Me₅) est trop évoluée pour un produit de si faible valeur ajoutée.

Néanmoins, nous avons essayé de tirer parti de ses avantages pour entreprendre la production de mélanges de polymères de caractéristiques différentes : le PEhd et le PEbdI (198,199). la synthèse d'un PEbdI nécessite une copolymérisation éthylène / butène-1 qui est facilement accessible par un catalyseur industriel au titane-vanadium. Pour produire le PEhd en présence de butène, il fallait un catalyseur très sélectif, le système au néodyme était alors idéal.

L'opération a été conduite dans des conditions de copolymérisation éthylène-butène (50 % en volume) à 200°C sous 800 bar en présence d'un peu d'hydrogène (0,15 %). Les deux types de catalyseurs pouvant interagir, nous avons adopté une coinjection axiale sans prémélange. Seule la pompe du catalyseur Ti / V a été asservie pour contrôler la température, celle du catalyseur au néodyme avait un débit constant.

Tableau VII : COMPATIBILITE DES CATALYSEURS Ti / V ET Nd AU PILOTE MONOZONE ^a

| | Débit Ti / V (ml/h) | Conversion (%) | Rendement (kg/mmol) | IF | densité | Enthalpie de fusion (J/g) | T f (°C) |
|-------------------|------------------------|-------------------|------------------------|------|----------------|---------------------------------|-------------|
| Ti / V+ isopar | 800 | 9,6 | 1,74 | 1,75 | 0,9109 | 108,3 | 118 |
| Ti / V + Nd | de 300 à 700 | 11 | 1,79 ^b | 1,12 | - ^c | 107,2 | 118,1 |

^a CONDITIONS : P = 800 bar; T = 200°C; débit de gaz 38 kg/h; concentration cata Ti/V = 3 mmol/l Nd = 1 mmol/l; ^b calculé par rapport à Ti/V + Nd; ^c non mesurable

Un essai témoin a été effectué en coinjectant le catalyseur Ti / V avec l'isopar. Ceci fait, l'isopar a été substitué par le catalyseur au néodyme provoquant une chute du débit du catalyseur Ti / V qui a ensuite progressivement augmenté pour retrouver sa valeur initiale. Il semble donc que le catalyseur au néodyme se soit peu à peu désactivé. Les indices de fluidité, les températures et les enthalpies de fusion des deux polymères montrent qu'ils sont identiques, il n'y a pas de trace de PEhd. Les deux systèmes ne sont donc pas compatibles dans un réacteur monozone.

Malgré tout, nous avons poursuivi nos efforts en essayant de mettre à profit la conception technologique du pilote multizones qui est constitué de deux réacteurs en série ou en parallèle, avec possibilité d'injecter les catalyseurs dans différentes zones. En choisissant correctement les conditions opératoires, il était envisageable de réaliser la même étude mais en diminuant les risques d'interaction.

L'essai que nous avons effectué consistait en la préparation d'un mélange PEhd / PEbdl en faible teneur en PEhd par copolymérisation éthylène / propène (30 / 70). Pour cela, le catalyseur au néodyme devait être introduit dans la première zone du deuxième réacteur (en série) pour avoir une faible conversion en PEhd. Le catalyseur Ti / Mg produisant le PEbdl était injecté dans les deux premières zones du premier réacteur. L'essai n'a pas été concluant, le catalyseur au néodyme s'est complètement désactivé.

La compatibilité entre ces deux catalyseurs ne peut s'obtenir qu'avec une injection du catalyseur au néodyme dans le premier réacteur ou en utilisant une configuration des réacteurs en parallèle. Dans le premier cas, il faudrait connaître les avantages qu'aurait un PEhd contenant un peu de PEbdl. Dans le deuxième cas, un autre catalyseur que celui au néodyme pourrait convenir si le réacteur était alimenté uniquement par de l'éthylène frais.

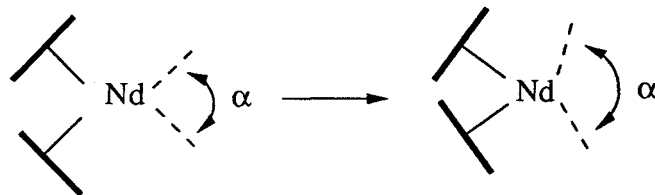
IV. CONCLUSION

La grande sélectivité du système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{BuMgEt}$ envers l'éthylène diminue son intérêt d'autant que ses avantages ne peuvent pas vraiment être utilisés à bon escient. Il était donc nécessaire de le modifier en vue de copolymériser les α -oléfines, ceci fait l'objet du chapitre suivant.



CHAPITRE IV
MODIFICATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

Comme nous venons de le voir, le système catalytique développé jusqu'à présent ne permet pas la copolymérisation de l'éthylène et des α -oléfines, fait principalement dû à l'encombrement stérique induit par les ligands C_5Me_5 . Une plus grande accessibilité au centre métallique se réalise par une augmentation de la sphère de coordination du métal (augmentation de l'angle α) (79).



Dans le but de diversifier les ligands, nous avons adopté deux stratégies :

1. Modification de la nature des ligands cyclopentadiényles

Dans cette optique, nous avons trois possibilités :

La première consiste à utiliser des ligands cyclopentadiényles mixtes : un C_5Me_5 en combinaison avec un cyclopentadiényle moins substitué. L'énorme difficulté de synthèse de ce type de complexe, associée à la possibilité d'échange de ligands, ainsi qu'aux résultats négatifs obtenus par Bercaw et Coll (78) dans cette voie, nous ont amenés à ne pas nous engager dans cette direction. Les deux autres possibilités se résument par l'utilisation de deux cyclopentadiényles moins substitués et/ou pontés.

2. Substitution d'un C_5Me_5 par un autre ligand

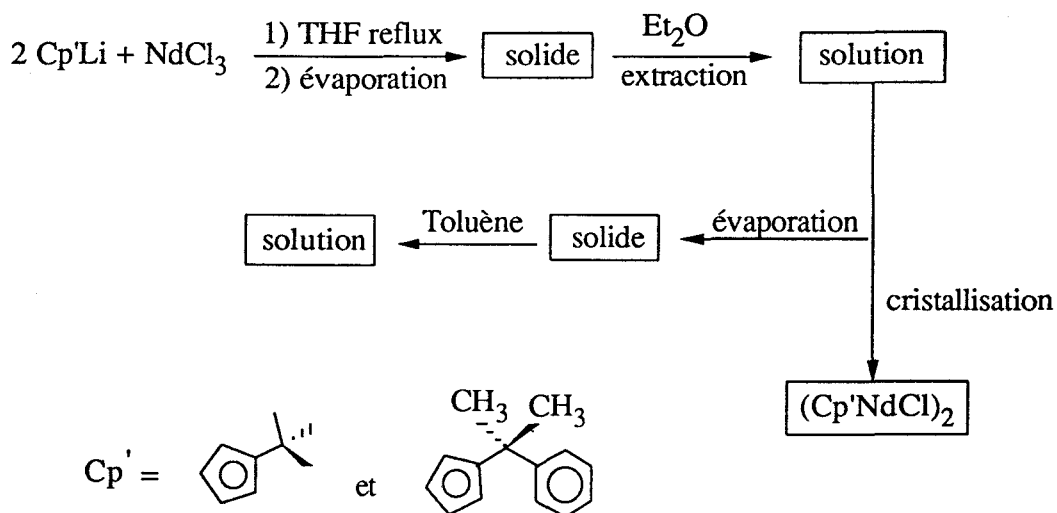
Cette stratégie nécessite la synthèse du précurseur $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ qui, avant de subir l'alkylation par le BuMgEt, sera traité par différents ligands dans l'espoir de réaliser une substitution.

I. MODIFICATION DE LA NATURE DES CYCLOPENTADIENYLES

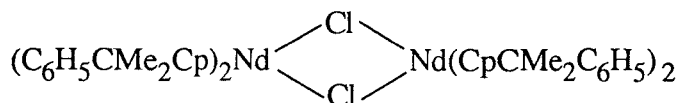
Avec les lanthanides à grand rayon ionique (La...Nd), la synthèse de composés $(C_5H_4R)_2Ln-Cl$ requiert au minimum une substitution par un groupement R suffisamment volumineux pour éviter la formation des complexes Cp'_3Nd .

I.1. Synthèse

Les complexes au néodyme avec les ligands tertio-butyle et α -cuményle cyclopentadiényles ont été synthétisés selon le schéma réactionnel suivant:



La réactivité de $\text{Cp}'\text{Li}$ diminue avec la substitution: alors que 12 h de reflux suffisent pour le Cp^* , 48 h et 60 h de reflux de THF sont nécessaires pour l' α -cuménylCp et le tBuCp respectivement. Le chlorure de lithium est séparé par extraction du complexe à l'éther diéthylique. Avec le tBuCp, le complexe obtenu, correspondant très certainement à $\text{Cp}'_2\text{NdCl}(\text{THF})_2$ ⁽⁵⁵⁾, n'a pas pu être isolé après évaporation de l'éther et le solide restant a donc été dissous dans le toluène pour effectuer directement la réaction de polymérisation avec cette solution. Le bis (α -cuménylcyclopentadiényl)chloronéodyme a, par contre, été isolé par cristallisation suite à l'addition de pentane à la solution étherée du complexe. L'analyse centésimale révèle qu'il n'est pas solvaté par le THF ou l'éther diéthylique, sa structure pourrait correspondre à un dimère ponté par les chlores :



I. 2. Polymérisation de l'éthylène

De la même manière qu'avec $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, les complexes préparés précédemment ont été alkylés par un excès de BuMgEt. Leur réactivité envers l'éthylène à haute température est indiquée dans le tableau I :

Tableau I : POLYMERISATION DE C₂H₄ ^a

| Ligand | Test | Température (° C) | Activité (g/mmol min mol/C ₂ H ₄) | exothermie ΔT (° C) |
|--|------|----------------------|---|------------------------|
| Cp* | | 160 | 1600 | 30 |
| tBuCp | 1 | 160 | 170 | 4 |
| | 2 | 200 ^b | 95 | 1 |
| C ₆ H ₅ -C(Me) ₂ Cp | 3 | 160 | 0 | 0 |
| | 4 | 200 | 0 | 0 |

^a CATALYSEURS : "Cp₂NdCl" + BuMgEt; Mg/Nd = 3; Toluène à 20°C; Temps 1h à 7 jours
POLYMERISATION: PC₂H₄ = 6 b; Isopar = 600 ml; Injection 0,1 mmole; ^b 0,2 mmole

La diminution de la substitution des Cp pose deux problèmes majeurs. La diminution du caractère π donneur ainsi que l'augmentation du caractère ionique des liaisons Cp-Nd provoquent une perte de stabilité thermique, d'ailleurs le complexe issu de l'utilisation du ligand tBuCp est moins actif à 200 qu'à 160°C. L'augmentation de l'interaction intermoléculaire donne une probabilité de structure polymérique plus importante et contribue ainsi à la diminution de la solubilité des complexes (40). L'ouverture de la sphère de coordination permet, pendant la synthèse, la complexation par des molécules telles que le THF qui sont très difficilement éliminables par la suite. Toutes ces considérations expliquent probablement la très faible réactivité des ces complexes.

L'absence totale d'activité avec le ligand C₆H₅C(Me)₂Cp est cependant très surprenante. L'augmentation du temps de réaction entre le complexe et le BuMgEt jusqu'à sept jours n'améliore pas la réactivité. Il se peut qu'il y ait une complexation π (108) intra ou intermoléculaire entre le néodyme et un groupement phényle du ligand, bloquant ainsi les orbitales nécessaires à l'insertion de l'éthylène. Ceci n'est qu'une hypothèse mais la détermination de la structure par RX, que nous n'avons pu effectuer par faute de temps devrait permettre de la confirmer, d'autant que des monocristaux de bonne qualité ont pu être obtenus.

Le polymère produit par le complexe (tBuCp)₂NdCl(THF)₂ présente des masses moléculaires moyennes plus faibles que celles obtenues par le complexe Cp*₂NdCl₂Li(OEt)₂ (Tableau II). Une diminution de la basicité des ligands doit favoriser les réactions de transfert de chaînes par β-H élimination.

Tableau II : CARACTERISTIQUES DU POLYMERE ^a

| \bar{M}_n | \bar{M}_w | \bar{M}_w / \bar{M}_n | $\bar{M}_w < 5000$ |
|------------------|-------------|-------------------------|--------------------|
| 450 ^b | 500 | 1,1 | 100 % |

^a Test 1 : Polymérisation à 160°C, 6 bar; ^b $\bar{M}_n = 1000$ pour $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$

L'utilisation des motifs cyclopentadiényles pontés par une chaîne étherée ou par le groupement Me_2Si (Tableau III) n'a pas non plus permis d'avoir des complexes suffisamment actifs pour entrevoir une application en copolymérisation.

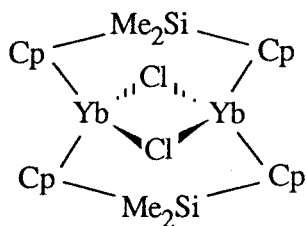
Tableau III : UTILISATION DE LIGANDS PONTES ^a

| Test | Ligand | Complexe | Activité (g / mmol.h.) |
|------|-------------------|----------------|---------------------------|
| 1 | $O(CH_2CH_2Cp)_2$ | | 10 à 130°C |
| 2 | Me_2SiCp_2 | non déterminée | 0 |

^a ALKYLATION : $BuMgEt$ ou $BuLi$; Toluène 20°C, 1 h; POLYMERISATION : Autoclave 100 ml Toluène 50 ml; Pression d'éthylène = 50 bar.

Le complexe $[O(CH_2CH_2Cp)_2NdCl]$ aurait été intéressant s'il avait été plus actif. En effet, ayant une sensibilité vis à vis de l'oxygène beaucoup moins importante, il aurait offert une manipulation plus aisée en conditions industrielles, mais la fonction éther, capable de complexer le néodyme ⁽⁵⁶⁾, limite considérablement la réaction de polymérisation du moins dans ces conditions opératoires.

Quant au produit synthétisé par réaction entre Me_2SiCp_2 et $NdCl_3$ dans le THF, il s'est avéré très peu soluble dans le toluène. De plus, il est possible que ce complexe ait une structure équivalente à celle de son homologue à l'ytterbium ⁽⁶¹⁾ :



Une telle structure n'est pas favorable à la génération de catalyseurs de polymérisation, la complexation du ligand diméthylsilylbiscyclopentadiényle sur deux atomes métalliques empêchant la rupture du dimère.

I.3. Conclusions

Contrairement à la chimie du zirconium et du hafnium, la diminution de la substitution des cyclopentadiényles semble ici être une stratégie offrant peu de possibilités. Seuls les ligands $\text{Cp}^*\text{Si}(\text{Me})_2\text{Cp}^*$ ⁽⁵⁹⁾ et Cp^*SiNtBu ⁽⁹³⁾ sont intéressants mais leur synthèse est très fastidieuse ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{H}_2$).

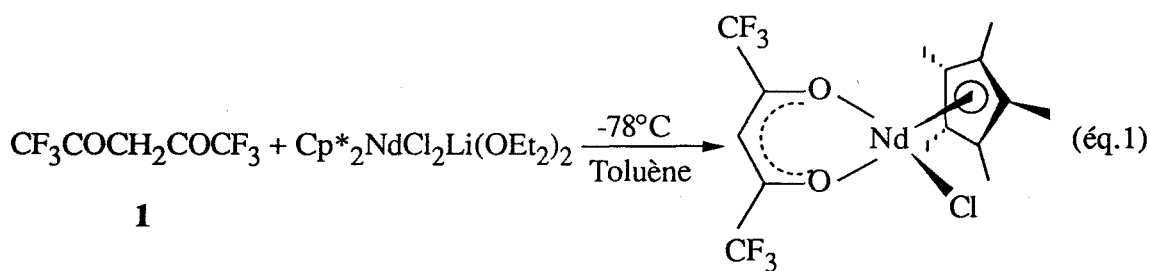
II. MODIFICATION DU SYSTEME CATALYTIQUE PAR REMPLACEMENT D'UN LIGAND PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLE

L'ionicité élevée des liaisons $\text{Cp}^*\text{-Nd}$ procure au complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ une réactivité comparable à l'anion C_5Me_5^- . Ce complexe réagira sur toutes molécules ayant un hydrogène plus acide que $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ ⁽²⁰⁰⁾. Bien entendu, une grande quantité de produits correspondent à cette exigence, mais d'autres contraintes viennent s'ajouter. Le ligand doit être volumineux pour éviter la baisse de solubilité, si possible être très électronégatif de façon à améliorer l'insertion des oléfines⁽⁹³⁾ et surtout posséder une structure telle qu'elle n'induit pas la formation d'espèces polynucléaires. Ainsi, nous avons supposé que des ligands bidentates, capables de former des complexes cycliques à 5 ou 6 chaînons avec une délocalisation électronique, étaient les plus convenables.

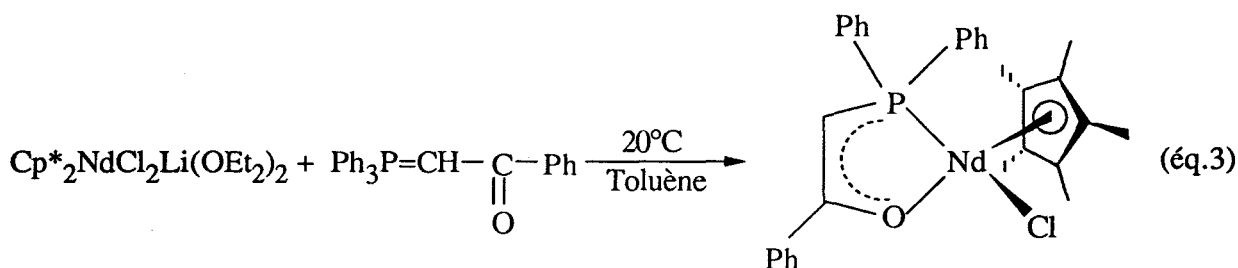
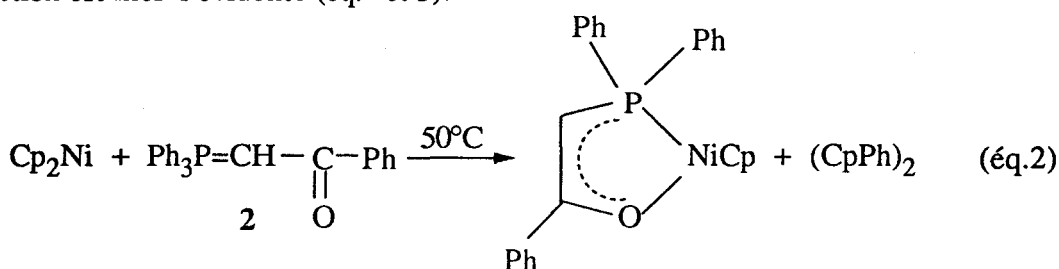
Parmi ces ligands, deux d'entre eux ont retenu notre attention. Il s'agit de l'acétylacétone hexafluorée (**1**) et du benzoylméthylène triphénylphosphorane (**2**), qui ont déjà été utilisés avec succès dans l'oligomérisation de l'éthylène avec le nickel⁽²⁰¹⁾.

II.1. Synthèse

De par sa forte acidité, le ligand **1** doit réagir sur $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ avec libération de pentaméthylcyclopentadiène (éq.1).



L'ylure de phosphore 2 pourrait réagir de la même manière qu'avec Cp_2Ni (202), mais la réaction est moins évidente (éq.2 et 3).

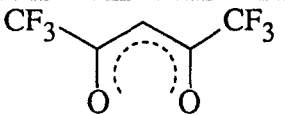
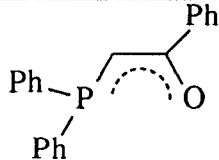


Les réactions ont été conduites à -78°C pour (1) et à 20°C pour (2). Dans les deux cas, un changement de coloration du milieu réactionnel est très net. Plusieurs tentatives d'isolement des complexes résultants de ces réactions ont été entreprises. Avec l'acétylacétone hexafluorée, le produit obtenu est très soluble même dans le pentane et aucune précipitation ou cristallisation n'a été possible. Avec l'ylure, le complexe est soluble dans le toluène. Il précipite par addition de pentane mais ne cristallise pas. Son spectre RMN ^1H est très complexe et aucun renseignement n'a pu être déduit. Le suivi par RMN ^1H de la même réaction à 20°C mais avec $\text{Cp}^*_2\text{LaCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ne semble pas montrer une libération de Ph-Cp^* . Il se pourrait qu'il n'y ait qu'une complexation π entre le néodyme et le phosphore ou l'oxygène du ligand. Les catalyseurs de polymérisation ont donc été préparés par alkylation du produit résultant de ces réactions sans purification, toujours à l'aide du butyléthylmagnésium.

II.2. Tests de polymérisation de l'éthylène

Contrairement à la stratégie précédente qui consistait à modifier la substitution des cyclopentadiényles, l'échange d'un ligand Cp^* par un ligand cyclique donneur de 3 électrons délocalisés, permet de conserver une très bonne activité en polymérisation de l'éthylène (Tableau IV, courbe 1).

Tableau IV : POLYMERISATION DE L'ETHYLENE SOUS 6 BAR ^a

| Test | Ligand | T (°C) | activité ^c | \bar{M}_n ^d | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n | \bar{M}_w < 5000 (%) | % α -oléfine dans les oligomères | ΔT (°C) |
|------|---|--------|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------------------|---------------------------|--|-----------------|
| 1 |  | 160 | 1440 | 1330 | 700 | 1,5 | 99,5 | 76 | 28 |
| 2 | | 60 | 3,6 | nd | 18500 | 5,7 | 4,9 | nd | 5 |
| 3 |  | 160 | 4150 ^b | 980 | 600 | 1,3 | 100 | 80 | 42 |
| 4 | | 60 | 15 | nd | 27000 | 7,2 | 4,4 | nd | 18 |

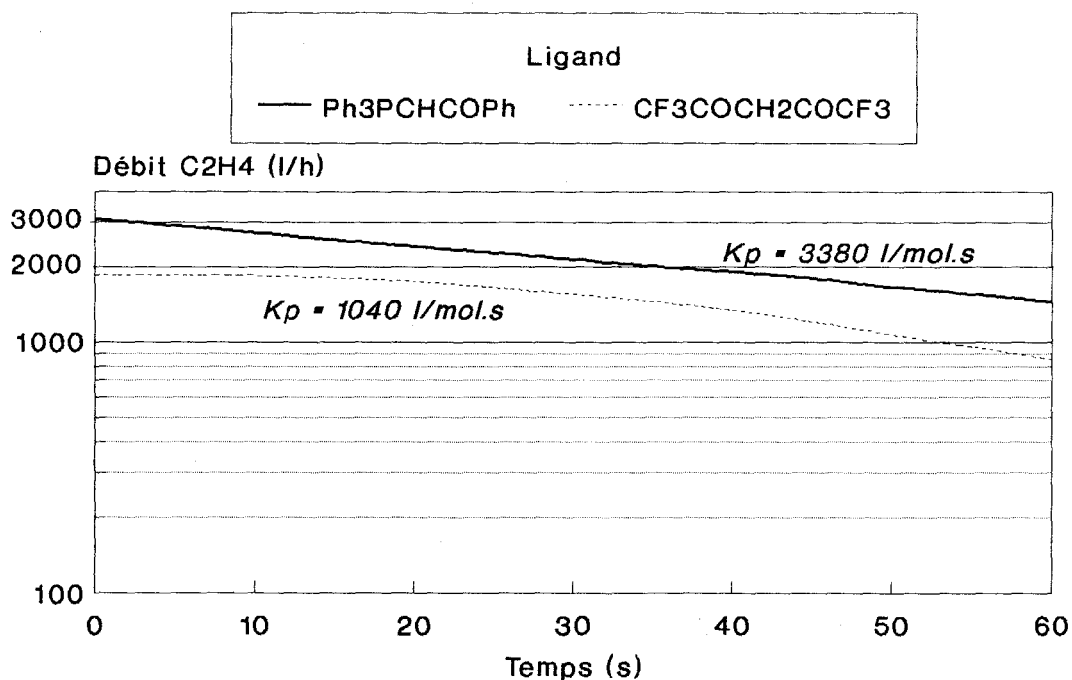
^a CONDITIONS : Alkylation par BuMgEt; Mg / Nd = 3; 1 h à 20°C dans le Toluène

POLYMERISATION : Autoclave 1 l; Isopar 600 ml; P C₂H₄ = 6 bar; Injection 0,1 mmole; ^b 0,05 mmole; ^c à 160°C en g / mmol.min.mol / l de C₂H₄;

à 60°C en g/mmol.min.atm.; ^d déterminée par RMN ¹H

Courbe 1

Cinétique de polymérisation



Température = 160°C

A haute température, le catalyseur obtenu avec l'acétylacétone hexafluorée possède une activité comparable au système Cp*₂NdCl₂Li(OEt₂)₂ / BuMgEt dans les mêmes conditions. Par contre, celui obtenu avec le ligand phosphoré (P-O) est extraordinairement actif, l'activité est multipliée par un facteur trois et elle est largement sous estimée car il est possible qu'elle soit limitée par la diffusion de l'éthylène, même en injectant 0,05 mmole (exothermie de la réaction : $\Delta T = 42^\circ\text{C}$!). Il serait étonnant qu'une simple complexation π entre le néodyme et l'oxygène ou le phosphore de l'ylure provoque une telle augmentation de la vitesse de polymérisation. L'occupation de l'orbitale nécessaire à l'insertion de l'éthylène devrait soit limiter la polymérisation comme dans le cas du THF (complexation forte), soit n'avoir aucun effet comme pour la triphénylphosphine (complexation faible, équilibre d'association-dissociation rapide). Un réarrangement interne (remplacement du Cp* par l'ylure?) devrait s'effectuer sous l'action de la température. A ce propos, pour la suite des études, il serait très intéressant d'approfondir cette réaction (synthèse du catalyseur à plus haute température, notamment à reflux dans le toluène et tentative de récupération et caractérisation du complexe).

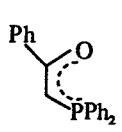
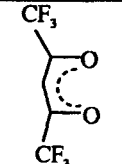
A basse température, les masses moléculaires des polymères sont plus élevées avec le ligand (P-O) qu'avec l'acétylacétone hexafluorée. A 160° C, elles sont toujours très faibles et sensiblement équivalentes. L'analyse par RMN ¹H montre que les oligomères sont encore en grande partie des α -oléfines. La vitesse de la réaction de β -H élimination n'est donc pas

affectée par les modifications des ligands.

II.3. Tentatives de copolymérisation

Les activités des systèmes ternaires $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2$ / ligand à 3 électrons / BuMgEt étaient suffisamment élevées pour que l'on puisse déterminer leur comportement en présence d' α -oléfines (Tableau V).

Tableau V : COPOLYMERISATION SOUS 6 BARS ^a

| Ligand | Test | Comonomère ^b | T(°C) | \bar{M}_n ^c | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n | \bar{M}_w < 5000 (%) | I CH ₃ ^d | I C=C ^d | % α oléfine |
|--|------|-------------------------------|-------|--------------------------|-------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|
|  | 1 | M ₄ P ₁ | 160 | 1095 | 650 | 1,4 | 99,8 | 15,8 | 9,9 | 77 ^c |
| | 2 | M ₄ P ₁ | 60 | nd | 65850 | 3,1 | 0,7 | 1,7 | 0,01 | 1,3 |
| | 3 | Hexène-1 | 60 | nd | 24250 | 7 | 4,8 | 4,9 | 0,03 | 1,2 |
|  | 4 | M ₄ P ₁ | 160 | 1225 | nd | nd | nd | 13 | 9,7 | 85 ^c |
| | 5 | Hexène-1 | 60 | nd | nd | nd | nd | 1,8 | 0,07 | 7,3 |

^a CONDITIONS : alkylation par BuMgEt; Mg/Nd = 3; 1 h à 20°C; ^b comonomère : 50 ml; M₄P₁ : méthyl-4 pentène-1; ^c déterminée par RMN¹H; POLYMERISATION : Autoclave : 1 L; Isopar : 600 ml; nd : non déterminé; ^d Indice de CH₃ et C=C pour 1000 carbones

Que ce soit avec l'acétylacétone hexafluorée ou l'ylure de phosphore, ces catalyseurs ne permettent pas la copolymérisation de l'éthylène avec les α -oléfines aussi bien à haute qu'à basse température. Les polymères ont tous une température de fusion proche de 133°C caractéristique d'un polymère sans branchement. Les polymères sont très linéaires et ne contiennent pas de double liaison vinylidène.

Une évaluation plus précise de l'incorporation du méthyl-4 pentène-1 a été effectuée par RMN ¹³C pour l'échantillon du test 4. Le résultat est de 0,3 unité de méthyl-4 pentène-1 incorporée pour 1000 carbones totaux, ce qui correspond à 0,03 unité par chaîne de polymère.

III.4. Essais au pilote monozone avec le butène-1

Ces tests ont été réalisés avec le système catalytique modifié par le ligand phosphoré lequel donne d'excellents rendements sous 6 bars à 160°C, (Tableau VI).

Tableau VI : ESSAIS AU STADE PILOTE DE COPOLYMERISATION ETHYLENE - BUTENE-1 ^a

| Pression (b) | T (°C) | Butène -1 (% V) | Rendement (kg/mmol) | Conv. (%) | IF | \bar{M}_n | \bar{M}_w / \bar{M}_n | F (° C) | densité |
|-----------------|--------|--------------------|------------------------|--------------|------|-------------|-------------------------|------------|---------|
| 1200 | 200 | 0 | 20,5 | 12,3 | 19,8 | 24500 | 1,8 | 134,5 | 0,962 |
| 800 | 180 | 22 | 18 | 9,5 | 14,2 | 27000 | 1,9 | 134,5 | 0,960 |
| 800 | 180 | 35 | 22,6 | 13 | 31,2 | 23700 | 1,8 | 133 | 0,961 |

^a CONDITIONS : BuMgEt Mg/Nd = 3; 20°C 1h; POLYMERISATION : Débit de gaz = 32 kg/h
Concentration du catalyseur = 0,5 mmol/l

Les caractéristiques physiques et spectroscopiques (IR) des polymères obtenus en présence de butène-1 sont identiques à celles de l'homopolymère de référence produit à 200°C et 1200 bar. Visiblement les objectifs espérés n'ont pas été atteints, nous confirmons donc les résultats des tests autoclave, c'est-à-dire l'absence totale de réactivité vis-à-vis des α -oléfines.

Le système catalytique ternaire ne semble même pas générer des réactions de transfert au butène-1. Les rendements catalytiques sont meilleurs qu'avec le système binaire ($Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2 / BuMgEt$) dans les mêmes conditions (20,5 kg/mmol comparée à 14 kg/mmol), mais la différence de réactivité est moins accentuée qu'à basse pression. Ce fait peut être attribué à la plus grande sensibilité de ce catalyseur envers les impuretés (O_2 et H_2O) que nous avons pu observer lors de sa manipulation. Malgré cela, l'addition de l'ylure de phosphore au système catalytique n'est absolument pas néfaste, elle permet d'accroître les avantages déjà observés (Chapitre II).

Le ligand $Ph_3P = CH-CO-Ph$, en combinaison avec le nickel ($Ni(COD)_2$) ⁽²⁰⁴⁾ est connu pour sa grande sélectivité en oligomère linéaire. La non copolymérisation des α oléfines n'est donc pas surprenante à première vue, mais il faut mettre en évidence que les effets stériques d'un ligand sur un complexe dépendent de la géométrie de celui-ci. Les lanthanides ne pouvant pas adopter une géométrie plan carré comme le nickel, nous ne pouvions pas prévoir l'influence de ce ligand sur la réactivité envers les α oléfines.

Ces systèmes ternaires ($Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2 +$ ligand phosphoré + BuMgEt) méritent de toute façon d'être étudiés de manière plus approfondie.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I. INTRODUCTION

La chimie organométallique est un domaine de la chimie où il est souvent recommandé de travailler sous atmosphère inerte. Trois techniques sont utilisables, chacune ayant ses avantages et ses inconvénients. Celle de Schlenk est la plus répandue et elle est souvent associée à une boîte à gants, les deux étant complémentaires. Le summum en la matière est la technique de la ligne à haut vide développée au cours des quinze dernières années par le groupe de Bercaw (204 a).

Bien souvent le terme "sensible à l'air" ne fait pas la distinction entre la réactivité vis à vis de l'oxygène et de l'eau. Certains composés ne réagissent qu'avec l'eau (ex : TiCl_4) d'autres qu'avec l'oxygène (ex : $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$) mais la plupart sont sensibles aux deux (ex : $[\text{Ir}(\text{PMe}_3)_4]\text{Cl}$). Le degré de sensibilité est un paramètre important qu'il faut apprécier à sa juste valeur. En effet, la grande majorité des composés organométalliques sont manipulables par la technique de Schlenk sous azote, ou en boîte à gants ne possédant pas d'unité de recirculation de gaz. Malheureusement dans notre cas, les organolanthanides ainsi que les composés organométalliques des métaux alcalins, alcalinoterreux et du groupe III B sont extrêmement sensibles envers l'eau et l'oxygène.

Le développement d'une technique de ligne à haut vide n'est pas concevable dans l'optique actuelle du laboratoire. Elle demande un investissement financier important ainsi qu'une très bonne expérience. Par conséquent, l'utilisation d'argon très pur avec la technique de Schlenk s'avère nécessaire et la possession d'une boîte à gants de haute performance (avec recirculation de gaz sur catalyseurs) est fort appréciée. La manipulation de ces produits demande donc des techniques un peu spéciales (204 b) mais la patience et la méticulosité de l'opérateur sont les meilleurs atouts.

II. APPAREILLAGE

2.1. La rampe

Elle est d'une conception très simple (schéma I) avec un minimum de raccords entre les divers éléments afin d'obtenir un vide d'au moins 10^{-2} mmHg.

Les seules connexions en tuyaux à vide sont le raccord pompe-rampe (20 cm maximum) et les quatre tuyaux de travail. Le barboteur à huile ainsi que le manomètre à mercure pour le vide ont été éliminés. Les robinets 3 voies parallèles à fond sous vide sont graissés avec de l'apiézon H (Prolabo). La rampe est alimentée par de l'argon N 56 (air liquide) passant au préalable par un filtre à oxygène et sur tamis moléculaire sous une pression absolue de 4 à 5 bars. La pompe à vide primaire (10^{-4} mmHg en sortie) de marque Alcatel est placée sur la paillasse pour minimiser les pertes de charge. Elle est vidangée régulièrement tous les six mois.

Lorsqu'ils ne sont pas utilisés, les quatre tuyaux de travail sont branchés sur une petite rampe contenant du P_2O_5 , le tout étant purgé régulièrement. A chaque arrêt le vide est coupé avec l'argon et la rampe est reliée à un bulleur à mercure indépendant par l'un des quatre tuyaux.

Un nettoyage à l'heptane des robinets est réalisé environ tous les quinze jours. Le piège à azote liquide de la rampe sert, d'une part à maintenir un bon vide et d'autre part à protéger la pompe à vide. Il ne doit en aucun cas être utilisé pour évaporer des solvants.

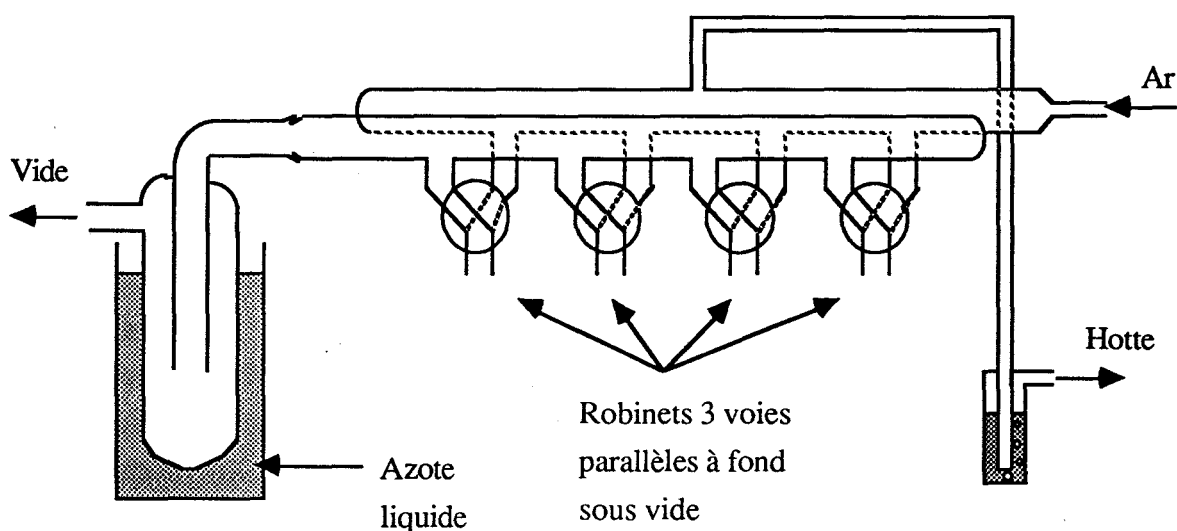


Schéma I

2.2. Les gaz

- L'argon (N56) pour la rampe a des teneurs en oxygène et en eau inférieures à 0,5 et 2 ppm. Ce gaz traverse un filtre à oxygène (oxisorb) puis des tamis moléculaires 3 et 4 Å. La concentration limite d' O_2 atteinte est d'environ 0,1 ppm; en dessous de cette valeur, l'oxygène diffuse à travers les joints, les septums et les tuyaux en caoutchouc.

- La boîte à gants est alimentée par de l'azote N60 ($O_2 < 0,1$ ppm ; $H_2O < 6$ ppm). Le gaz de régénération des catalyseurs est de l'azote hydrogéné à 7 %.

- L'hydrogène (N55) est purifié par un filtre à oxygène ($O_2 < 0,1$ ppm).

- L'éthylène (N26, Air liquide) contient moins de 10 ppm en O_2 et moins de 5 ppm en eau. Il est passé sur KOH et sur un tamis moléculaire. L'élimination de l'oxygène peut être réalisée à l'aide d'un catalyseur composé de MnO déposé sur silice⁽²⁰⁵⁾. L'utilisation de vanadium ou de chrome (oxisorb) est à proscrire, car ils provoquent une polymérisation de

l'éthylène. Une méthode simple de purification pour supprimer d'un seul coup l'oxygène, l'eau et le dioxyde de carbone, consiste à faire circuler l'éthylène sur une solution d'alkylaluminium. Elle présente toutefois l'inconvénient, outre d'être relativement dangereuse, de contaminer l'éthylène par des vapeurs d'alkylaluminium.

- Le propène de qualité "polymérisation" fourni par Mazingarbe est utilisé tel quel.

2.3. La boîte à gants

C'est une boîte à gants MB 150 (Braun) 2 postes, équipée d'un congélateur, de deux sas de 75 l et de 9 l, ainsi que d'une circulation interne des gaz (30 m³/h). Ceux-ci sont purifiés sur tamis moléculaire et sur catalyseur de désoxygénation au cuivre qui sont régénérés environ tous les mois. Elle permet de travailler avec une atmosphère ayant des concentrations en eau et oxygène, mesurées en permanence, inférieures au ppm.

Elle sert à effectuer les opérations de pesée, de cristallisation et de transfert de solides. Lorsque l'on y introduit des tubes de Schlenk fermés, il faut qu'ils soient préalablement sous vide pour éviter qu'ils n'exploient lors de la purge du sas. Si ces tubes contiennent des liquides, ils doivent être munis de Rotaflo et non de bouchon rodé.

2.4. Méthode et limite de détection des concentrations d'eau et d'oxygène

La boîte à gants est équipée de deux bancs de mesure d'H₂O et de O₂ dont les limites se situent respectivement à 0,05 et 0,5 ppm. Il est généralement admis que seul l'indicateur d'eau suffit car celle-ci est plus difficilement éliminable que l'oxygène. Néanmoins notre expérience nous a montré que ce raisonnement est inadéquat et qu'il est dangereux de s'y référer.

Plusieurs méthodes chimiques peuvent également être utilisées. L'eau, à partir de 10 ppm peut être détectée par apparition d'un film blanc sur les parois d'un tube contenant une solution de TiCl₄ ou d'AlMe₃.

De la même manière une concentration d'oxygène de 5 ppm est mise en évidence avec une solution de diéthylzinc. Un test simple et efficace, applicable dans les boîtes à gants et sur les rampes, consiste à utiliser une solution de (Cp₂TiCl)₂ ZnCl₂ ⁽²⁰⁶⁾ lequel est insensible à l'eau mais change de couleur (vert -> marron) dès que la [O₂] devient supérieure à 5 ppm.

2.5. La verrerie

Elle est régulièrement nettoyée avec un mélange sulfochromique. Les robinets utilisés sont des interkey de voie 4 mm, les rodages sont du type 19-26. Ils sont nettoyés à l'heptane afin d'éliminer correctement la graisse. Avant son utilisation, la verrerie est rincée à l'acétone, séchée à 120°C puis purgée une fois à chaud, refroidie sous vide et enfin redégazée deux fois.

III. PURIFICATION DES SOLVANTS

Les solvants sont distillés sous azote pendant deux heures juste avant utilisation (207). Ils sont prélevés à l'aide de seringues puis impérativement redégazés à une température légèrement supérieure à leur point de congélation. Leur stockage peut éventuellement se faire sur du titanocène (208). Les peroxydes sont éliminés par percolation sur alumine basique superactivée Woelm (OSI).

- L'éther éthylique et le THF sont séchés sur CaCl_2 puis distillés sur alliage sodium-potassium 1/3 en présence d'un peu de benzophénone.

- Le toluène est séché sur CaCl_2 et distillé sur sodium benzophénone.

- Le pentane et les alcanes en général sont d'abord rigoureusement agités 24 heures avec de l'acide sulfurique concentré, puis à nouveau pendant 24 heures avec une solution acide (H_2SO_4 3M) de permanganate de potassium (0,1M). Ensuite ils sont lavés avec de l'eau distillée et déperoxydés. Après un séchage sur sulfate de magnésium anhydre, ils sont distillés sur alliage Na/K 1/3.

- Les solvants deutériés sont déperoxydés et séchés par agitation sur alliage Na/K 1/3 puis transférés sous vide.

IV. LES REACTIFS

- Le pentaméthylcyclopentadiène (Aldrich) est mis en solution dans l'éther éthylique et séché sur tamis moléculaire 4 Å.

- Les trichlorures de lanthanide anhydres (Strem Chemical) sont utilisés sans purification sauf LaCl_3 qui est traité par SOCl_2 dans le THF.

- Le bis(triméthylsilyl)chlorométhane (Petrarch) est dilué dans l'éther éthylique et séché sur tamis moléculaire 4Å.

- Les alkylaluminiums provenant de la société Schering sont utilisés tels quels.

- Le butyléthylmagnésium (Texas alkyl) est livré à 20 % dans l'heptane.

- Les cyclopentadiényllithiums substitués (R= isopropyl, tertiobutyl ou diméthyl-1,1 benzyl) ont été synthétisés par le laboratoire de chimie des organométalliques de l'Université de Bourgogne (Pr Gautheron).

- Les comonomères (hexène-1 et méthyl-4 pentène-1), fournis par la société EniChem à Mazingarbe, ont été percolés et distillés sur alliage sodium-potassium 1/3 en présence de benzophénone.

V. TECHNIQUES OPERATOIRES

Lors du commencement des travaux sur cette classe de produits, le laboratoire n'étant pas équipé de la boîte à gants, nous avons dû modifier quelque peu certaines techniques expérimentales, et mettre au point quelques astuces de façon à pouvoir manipuler ces produits.

Notre but, n'est pas de décrire dans les moindres détails les procédures de manipulation sous atmosphère inerte, ce qui est remarquablement fait par Ellis (204 c) mais de présenter les diverses méthodes utilisées. Nous pouvons tout de même noter que les erreurs de manipulation les plus communes sont : (i) de purger un tube pour la première fois, tandis qu'un autre tube se trouve en communication avec la ligne à vide. Si ce dernier contient des produits hautement réducteurs (ex : métaux carbonyles, hydrures...), ceux ci sont oxydés et dans certain cas une explosion peut avoir lieu même si une faible quantité d'air pénètre. (ii) de réaliser une dépression dans la ligne à gaz neutre lors de la purge du matériel.

5.1. La séparation solide-liquide

La filtration peut s'effectuer soit par transfert sous azote de la suspension sur un verre fritté n°4, soit en utilisant un montage comprenant un fritté sur lequel sont fixés deux tubes de Schlenk aux extrémités. La filtration nécessite alors une rotation de 180° de l'appareillage (schéma II). Pour certains précipités trop fin tel que le LiCl, la méthode de décantation sera préférée (schéma III).

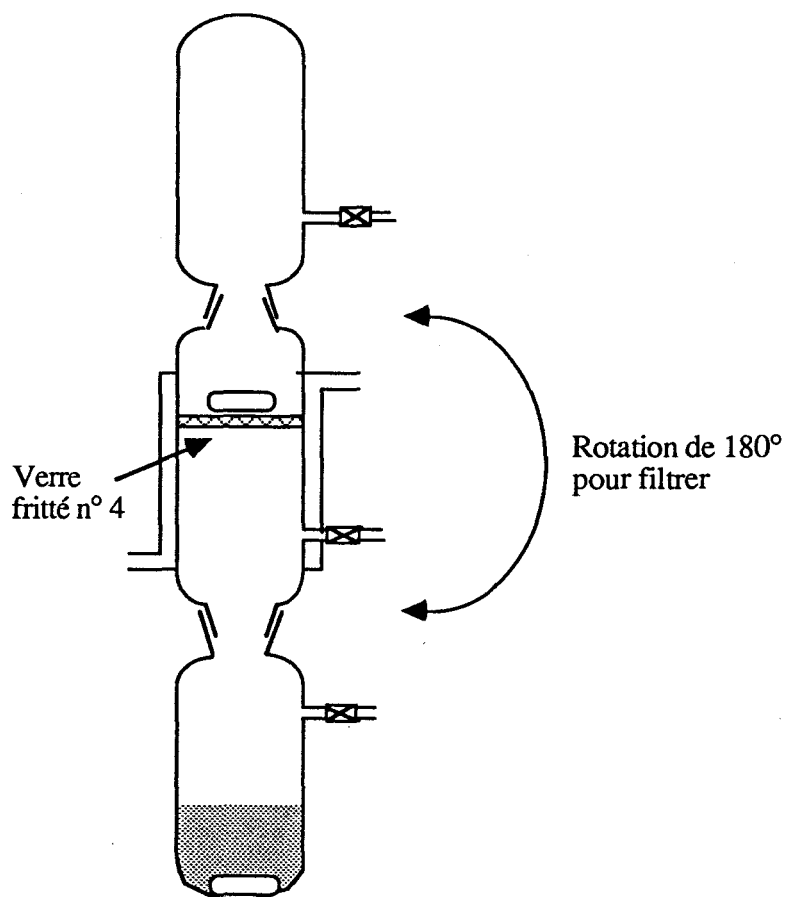


Schéma II

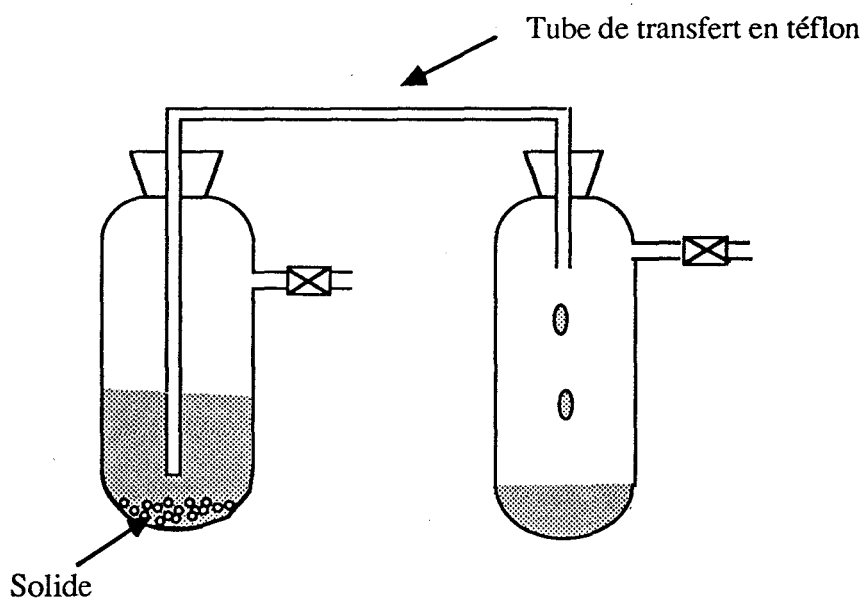


Schéma III

5.2. La cristallisation

Elle se réalise par stockage du tube de Schlenk au congélateur pendant plusieurs jours. Les cristaux sont ensuite séparés des eaux mères par décantation, lavés avec un peu de solvant

froid puis séchés sous vide. Une précaution s'impose si nous utilisons un congélateur différent de celui de la boîte à gants. En effet, le refroidissement crée une dépression, et il est alors absolument nécessaire d'isoler le tube de Schlenk de l'air humide du congélateur. Ainsi le tube est introduit dans un sac plastique qui est soigneusement fermé après plusieurs purges vide-argon.

Les échantillons analytiques recristallisés sont obtenus par la méthode de diffusion de solvants. Les couples toluène-pentane et éther diéthylique-pentane sont généralement utilisés.

5.3. Les transferts de solides

En l'absence de boîte à gants, il est possible d'utiliser le montage correspondant au schéma IV. Le tube de Schlenk (1), préalablement purgé et taré est fixé sur le système de transfert. Après une nouvelle purge, on adapte la spatule puis le tube de Schlenk (2). Le système est mis à l'horizontale et une quantité approximative de produit est prélevée. Après avoir remis l'ensemble vertical, le produit se retrouve dans le tube de Schlenk (1) qui est alors fermé, purgé et enfin repesé. Cette méthode est relativement efficace tant que l'on a pas une quantité précise à prélever.

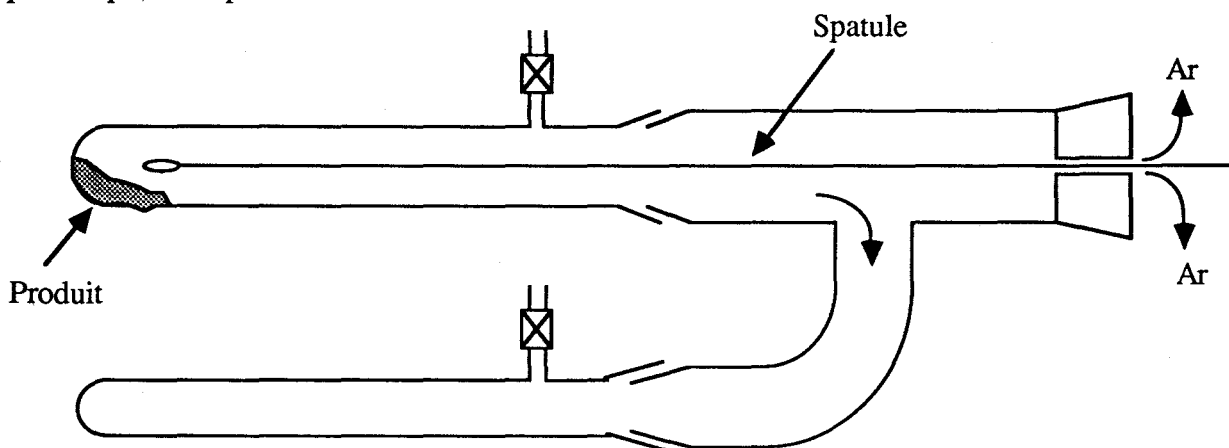


Schéma IV

5.4. L'évaporation

Elle se fait généralement à une température comprise entre 10 à 20°C. Les solvants sont condensés dans un piège (schéma V) qui a été purgé plusieurs fois au préalable.

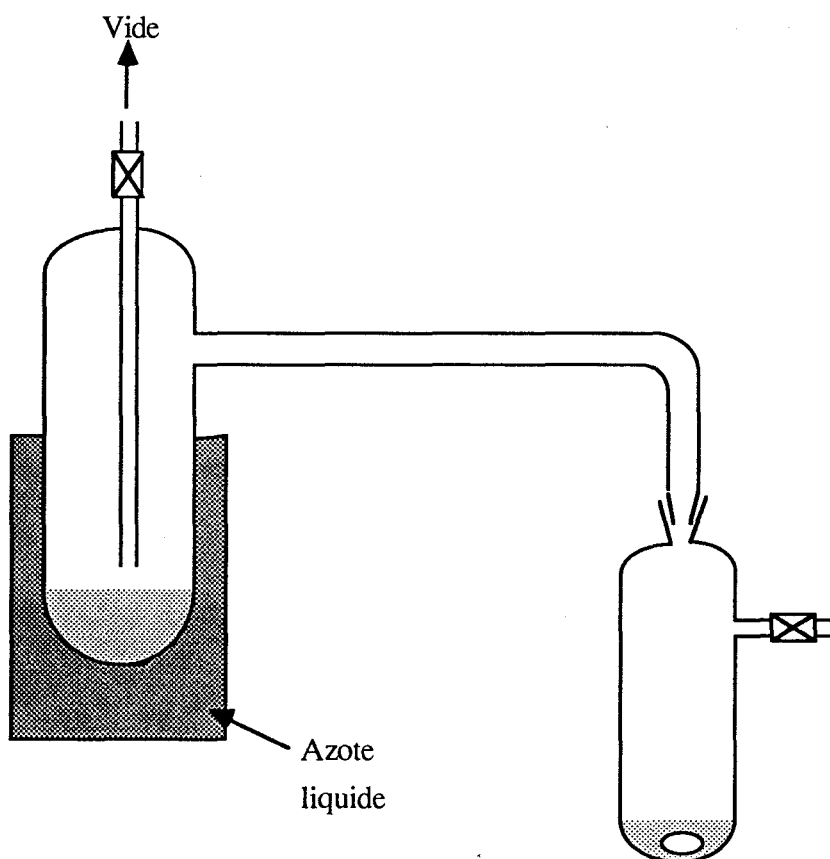


Schéma V

5.5. La sublimation

La sublimation sous vide est un procédé de purification fréquemment utilisé en chimie organométallique. Le montage que nous avons utilisé est conforme au schéma VI. Le tamis moléculaire 13X, refroidi par l'azote liquide permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-3} mmHg. Le chauffage est assuré par un four. La durée de sublimation est de l'ordre de 2 à 4 heures pour 1 à 2 grammes de produit. En revanche la température est difficilement contrôlable. Le chauffage par un bain métallique ou d'huile permet une meilleure régulation de température mais augmente la durée de sublimation.

Le problème avec ce type de montage est la faible efficacité du transfert de chaleur par conduction et convection de la source vers l'échantillon. La sublimation est en général très lente. Pool et Teuben ^(204 d) ont développé un système de chauffage par infrarouge permettant de sublimer des composés du type Cp_2MCl_2 ($M = Nb, Ta$) à $260^\circ C$ sous 10^{-3} mmHg avec des vitesses de 3 grammes par heure.

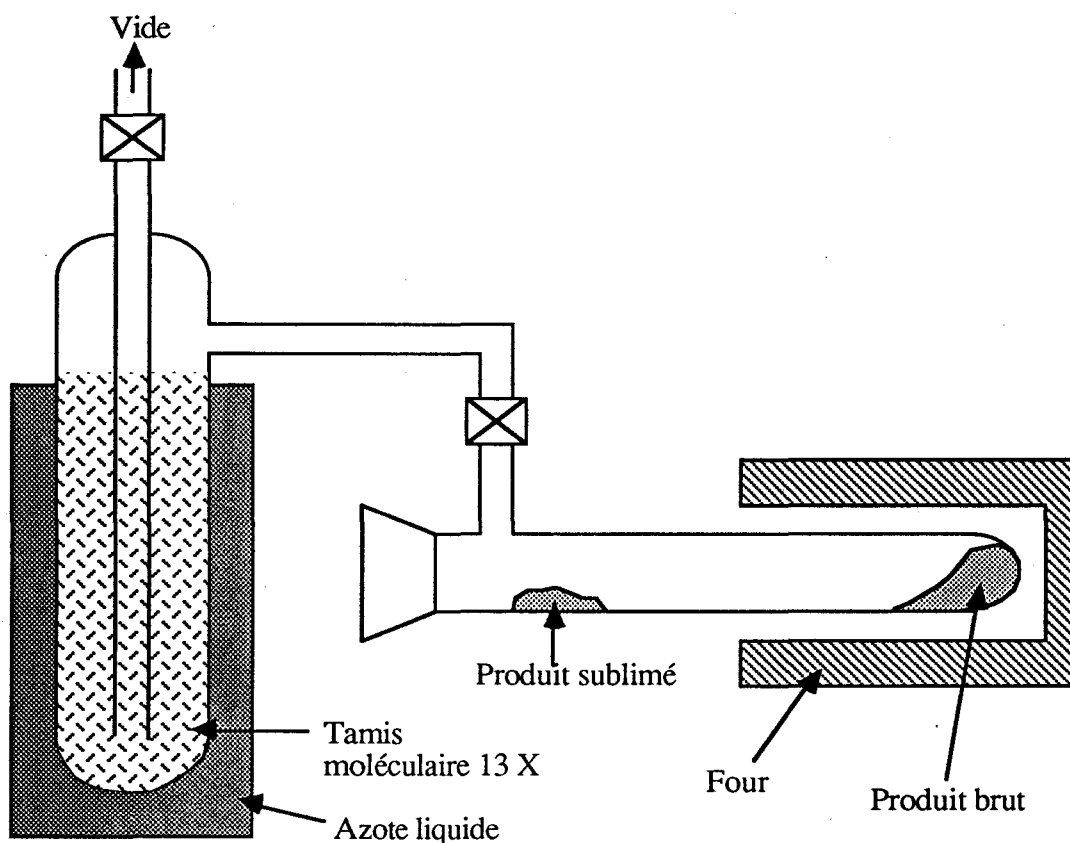


Schéma VI

5.6. Le reflux

La condensation du solvant s'effectue à l'aide d'un réfrigérant droit sous la pression du barboteur à mercure de la rampe tel qu'il est décrit dans le schéma VII. Il est déconseillé de réaliser une circulation de gaz neutre à travers l'appareillage. Lorsque le montage comprend un verre fritté pour une filtration ultérieure, le refroidissement est assuré par la double enveloppe de celui-ci (cf schéma II).

La réalisation d'une manipulation à reflux à l'intérieur d'une boîte à gants est une manipulation très difficile que nous n'avons pas utilisée. L'utilisation d'eau froide présente un risque très important de contamination par fuite ou diffusion. L'emploi d'un cryostat contenant du méthylcyclohexane comme liquide réfrigérant est une méthode coûteuse et déconseillée au point de vue sécurité.

Très récemment Stevens (209) a proposé un système utilisant l'atmosphère de la boîte à gants comme moyen de refroidissement. Ce système est facilement réalisable, peu onéreux et semble relativement efficace.

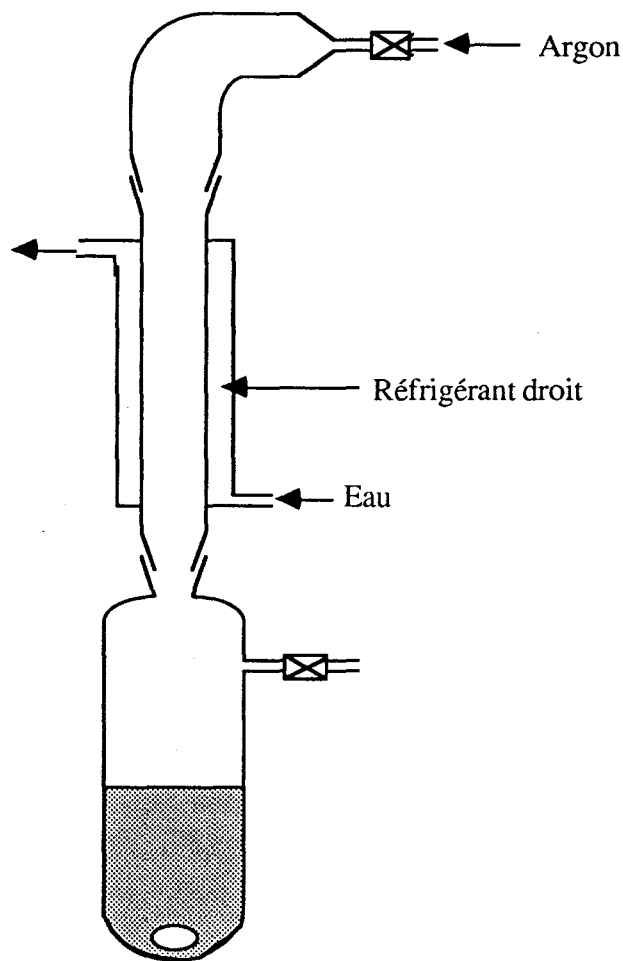


Schéma VII

VI. SYNTHÈSE

6.1. Préparation de Cp*Li (210)

Dans un tube de Schlenk d'une capacité de 300 mL, on introduit 4,9 g de Cp*H (35,8 mmol), puis 50 mL de THF et 100 mL de Et₂O. Le tout est refroidi à 0°C au moyen d'un bain de glace. Une solution étherée de BuLi (préparée par dilution de 3,6 mL de BuLi 10M/hexane dans 50 mL de Et₂O à 0°C) est additionnée à 0°C goutte à goutte à la précédente sous une vive agitation en 1 heure 1/2. Un précipité blanc volumineux de Cp*Li se forme et l'agitation devient de plus en plus difficile, voir impossible. On laisse réagir à 20°C pendant 3 heures, puis la suspension "gélatineuse" est filtrée.

Le précipité blanc de Cp*Li est lavé avec 20 mL de Et₂O et préséché sous courant d'argon et sous léger vide. Ensuite le produit est transféré dans un tube de Schlenk puis séché sous vide à 20°C (1 heure minimum).

Remarque : une coloration jaune indique une contamination par l'oxygène. Le filtrat est toujours plus ou moins jaune, mais le produit solide (Cp*Li) doit être parfaitement blanc.

Le rendement des synthèses se situe entre 90 et 95%.

6.2. Préparation de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (49)

Dans un tube de Schlenk, 4,7 g de Cp^*Li (33 mmoles) et 4,14 g de NdCl_3 anhydre (16,5 mmoles) sont mis en suspension dans 170 mL de THF. Un réfrigérant est alors fixé sur le tube de Schlenk. Le THF est porté à reflux pendant 12 heures. Peu après le début du reflux, les solides (NdCl_3 et Cp^*Li) se dissolvent pour donner une solution violette limpide.

Le THF est évaporé à 20°C sous vide. Le solide obtenu est mis sous vide pendant 2 heures à 20°C, ensuite il est extrait avec 2 fois 110 mL de Et_2O . Lorsque l'éther est ajouté, la solution est agitée pendant environ 1/2 heure, puis lors de la décantation, le LiCl se dépose. La solution surnageante est transférée dans un autre tube de Schlenk. Les fractions étherées sont réunies puis concentrées à 110 mL par évaporation de l'éther à 20°C sous vide. La solution est alors refroidie doucement à 0°C puis à -20°C pendant 2 jours. De larges cristaux violets [$\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$] sont récupérés.

Le rendement d'environ de 50% à la première cristallisation est augmenté à 70% lors de la deuxième cristallisation.

Remarque : Si l'éther est complètement évaporé, un produit de couleur verte apparaît. Il s'agit certainement de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}(\text{THF})$.

Le produit $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ a été identifié par RMN ^1H et par les produits résultant de son hydrolyse (Cp^*H et Et_2O). La présence de chlorure est déterminée par précipitation avec AgNO_3 . Enfin le lithium a été détecté par spectrométrie d'émission de flamme.

La RMN ^1H du complexe $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ dans C_6D_6 à 25°C donne un singulet (30H, CH_3 Cp^*) à 9,1 ppm, un singulet (8H, CH_2 éther) à 2,6 ppm et un singulet (12H, CH_3 éther) à 0,5 ppm. Le paramagnétisme induit une perte totale de la multiplicité.

Les composés similaires à l'ytterbium et au samarium (49) ont été synthétisés comme décrit dans la littérature par Jean François Pelletier dans le cadre de son DEA. Pour le lanthane (37), l'évaporation du THF doit se faire à une température inférieure à 10°C.

6.3. Bis(triméthylsilyl)méthyllithium (211)

Dans le réacteur (schéma III) contenant 0,9 g de lithium (pesé en boîte à gants), on ajoute 40 mL d'éther éthylique et on porte à reflux. On y introduit, par le septum, 13 mL de solution étherée de $\text{ClCH}(\text{SiMe}_3)_2$ à 3 mol/l (40 mmoles) en 1/2 heure. Le reflux est maintenu pendant 24 heures. Un précipité rouge violacé apparaît. La solution est refroidie, filtrée puis

évaporée à sec. Le produit brut est ensuite purifié par sublimation juste avant son utilisation. (rendement = 80%).

6.4. Synthèse de $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (37)

En boîte à gants, on pèse 1,5 g de $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ et 5,7 g de $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ que l'on mélange dans un tube de Schlenk. En utilisant la rampe, on y introduit à 0°C, 50 ml de toluène. La suspension est agitée 15 heures à 0°C, puis le toluène est évaporé à 20°C. Le résidu solide est séché sous vide puis extrait 3 fois avec 50 ml de pentane. Les fractions sont réunies et concentrées à 50 ml. Le produit est ensuite cristallisé à -20°C. Rendement : 50 %.

RMN ^1H (C_6D_6) : 1H (s) à 59,7 ppm; 30H (s) à 8,6 ppm; 18H (s) à -15,6 ppm.

6.5. Tentative de synthèse de $(\text{Cp}^*_2\text{NdH})_2$ (37)

Nous avons suivi le mode opératoire décrit par Marks. Le $\text{Cp}^*_2\text{NdCH}(\text{SiMe}_3)_2$, 0,5 g (0,85 mmole), a été dissous dans 30 ml de pentane. Cette solution a été agitée à 0°C pendant 2 heures sous une atmosphère d'hydrogène. Un précipité vert pâle est apparu, il a été filtré et lavé avec du pentane (2 x 5 ml).

Malheureusement, le produit que nous avons récupéré n'est actif en polymérisation qu'en présence de butyléthylmagnésium, ce qui laisse penser que ce n'est pas l'hydrure. L'analyse centésimale donne une formule brute correspondant à $(\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NdO}_{0,66})_x$. Il y a bien deux motifs Cp^* pour un néodyme, mais la fonction hydrure a dû réagir sur de l'oxygène qui aurait contaminé le produit lors de la synthèse.

RMN ^1H (C_6D_6 , 25°C) : Cf annexe.

6.6. Préparation du tris(ditertiobutylparacrésolate) de néodyme (212)

La synthèse de ce composé peut se faire par réaction de NdCl_3 sur le ditertiobutylparacrésolate de lithium ou de sodium (213). Les deux réactifs ont été essayés et les meilleurs rendements ont été obtenus avec le dérivé sodé. Dans un tube de Schlenk, on dissout 3,16 g (30 mmoles) de $(\text{NaOC}_6\text{H}_2\text{Me-4}^t\text{Bu-2,6})_3\text{OEt}_2$ dans 100 ml de THF. Cette solution est transférée sur une suspension de 2,5 g de NdCl_3 (10 mmoles) dans 50 ml de THF. Le THF est porté à reflux pendant un minimum de 40 heures. Après filtration, le THF est évaporé et le produit est sublimé vers 270°C sous 10^{-2} mmHg (rendement : 55%).

La RMN ^1H des produits d'hydrolyse montre uniquement la présence de ditertiobutylparacrésol. Le produit est exempt de THF. L'absence de chlorure est vérifiée par AgNO_3 .

6.7. Synthèse du chlorure de 1,1'(3-oxa-pentaméthylène) dicyclopentadiényl néodyme (57)

Le ligand est préparé par réaction à -10°C , de 50 ml de cyclopentadiénylsodium 2 M dans le THF (Aldrich) sur 7 g de 2,2' dichlorodiéthyléther, préalablement séché sur tamis moléculaire. Le temps de réaction est de 90 min à -10°C puis de une nuit à température ambiante. Après filtration, cette solution est additionnée goutte à goutte sur 100 ml de THF contenant 4 g de sodium. Le tout est chauffé à 45°C pendant 5 heures. La solution contenant le sel disodique du ligand est récupérée et titrée par l'acide chlorhydrique 0,5 N (bleu de bromothymol). On trouve une concentration de 0,29 mol/l.

A 6,9 g de $\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ (17,5 mmoles), on ajoute 80 ml de THF et ensuite à -30°C , 60,5 ml (17,5 mmoles) de la solution de ligand dans le THF. On laisse réagir 2 heures à -30°C puis une nuit à 20°C . La solution est filtrée et le filtrat est concentré à un volume de 20 ml. Le complexe est précipité par addition de 50 ml de pentane, il est filtré puis réextrait avec 2 fois 40 ml de THF. Après concentration à 20 ml, une nouvelle précipitation par le pentane (40 ml) donne 4,2 g de produit. Rendement 63 %.

6.8. Préparation du chlorure de bis (α -cuménylcyclopentadiényl) néodyme

3 g d' α -cuménylcyclopentadiényllithium (16 mmoles) et 1,98 g (8 mmoles) de NdCl_3 sont introduits dans un tube de Schlenk. On y ajoute 150 ml de THF, que l'on porte ensuite à reflux pendant au minimum 48 heures. La solution bleu vert est homogène. Le THF est évaporé sous vide et le résidu solide est extrait avec 3 fois 50 ml d'éther éthylique. Par décantation, on sépare le LiCl qui précipite. On récupère les fractions étherées, que l'on concentre à environ 30 ml. Le complexe ne cristallisant pas par refroidissement à -20°C , il est cristallisé par addition de 50 ml de pentane. Le produit blanc qui précipite lors de l'addition du pentane est éliminé par décantation. La solution est stockée à 20°C et après 24 heures un complexe bleu a cristallisé. Curieusement, le complexe récupéré est très peu soluble dans l'éther éthylique et il ne peut pas être recristallisé dans un mélange éther / pentane. Les échantillons analytiques ont été obtenus par recristallisation avec le couple toluène / pentane.

6.9. Synthèse de $(\text{tBuCp})_2\text{NdCl}(\text{THF})_2$ (55)

1,5 g de NdCl_3 et 1,54 g de tBuCpLi sont mis en suspension dans 100 ml de THF qui est ensuite porté à reflux pendant environ 72 heures. Le reflux est stoppé lorsque les réactifs solides initiaux se sont entièrement dissous. Le THF est éliminé par évaporation sous vide à 0°C et le solide restant est extrait avec 2 fois 50 ml d'éther diéthylique. Après concentration le

complexe au néodyme n'a pas pu être cristallisé que ce soit par refroidissement ou par dilution dans du pentane. L'éther diéthylique a donc été totalement évaporé et le solide redissous dans 200 ml de toluène. Cette solution ($[Nd] = 25 \text{ mmol} / l$) a été utilisée pour les tests de polymérisation.

6.10. Réaction entre $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ et $Ph_3PCHCOPh$

1,92 g de $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (3 mmoles) sont dissous dans 50 ml de toluène. A cette solution on ajoute lentement à 20°C, une solution de 1,14 g de benzoylméthylène triphényl phosphorane (214) dans 100 ml de toluène. La couleur de la solution vire lentement du bleu au vert. Le mélange est agité une nuit à 20°C. Le toluène est complètement évaporé et le solide vert restant est lavé avec deux fois 10 ml de pentane, puis il est séché sous vide. Les tentatives de cristallisation ont échoué, le produit précipite à chaque fois.

6. 11. Réaction entre $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ et $CF_3COCH_2COCF_3$

2 mmoles d'hexafluoroacétylacétone dissous dans 100 ml de toluène sont additionnées lentement avec agitation à - 80°C sur une solution de $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (2 mmoles) dans le toluène. La couleur passe graduellement du bleu au rouge et quand l'addition est terminée la température de la solution est ramenée doucement à 20°C. Le complexe obtenu n'a pas été isolé. Les tests de polymérisation ont été effectués avec la solution réactionnelle.

6.12. Préparation du système catalytique: alkylation de $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$

Pour les tests de polymérisation au laboratoire (ballon ou autoclave), la préparation du système catalytique est la suivante : le complexe $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1mmole) est dissous dans 10 ml de toluène. On ajoute la quantité de butyléthylmagnésium, ou tout autre agent alkylant MR_x convenable, correspondant au rapport M/Nd voulu. On laisse réagir environ 1 heure à 20°C puis la solution est injectée dans le réacteur de polymérisation.

Pour les essais pilote, le mode opératoire varie quelque peu. La concentration du catalyseur est obtenue par dilution dans de grandes quantités d'isopar L (~2 litres). Il est préférable de passiver, au préalable l'isopar L avec la moitié de la quantité de BEM utilisée (l'autre moitié étant réservée à l'alkylation du précurseur).

Exemple de préparation de 2 litres de catalyseur à 1 mmol/l et un rapport Mg/Nd = 3 : Un ballon de 2 ou 3 litres est **purgé à chaud** puis est rempli avec 1870 mL d'isopar L. On y ajoute 15 ml de BEM à 0,2 M et on laisse passiver pendant une nuit. Dans un ballon de 250 ml, contenant 2 mmoles de précurseur, on introduit 100 mL de toluène. Quand le produit est

dissous, on additionne 15 ml de BEM (0,2 M). La solution est agitée pendant une heure puis elle est transférée sur la solution d'isopar L préparée la veille. Le catalyseur ainsi préparé est utilisé dans les heures qui suivent.

VII. TESTS DE POLYMERISATION

7.1. Test à pression atmosphérique

Un ballon à double enveloppe de 1 litre, muni d'une prise de température, d'une arrivée d'éthylène et d'un septum (schéma VIII) est séché à 120°C puis purgé trois fois. Ce ballon est passivé avec une solution de BEM dans l'isopar L (500 ml à = 10 mmol/l) pendant une heure à 80°C. Ensuite cette solution est évacuée puis remplacée par 500 ml d'isopar propre. Lorsque celui-ci atteint la température de polymérisation voulue (80°C), le solvant est saturé par l'éthylène, dont la ligne a été préalablement purgée pendant quelques minutes à débit maximum, sous une pression de 1,1 bar. L'excès d'alkylant (BEM) puis le catalyseur (0,2 mmole dans 10 cm³ de toluène) sont alors introduits par le septum. On suit la consommation d'éthylène en fonction du temps par l'intermédiaire d'un débitmètre.

Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 mL d'alcool éthylique. Le polymère est précipité dans 1 litre d'alcool éthylique ou isopropylique, filtré sur Büchner, lavé à l'heptane puis à l'alcool éthylique et séché à 80°C pendant 48 heures.

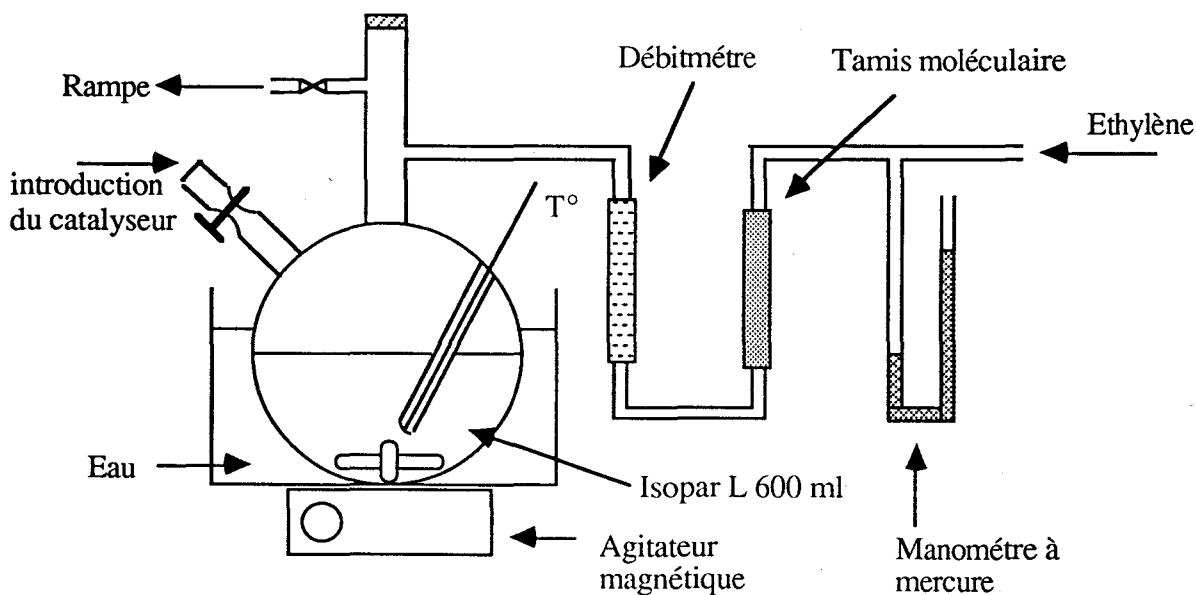


Schéma VIII

7.2. Test en autoclave à 50 bar

L'autoclave utilisé permet de travailler jusqu'à une pression et une température de 150 bar et 200°C. Il est muni d'une agitation mécanique, d'une arrivée de gaz et d'une pastille de sécurité de 200 bar. Sa capacité est de 100 mL.

Le catalyseur (0,1 mmole) en solution dans le toluène (50 ml) est introduit dans l'autoclave préalablement séché à 120°C sous vide puis refroidi à 20°C et dégazé. L'éthylène est introduit dans le réacteur jusqu'à la pression désirée (= 50 bar) et l'agitation est mise en route. On suit l'évolution de la température en fonction du temps. En général, la température augmente à 120-150°C et la pression chute à quelque bars. Si au bout de quelques minutes, ni la température, ni la pression n'ont évolué, cela signifie que le catalyseur est peu ou pas actif. On peut alors examiner son comportement à plus haute température. le réacteur est chauffé à 140°C et maintenu à cette température pendant 1 heure. Après refroidissement, le polymère est récupéré par précipitation avec de l'alcool éthylique puis traité avec une solution d'acide chlorhydrique afin d'éliminer les résidus catalytiques.

7.3. Test à haute température

Ces tests ont été effectués au centre de recherche de la société ECP EniChem Polymères france à Mazingarbe. L'autoclave est conçu pour travailler à une température comprise entre 20 et 250°C, à une pression constante de 6 bars. L'autoclave (schéma IX), d'une capacité de 1 litre, est muni:

- d'une résistance électrique pour le chauffage du milieu réactionnel.
- d'un sas d'injection de 20 ml, qui permet l'introduction du catalyseur par surpression à l'azote 8 bar.
- d'un agitateur mécanique tournant à 1500 tours/minute.
- d'un manomètre (0-10 bar) et d'une pastille d'éclatement.
- d'une arrivée d'éthylène.
- d'une vanne de fond pour l'évacuation de la solution de polymère.

Le circuit d'éthylène comprend une vanne de purge, une bouteille tampon et une série de débitmètres qui permettent de mesurer des débits variant de 100 à 3000 l/h.

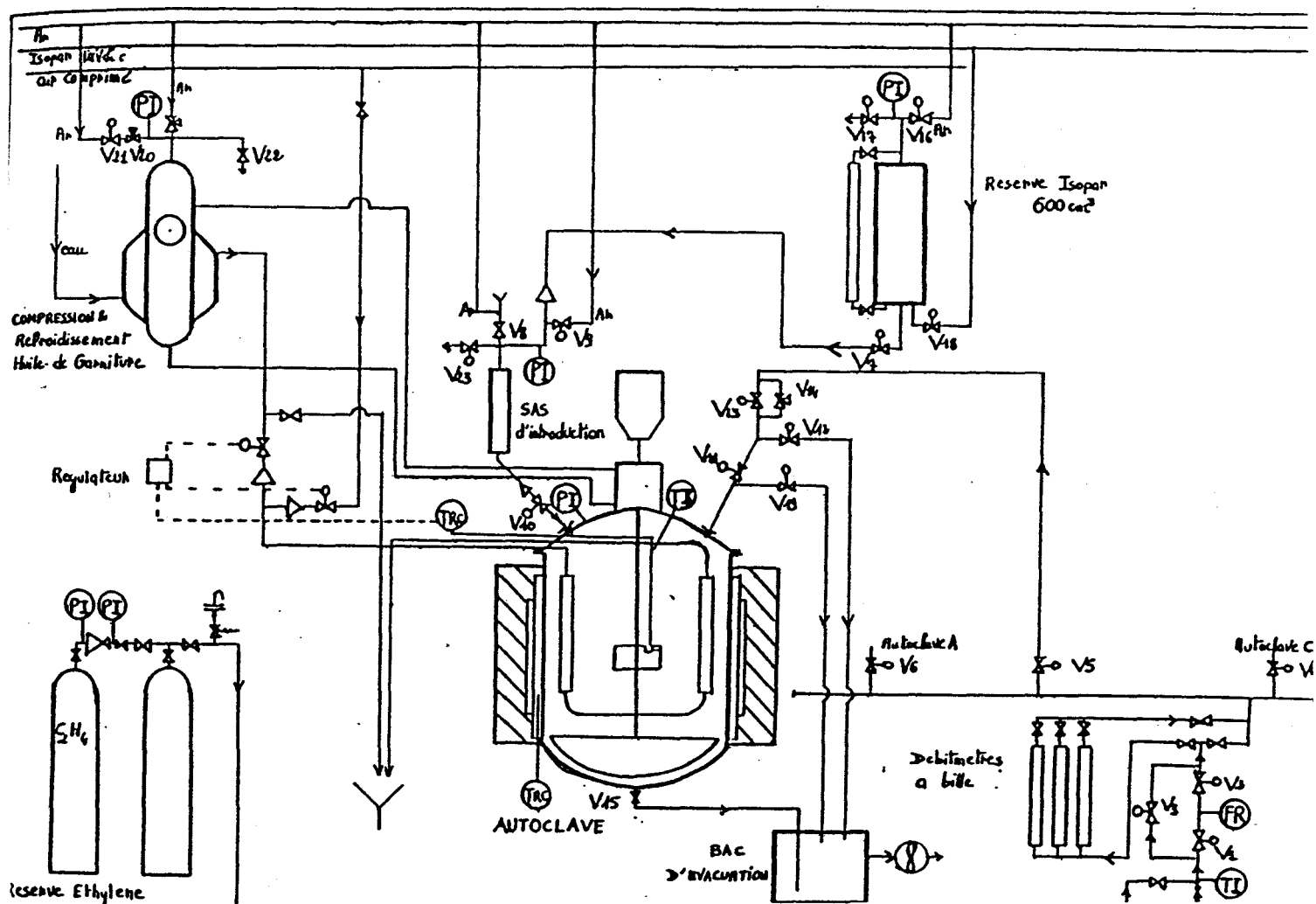


Schéma IX

Avant chaque essai, on procède à une passivation de l'autoclave pour éliminer les impuretés. Elle se fait par injection de 10 ml de dialkylmagnésium 1 M et de 600 ml d'isopar L, puis chauffage à 160°C pendant 45 minutes. Le réacteur est ensuite vidangé et rincé avec 600 ml d'isopar pendant quelques minutes. Après évacuation, on introduit à nouveau 600 ml d'isopar. Quand la température de polymérisation est atteinte, il faut éliminer la pression partielle de l'isopar (1 bar à 200°C) par décompression à pression atmosphérique au moyen de la purge, en prenant bien garde d'arrêter l'agitation. Le circuit d'éthylène est purgé pendant 2 minutes avec un débit de quelques centaines de litres par heure. Ensuite, par l'intermédiaire d'un by-pass, l'éthylène est introduit dans le réacteur. Après saturation du solvant, l'arrivée d'éthylène est ouverte au maximum. Le sas d'introduction est purgé à l'azote par mise en pression sous 8 bar et décompression successives. On introduit alors dans le sas 0,1 mmole de catalyseur soit 10 ml d'une solution à 10 mmol/l.

Enfin l'essai proprement dit se déroule de la manière suivante :

1) Arrêt de l'agitation.

2) Injection du catalyseur: mise sous pression 8 bar, puis ouverture vers l'autoclave pendant une seconde. L'opération est renouvelée une seconde fois pour être certain d'avoir introduit la totalité du catalyseur.

3) La remise en marche de l'agitation constitue le temps zero de la polymérisation. A partir de cet instant, la lecture du débit se fait toutes les cinq secondes durant une minute. L'essai est alors terminé.

4) L'arrivée d'éthylène est coupée, l'agitation est stoppée et la solution de polymère est évacuée par la vanne de fond vers le bac de vidange. Un balayage d'azote est établi pour chasser les vapeurs.

5) L'autoclave est rincé avec 600 ml d'isopar propre pendant 30 minutes à 160°C, puis repassivé pour un nouvel essai.

Lorsque l'on veut récupérer le polymère en fin d'essai, l'autoclave est vidangé dans un béccher de 5 litres contenant 1 litre d'isopropanol ou d'isopar L. Le polymère est précipité avec 3 litres d'isopropanol ou d'acétone (pour les faibles masses moléculaires) puis refroidi, filtré, lavé et séché sous vide à 60°C pendant 10 heures.

Expression des résultats

En catalyse Ziegler, les polymérisations présentent en général des cinétiques de désactivation d'ordre 1 ou 2 et quelques fois une cinétique intermédiaire. Les différents termes accessibles sont:

* K_p : constante de vitesse de polymérisation initiale exprimée en $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ et calculée en utilisant le débit d'éthylène extrapolé au temps zero. Pour une cinétique de premier ou de second ordre le K_p s'exprime de la façon suivante:

$$K_p = \frac{D_0}{3600 \times V_m \times [C] \times [E]}$$

D_0 = débit initial en l / h

$[C]$ = concentration du catalyseur en mol / l (10^{-4} mol / l)

$[E]$ = concentration d'éthylène en mol / l dans la phase liquide (0,197 à 160°C; 0,17 à 200°C). $[C_2H_4] = 0,305 - 6,75 \cdot 10^{-4} T$

V_m = volume molaire de l'éthylène (25 l / mol)

* k_d : constante de vitesse de désactivation du catalyseur exprimée en s^{-1} . Elle se calcule en traçant la tangente à la courbe du débit d'éthylène en fonction du temps (sur une échelle semilogarithmique) à 20 secondes, K_{d2} étant la constante de désactivation d'ordre 2, exprimée en $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Pour un ordre 1:

$$K_d = \frac{\ln(D_o / D_t)}{60}$$

Pour un ordre 2 :

$$K_{d2} = \frac{(D_o / D_t) - 1}{[C] \times t}$$

* PE = rendement en polymère en g de PE / (mmol de métal. min. mol. l⁻¹ d'éthylène).

Pour un ordre 1 :

$$PE = \frac{(D_o - D_t) \times 1,15}{3600 \times K_d \times [C] \times [E]}$$

Pour un ordre 2 :

$$PE = \frac{\ln(D_o / D_t)}{1 / D_t - 1 / D_o} \times \frac{1,15}{60 \times [C] \times [E]}$$

Densité de l'éthylène = 1,15.

Dt = débit au temps t (60 s).

Dans le cas d'une cinétique intermédiaire, le rendement est calculé par intégration de la courbe (débit d'éthylène en fonction du temps).

Pour des essais de copolymérisation, le comonomère est introduit par le sas lorsque l'autoclave est froid. Quand la température de polymérisation est atteinte, on n'effectue pas de décompression. Ainsi la pression partielle en éthylène ($P_{C_2H_4} = P_{totale} - P_{isopar} - P_{comonomère}$) et sa concentration en solution varient par rapport à un essai d'homopolymérisation. On ne peut donc plus calculer les rendements et les constantes de polymérisation. Seules les quantités d'éthylène consommé peuvent être comparées. *

7.4. Tests au pilote monozone

Le procédé autoclave haute pression, haute température a été développé par CDF Chimie; il permet la fabrication de polyéthylène de basse, très basse et ultra basse densité.

Les pilotes du centre de recherche de Mazingarbe assurent des conditions de travail proches de celles des usines. Le domaine de température se situe entre 160 et 280°C, la pression est comprise entre 600 et 2000 bar. Le pilote multizone est d'une conception proche de l'usine de Dunkerque.

Le pilote monozone quant à lui est plus simple, il est constitué d'un réacteur de 1 litre possédant une seule entrée de catalyseur. Le milieu réactionnel est une phase hypercritique composée de polymère à l'état fondu et des gaz de polymérisation. Après séparation du polymère et des graisses, les gaz sont recyclés. Le réacteur adiabatique travaille en isotherme, l'importante exothermicité de la réaction de polymérisation (800 cal/g de C₂H₄ polymérisé) sert

à réchauffer les gaz frais alimentant le réacteur. La température est régulée par le débit de catalyseur. La productivité dépend de la différence entre la température de polymérisation et celle des gaz entrant dans le réacteur. Les conversions sont de 10 à 20 %.

Principaux paramètres de polymérisation

- La pression : une augmentation de pression provoque une élévation de la concentration en monomère et de la densité du milieu. Elle permet d'obtenir une meilleure solubilité du milieu réactionnel.

- La température : elle influe sur le taux de conversion (paramètre économique) et sur les masses moléculaires du polymère.

- Le temps de séjour : il est défini comme étant le rapport volume du réacteur sur le débit d'alimentation des gaz. Il dépend de la vitesse d'agitation et des débits de gaz. Il est important de préciser qu'il influe sur la conversion et le rendement catalytique. Une bonne stabilité des débits de gaz est donc nécessaire pour obtenir un essai exploitable.

VIII. ANALYSES

8.1. Analyses RMN.

Les spectres de routine ont été effectués sur un 60 MHz pour le proton et un 80 MHz pour le phosphore 31 et le carbone 13. Les spectres des complexes paramagnétiques et des polymères ont été réalisés sur un Bruker WP 400 MHz.

8.2. Spectrométrie de masse.

Les spectres de masses ont été réalisés sur un appareil Riber 10-10 couplé à un chromatographe en phase gazeuse Delsi série 30.

8.3. Chromatographie en phase gaz.

Le chromatographe utilisé est un Delsi série 30. La colonne est une CP sil-5 CB (capillaire) de 50 mètres.

8.4. Analyses des polymères

Mis à part la RMN, toutes les analyses des polymères ont été faites par les services d'analyses du centre de recherche d'EniChem à Mazingarbe.

8.4.1. Masse volumique et indice de fluidité.

La fabrication d'une plaque de polyéthylène absente de tout défauts (bulle d'air) est nécessaire pour déterminer la masse volumique selon la norme ASTM 1505. L'indice de fluidité mesuré, selon la norme ASTM D1238, est la quantité de polymère qui s'écoule à travers une filière à 190°C, sous l'effet d'un poids de 2,16 Kg.

8.4.2. Infrarouge.

Les analyses infrarouges sont effectuées sur un Perkin Elmer dispersif 221, après avoir transformé le polyéthylène en un film d'épaisseur précise et constante. L'infrarouge permet d'identifier et de doser la présence de branchements (méthyl, éthyl...) et de doubles liaisons (vinylique et internes). Les très faibles masses de nos polymères ont posé quelques problèmes pour la réalisation des films et les analyses quantitatives ont rarement pu être faites.

8.4.3. Chromatographie par perméation de gel (GPC).

La GPC donne deux types de répartition moléculaire:

- La masse moléculaire moyenne en nombre (fonction de distribution numérale)

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N_i molécules de polymère de masse M_i .

- La masse moléculaire moyenne en poids (fonction de distribution pondérale)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

L'indice de polydispersité correspond au rapport $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Le pourcentage de masses moléculaires inférieures à 5000 est noté B.

Toutes ces grandeurs ont été mesurées sur Waters CPG 150C à haute température. Les colonnes (Varian, Tosoh TSK gel série H (HT)) d'un diamètre de 7,5 mm et d'une longueur de 30 cm, sont remplies avec un polystyrène réticulé au divinylbenzène.

8.5. Analyses pondérales.

Les échantillons sont envoyés en tube sellé sous vide, à Mikroanalytisches Labor Pascher P.O. Box 2129 d 5480 Remagen 2 (Allemagne).

8.6. Analyses RPE.

L'analyse des complexes au néodyme par résonance paramagnétique électronique n'a pas été possible car le temps de relaxation du néodyme est trop rapide pour pouvoir détecter les signaux à la température de -196°C . L'analyse de ces complexes nécessite des appareils équipés pour travailler à la températures de l'hélium liquide (216).

CONCLUSION GENERALE

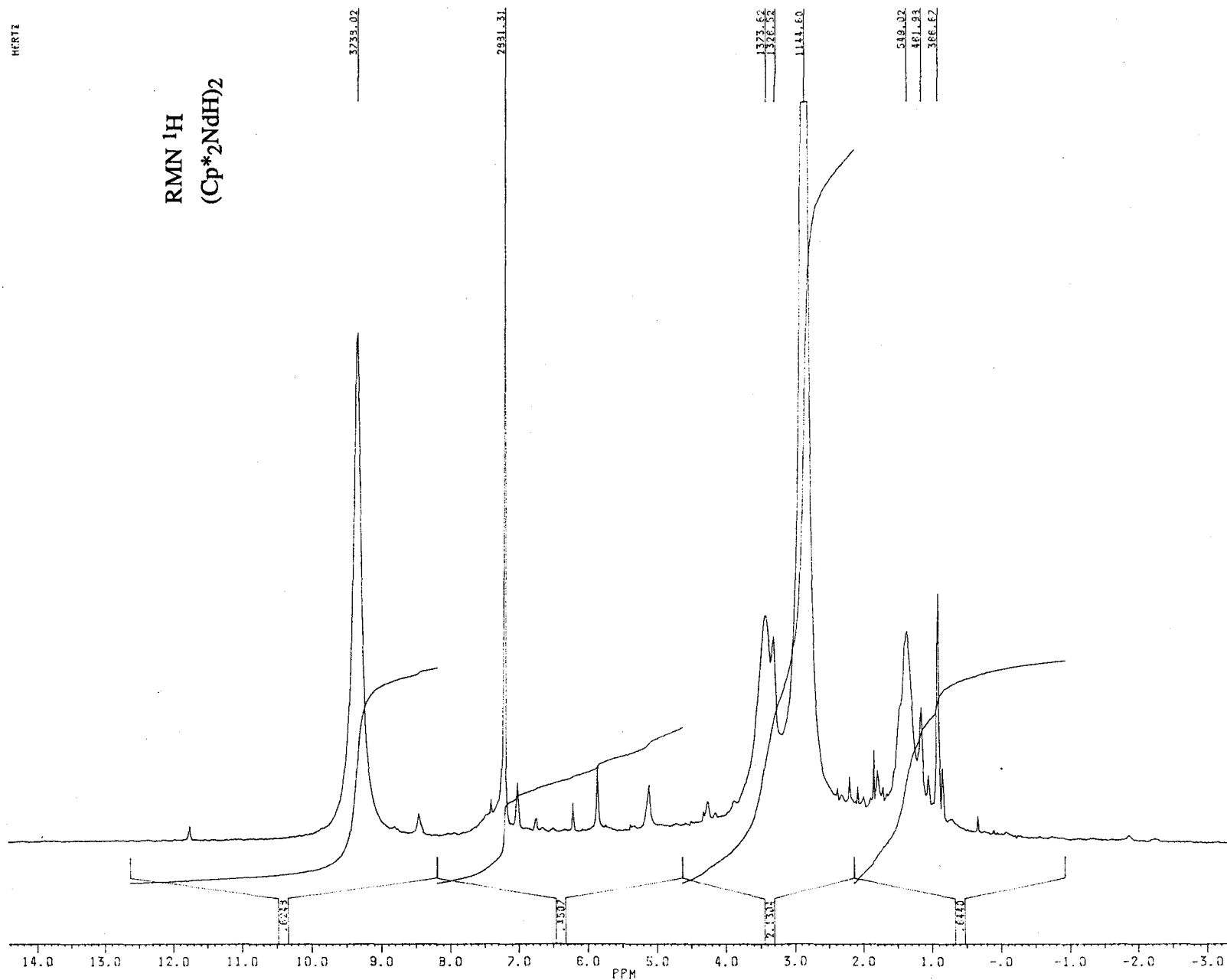
De par leur même configuration électronique, les alkylanthanocènes et les catalyseurs métallocéniques des métaux du groupe IV (Ti, Zr, Hf) possèdent des chimies très similaires. Les dérivés du zirconium et du hafnium ont un avenir industriel certain tandis que ceux des lanthanides ont plutôt tendance à être utilisés en recherche fondamentale. Toutefois, nous avons montré qu'une application industrielle de ces catalyseurs à base de lanthanides est tout à fait réalisable, mais pas viable à cause de leur mauvaise aptitude à la copolymérisation et du coût de leur élaboration pour le polyéthylène haute densité comparativement aux procédés déjà existants pour ce produit. Cependant, ils sont capables, à haute température et basse pression, de produire des α oléfines supérieures d'environ 100 atomes de carbone (à 160°C, 6 bar), valeur qui est aisément modulable en faisant varier la température et la pression, ce qui représente un atout considérable en cas d'application industrielle.

Par ailleurs, il n'est pas interdit de penser que par un choix judicieux du métal et / ou par modification du ligand cyclopentadiényle, on puisse obtenir des catalyseurs aptes à la copolymérisation. Dans cette hypothèse, une nouvelle génération de catalyseurs homogènes, de propriétés similaires aux métallocènes du groupe IV qui font l'objet d'applications industrielles de plus en plus établies en particulier pour la synthèse de polymères à haute valeur ajoutée, pourrait ainsi voir le jour.

ANNEXES

HERTZ

RMN 1H
(Cp*2NdH)2



~~EXPER~~

BLON2901.001
 DATE 29-10-91
 TIME 10:24

SF 400.134
 SFO 400.130
 SFO2 0.0
 Q1 4300.000
 Q1 16384
 TD 16384
 SW 55555.556
 HZ/PT 6.782
 VD 0.0

FW 4.0
 RD 0.0
 RD 0.147
 RG 100
 NS 4400
 TE 233

DE 13.8
 DR 12
 DW 9
 FWH 69500
 Q2 0.0
 DP 10L FM

LB 2.000
 GB 0.0
 NC 7
 CX 30.00
 CY 0.0
 F1 14.420P
 F2 -3.461P
 M1 .01
 DC 1.000
 HZ/CM 238.489
 PPM/CM .586
 IS 2
 SR 4396.19

RMN 1H
(Cp*2NdH)2
Suite

-12.2663

-36.0323

~~BRUKER~~

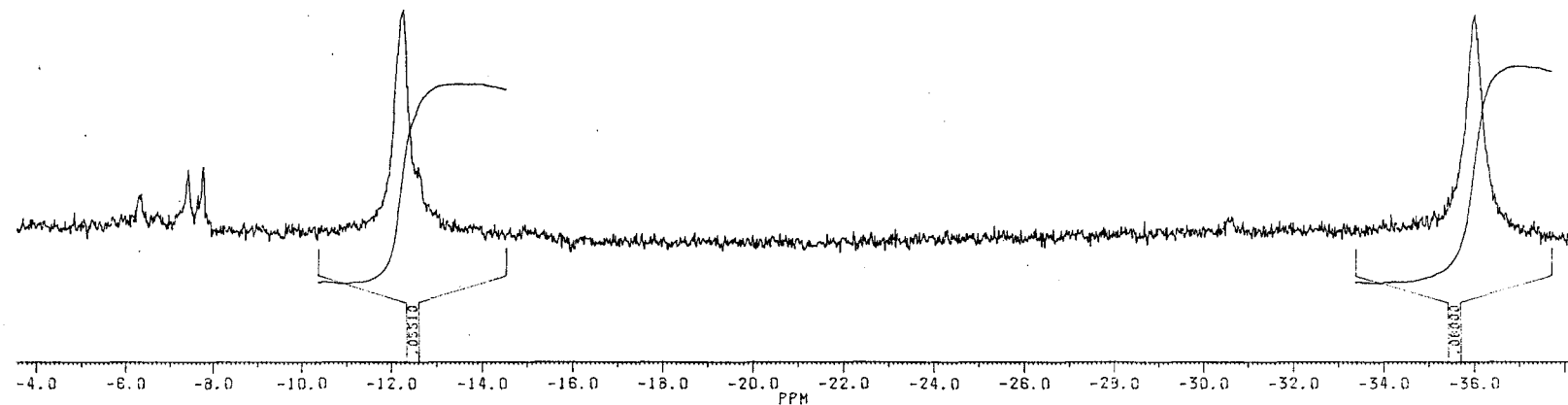
CLON2901.001
DATE 29-10-91
TIME 10:24

SF 400.134
SFO 400.130
SF02 0.0
Q1 4300.000
SI 16394
TD 16394
SW 55555.556
HZ/PT 6.732
VD 0.0

PW 4.0
RD 0.0
AQ 147
RG 100
NS 4400
TE 233

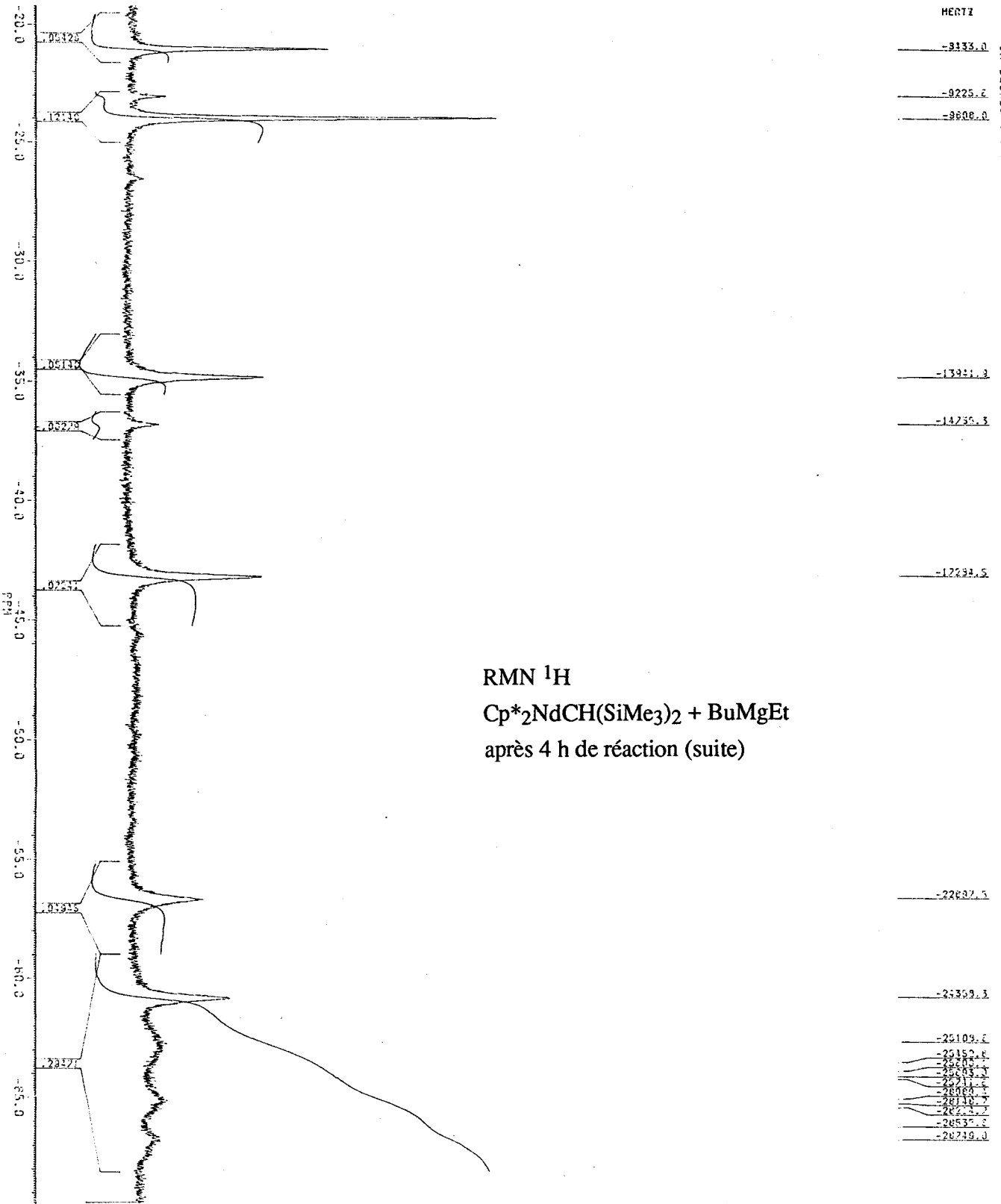
DE 13.3
DS 12
DM 3
FW 63500
Q2 0.0
DP 10L P0

LB 2.000
GB 0.0
NC 7
CX 30.00
CY 0.0
FJ 5.562P
FZ -59.239P
KI 0.0
DC 1.000
HZ/CM 462.511
PPM/CM 1.156
JS 2
SR 4396.19



HERTZ

1H CLMND 1 C0016



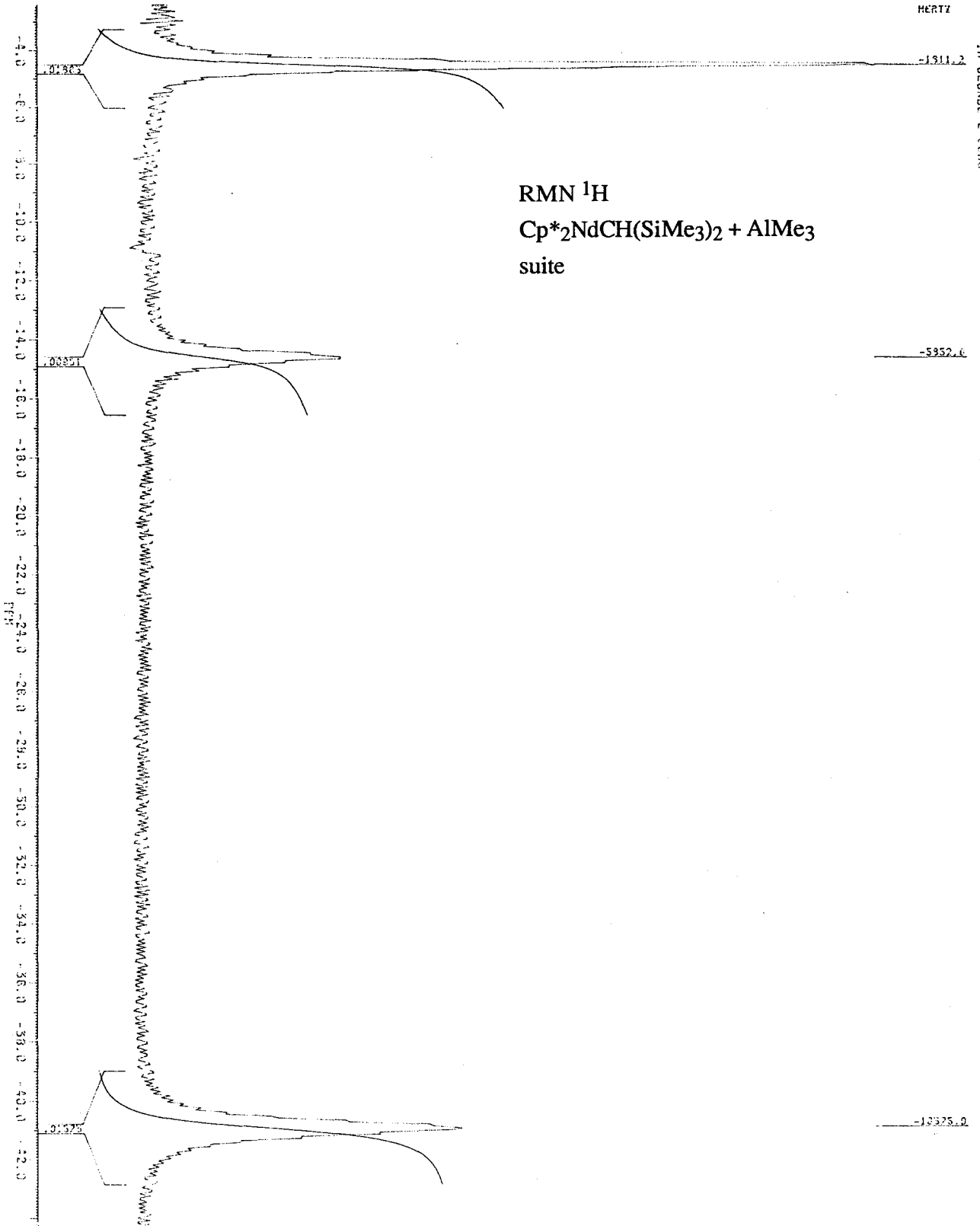
RMN ¹H
 Cp*₂NdCH(SiMe₃)₂ + BuMgEt
 après 4 h de réaction (suite)

23.12
 23.13
 35.13
 35.23
 42.12
 53.15
 53.16
 53.17
 53.18
 53.19
 53.20
 53.21
 53.22
 53.23
 53.24
 53.25
 53.26
 53.27
 53.28
 53.29
 53.30
 53.31
 53.32
 53.33
 53.34
 53.35
 53.36
 53.37
 53.38
 53.39
 53.40
 53.41
 53.42
 53.43
 53.44
 53.45
 53.46
 53.47
 53.48
 53.49
 53.50
 53.51
 53.52
 53.53
 53.54
 53.55
 53.56
 53.57
 53.58
 53.59
 53.60
 53.61
 53.62
 53.63
 53.64
 53.65
 53.66
 53.67
 53.68
 53.69
 53.70
 53.71
 53.72
 53.73
 53.74
 53.75
 53.76
 53.77
 53.78
 53.79
 53.80
 53.81
 53.82
 53.83
 53.84
 53.85
 53.86
 53.87
 53.88
 53.89
 53.90
 53.91
 53.92
 53.93
 53.94
 53.95
 53.96
 53.97
 53.98
 53.99
 54.00

HERTZ

1H CLONDE 2 C018

RMN 1H
Cp*2NdCH(SiMe3)2 + AlMe3
suite



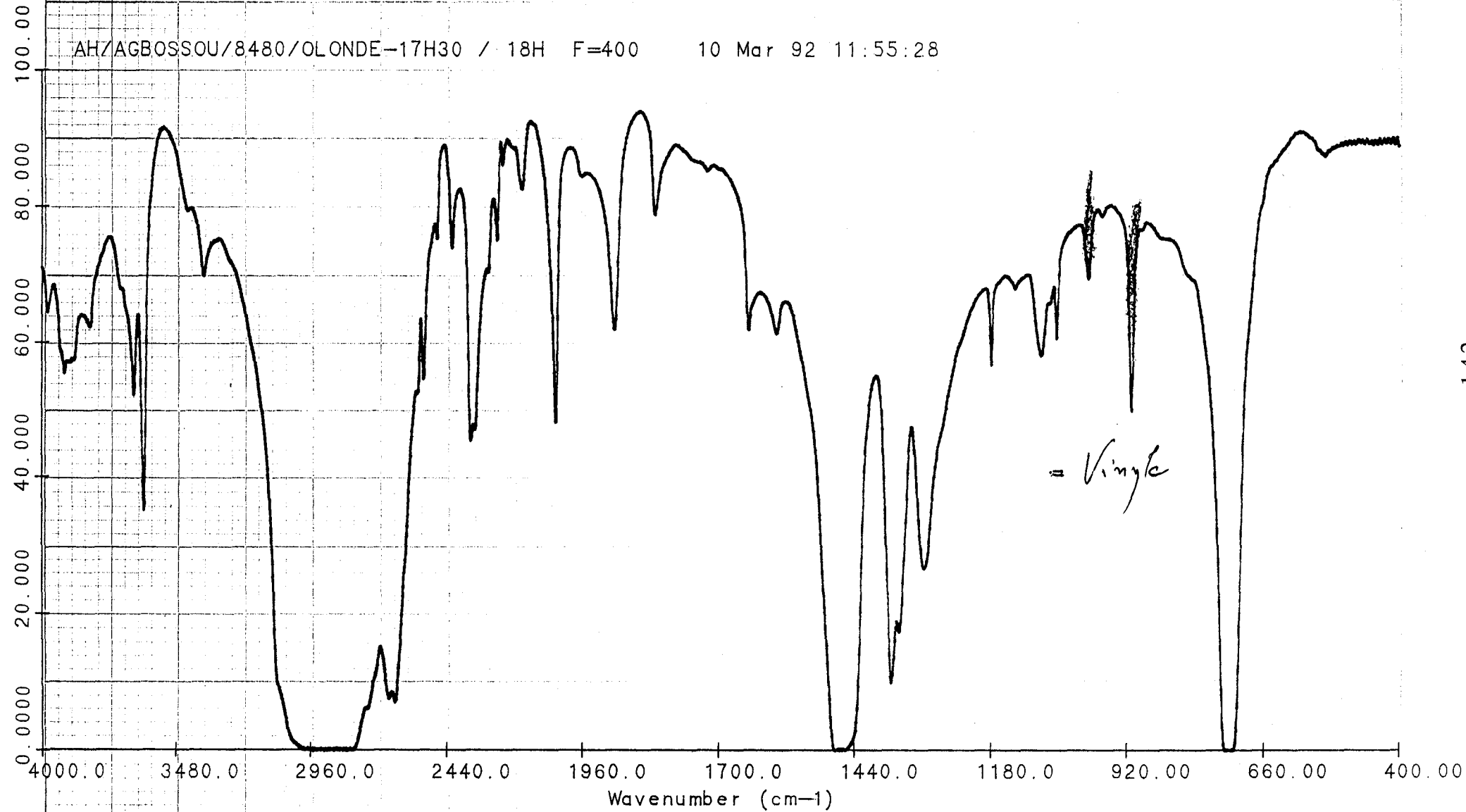
-5352.6

-10325.0

~~EXOR~~
 92ND02.02
 0511 20:5:92
 TIME 15:55
 SE 400.154
 SFO2 400.150
 Q1 4100.000
 P1 65036
 SW 8335.253
 HZ/T 2.248
 VD 2.0
 PW 4.0
 SO 0.0
 RG 1.303
 NS 400
 TE 295
 DE 10.0
 OR 10.0
 FW 150000
 SZ 0.0
 DF 10L F0
 LB 0.0
 GC 0.0
 MC 0.0
 CX 30.00
 F1 -2.228F
 F2 -4.228F
 M1 0.0
 M2 0.0
 HE/CM 52.828
 PEN/CM 1.594
 IS 1
 SR 1807.66

Polyéthylène
linéaire à
extrémité
vinylique

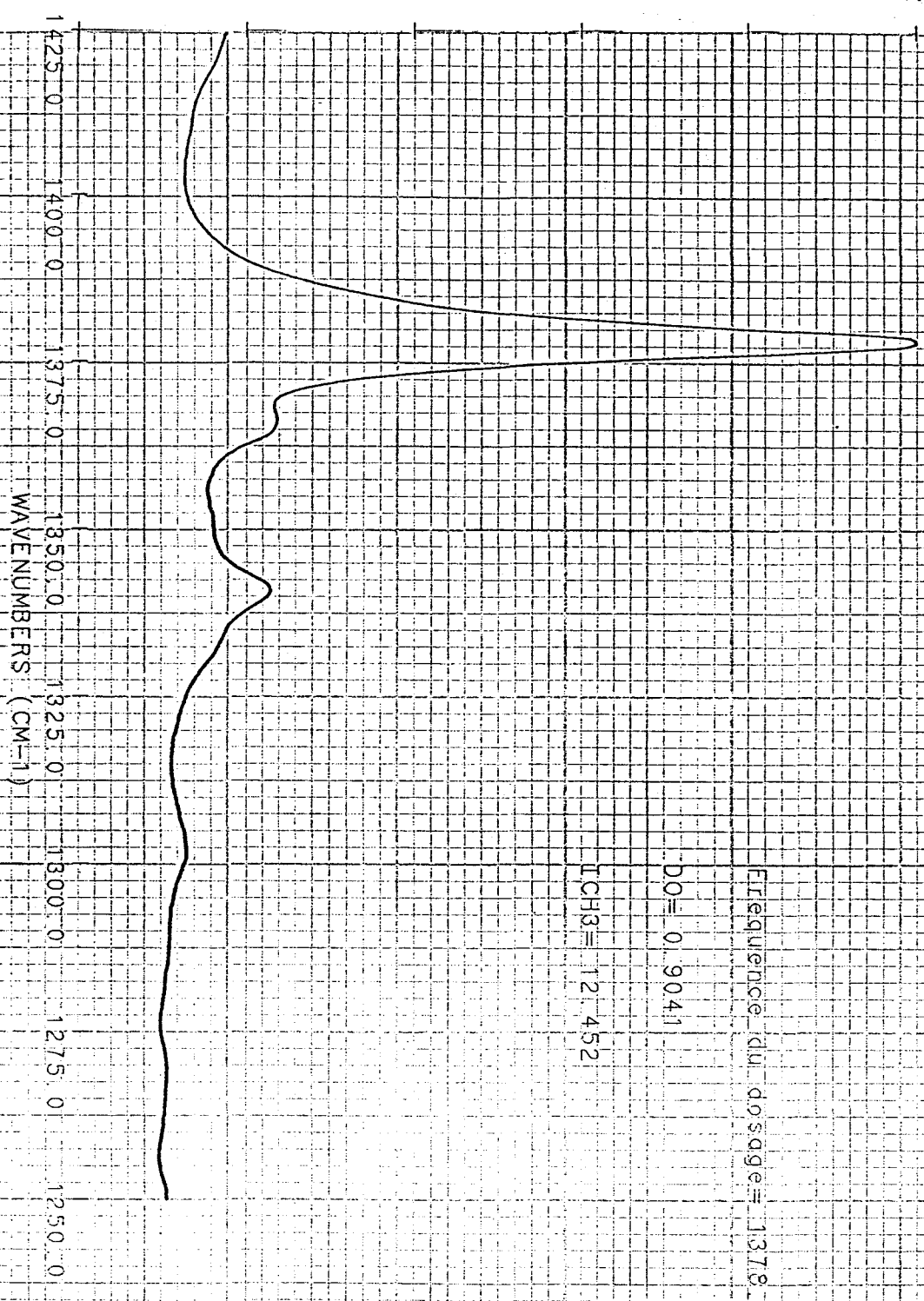
AH/ZAGBOSSOU/8480/OLONDE-17H30 / 18H F=400 10 Mar 92 11:55:28



Copolymère
éthylène - hexène-1
obtenu à 60°C avec
 $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2$

AH/BUIADOUX/8472/D175 6 Mar 92 16.07.43

Polop E / Hexène 1

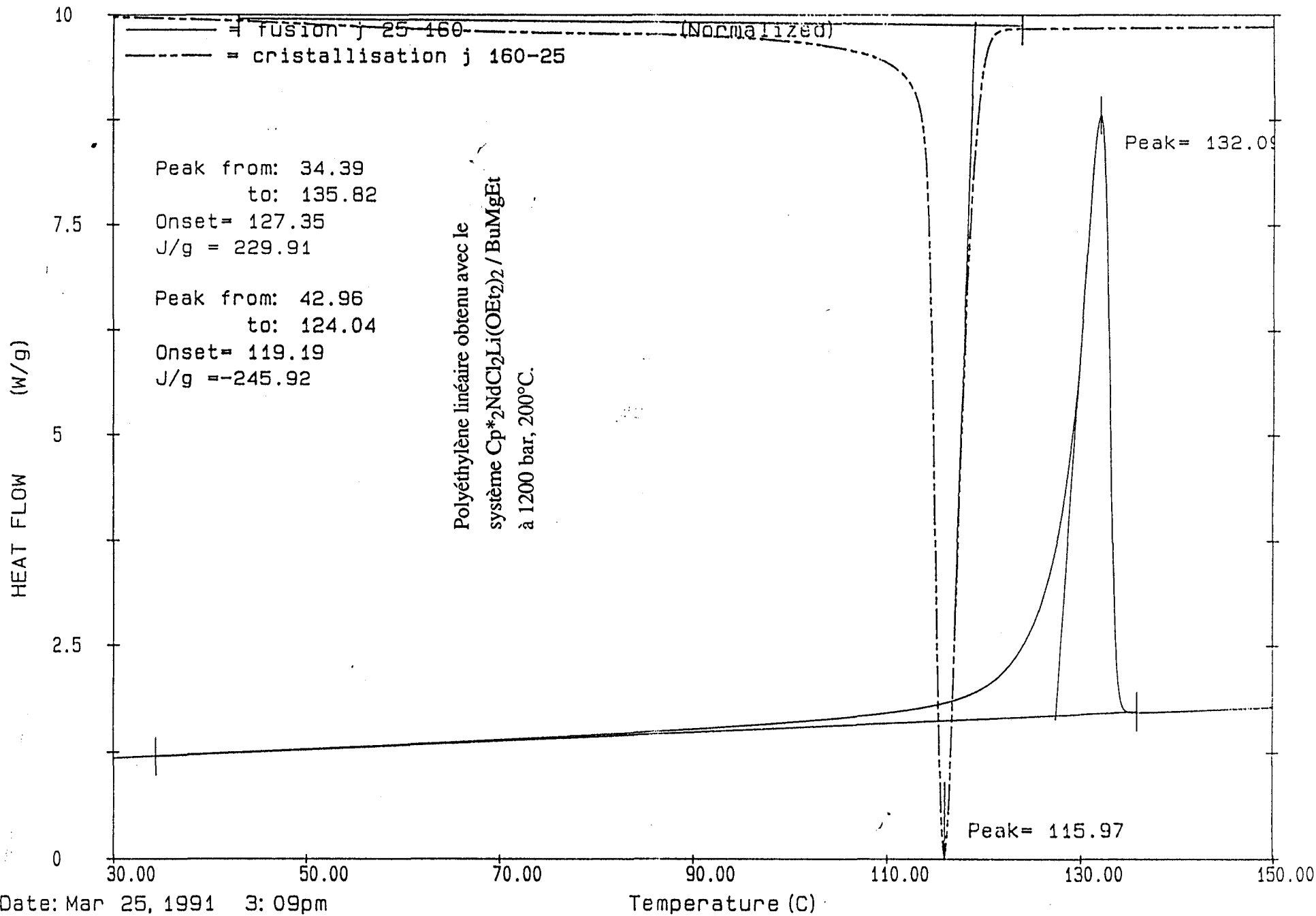


Frequence du dosage = 1378.10

DO = 0.9041

ICH3 = 12.452

WAVENUMBERS (CM-1)



ZCRA 2269 18h30-19h
144

Date: Mar 25, 1991 3: 09pm
 Scanning Rate: 10.0 C/min
 Sample Wt: 1.000 mg Path: \methods\da
 File: PFE.11524 TS/PTI/OTF/52979

PC SERIES DSC7

100 % CUMULE

Echantillon: AGBDSSOU

% POLYMERE 12

Lot: PE REF. 52

Etalonnage: E312PEHM-No2357

MZ = 15162 MZ/MW = 2.1

MW = 7221 MW/Mn = 2.5

Mn = 2876 B = 52.1%

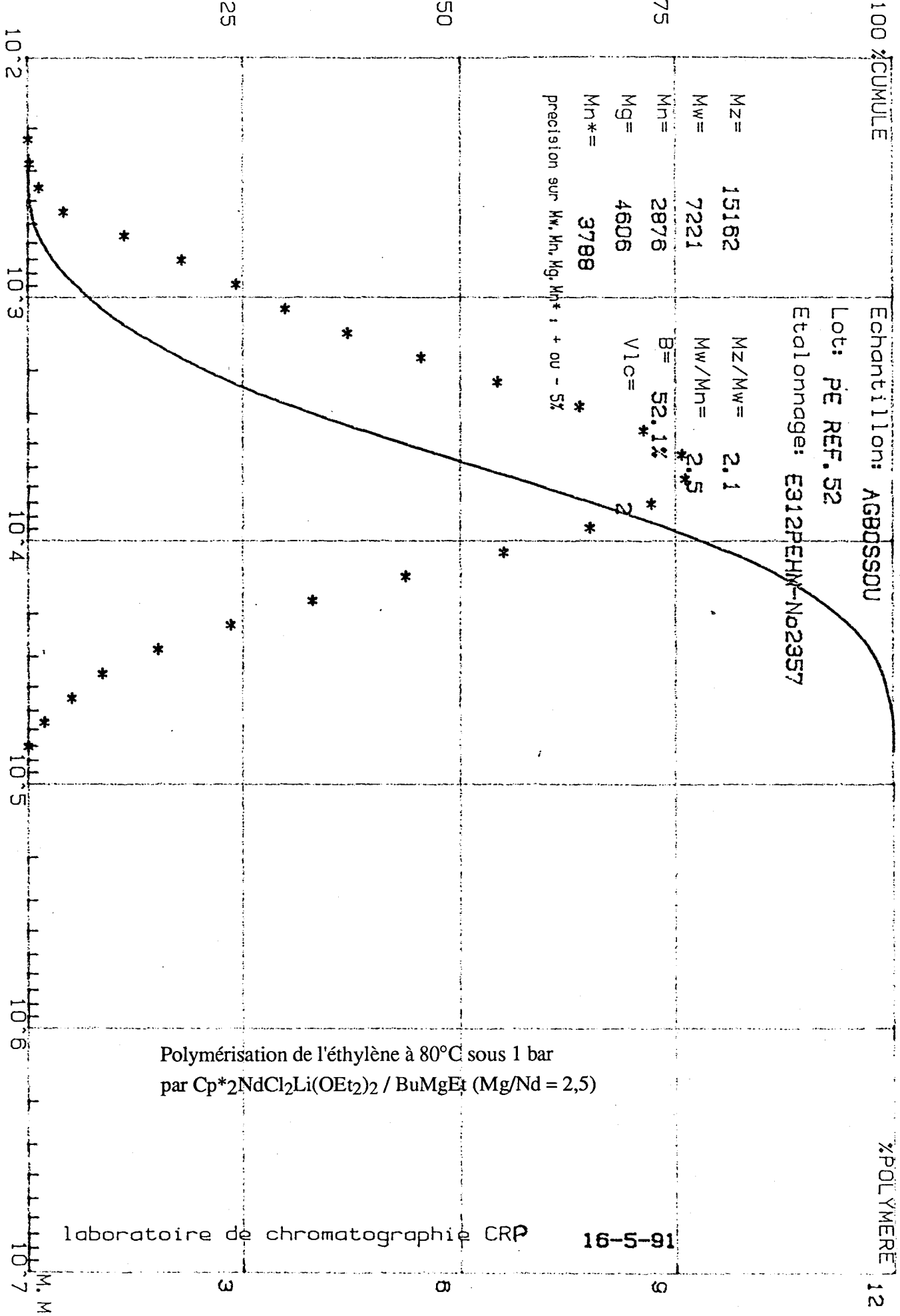
Mg = 4606 V10 = 2

Mn* = 3788

precision sur Mw, Mn, Mg, Mn* : + ou - 5%

Polymérisation de l'éthylène à 80°C sous 1 bar
par Cp*2NdCl2Li(OEt)2 / BuMgEt (Mg/Nd = 2,5)

laboratoire de chromatographie CRP 16-5-91

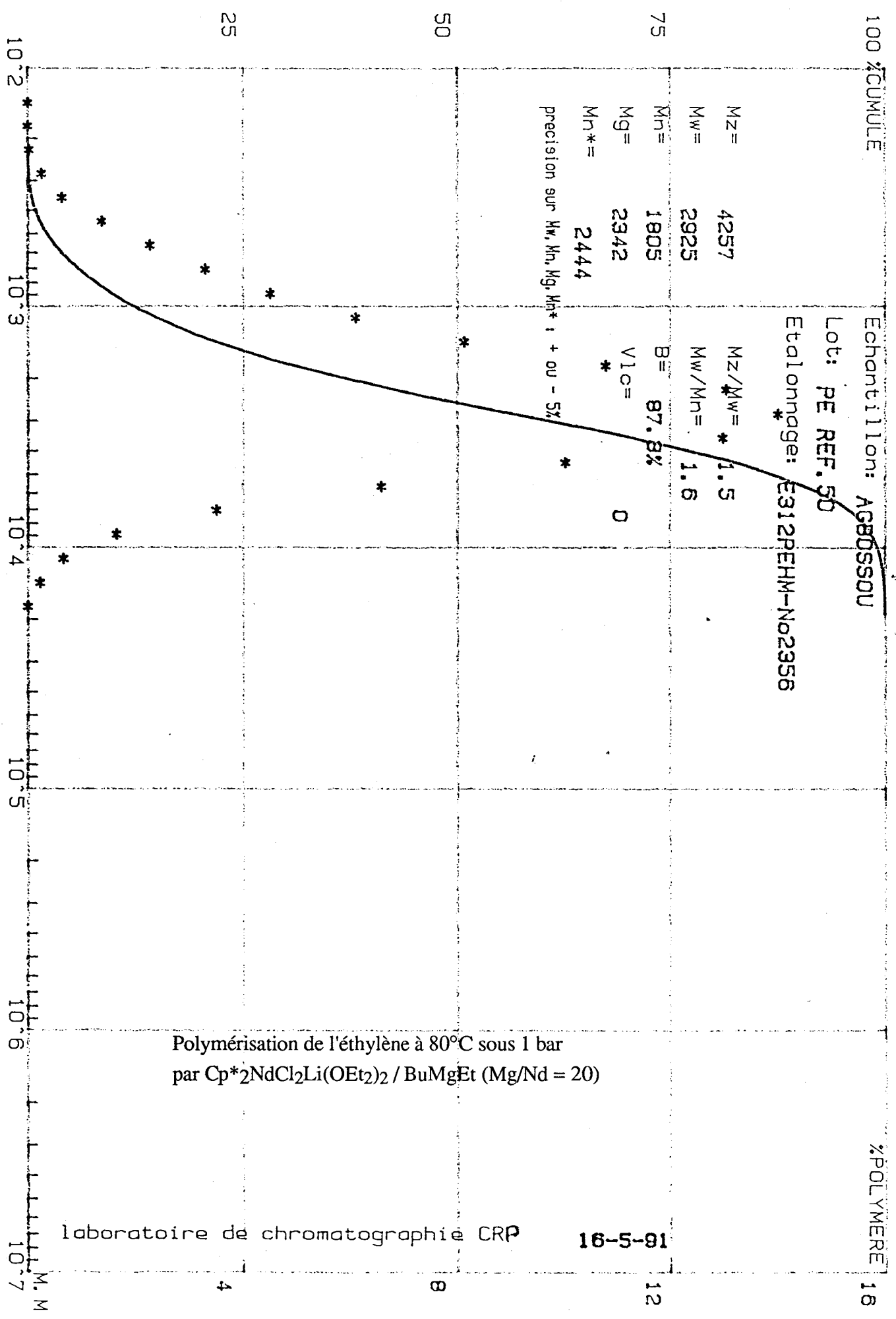


100 %CUMULE Echantillon: ACROSSOU

Lot: PE REF. 50
 Etalonnage: E312PEHM-No2356

Mz = 4257 Mz/Mw = * 1.5
 Mw = 2925 Mw/Mn = 1.6

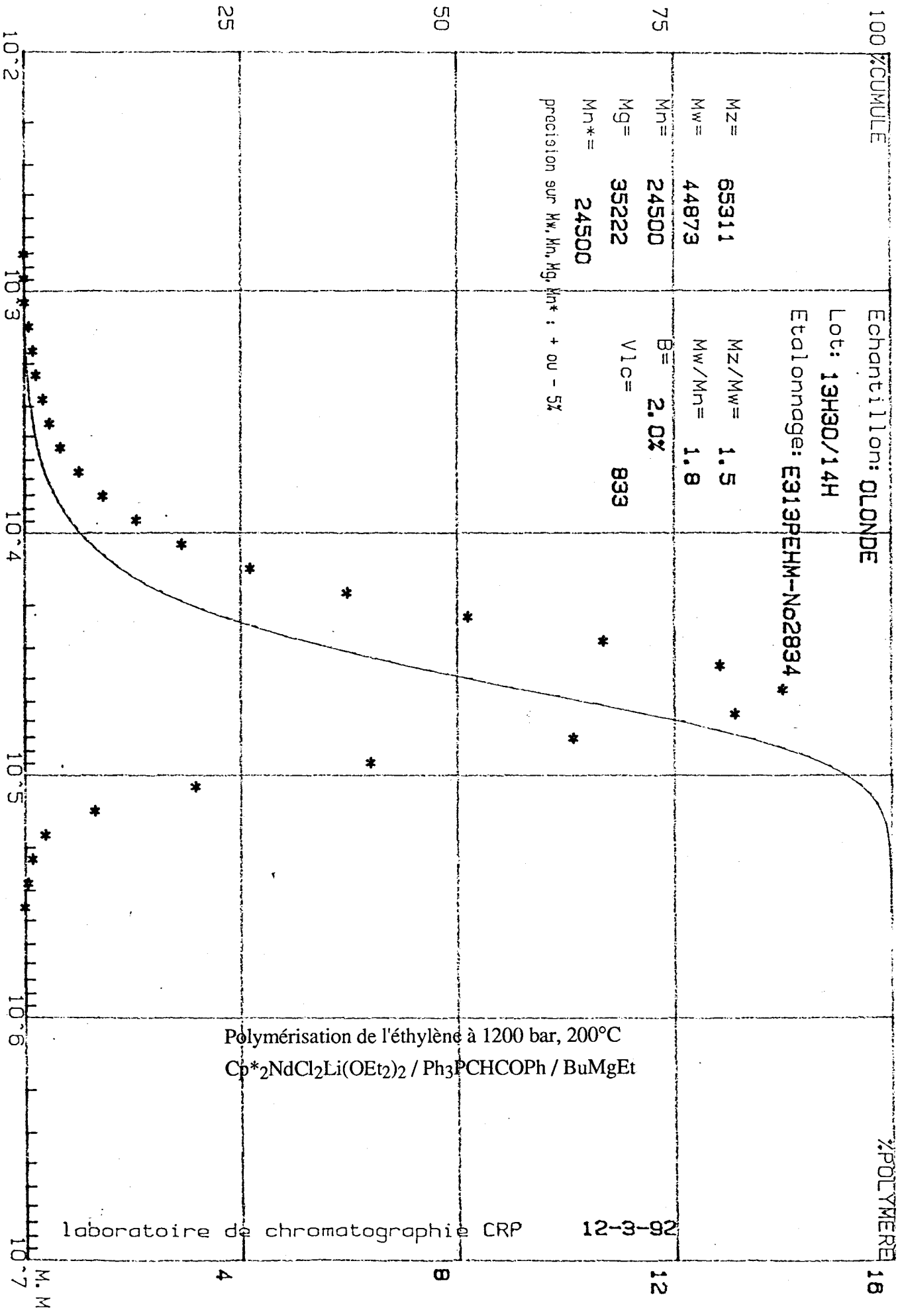
Mn = 1805 B = 87.8%
 Mg = 2342 VIC = 0
 Mn* = 2444
 precision sur Mw, Mn, Mg, Mn* : + ou - 5%

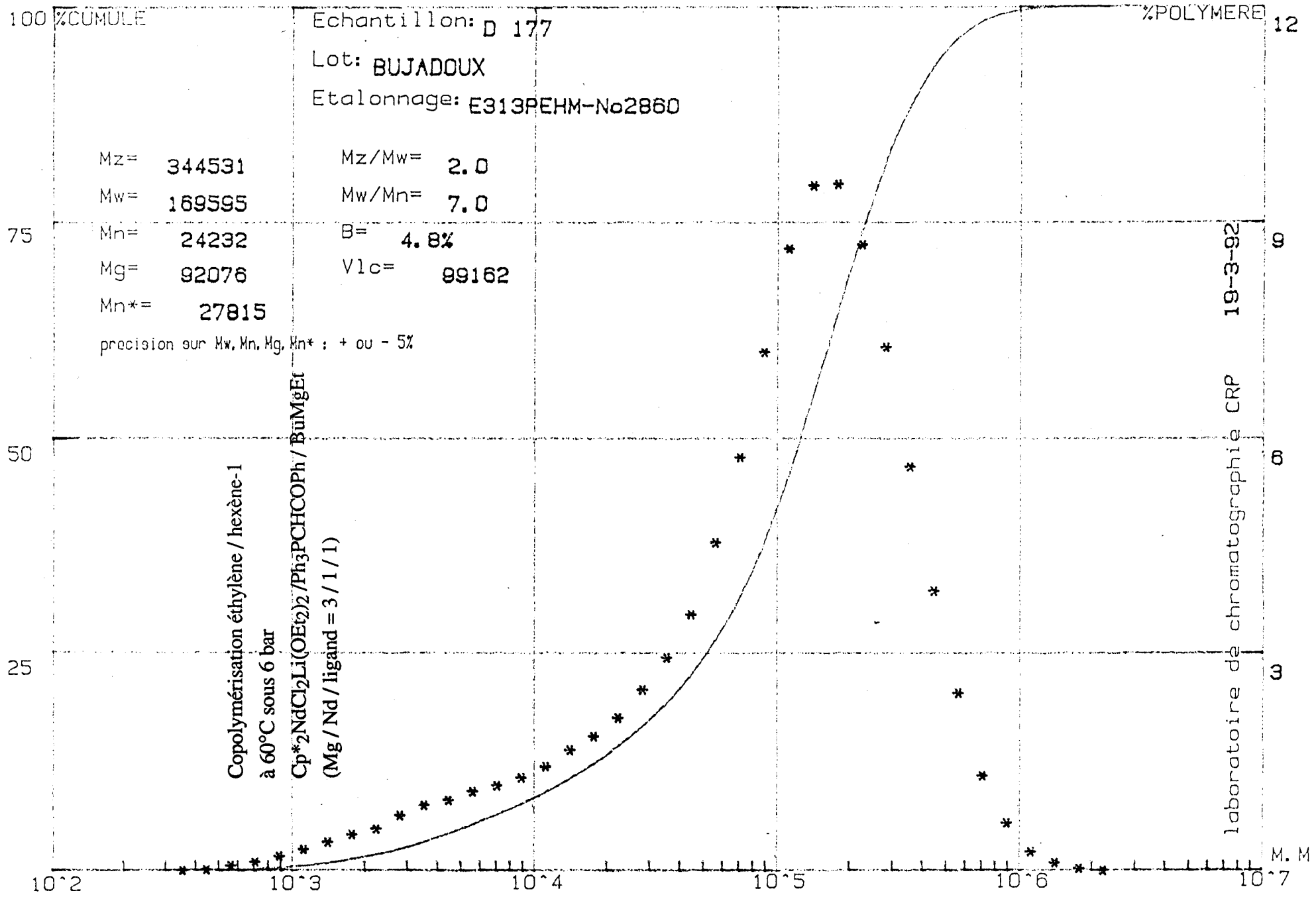


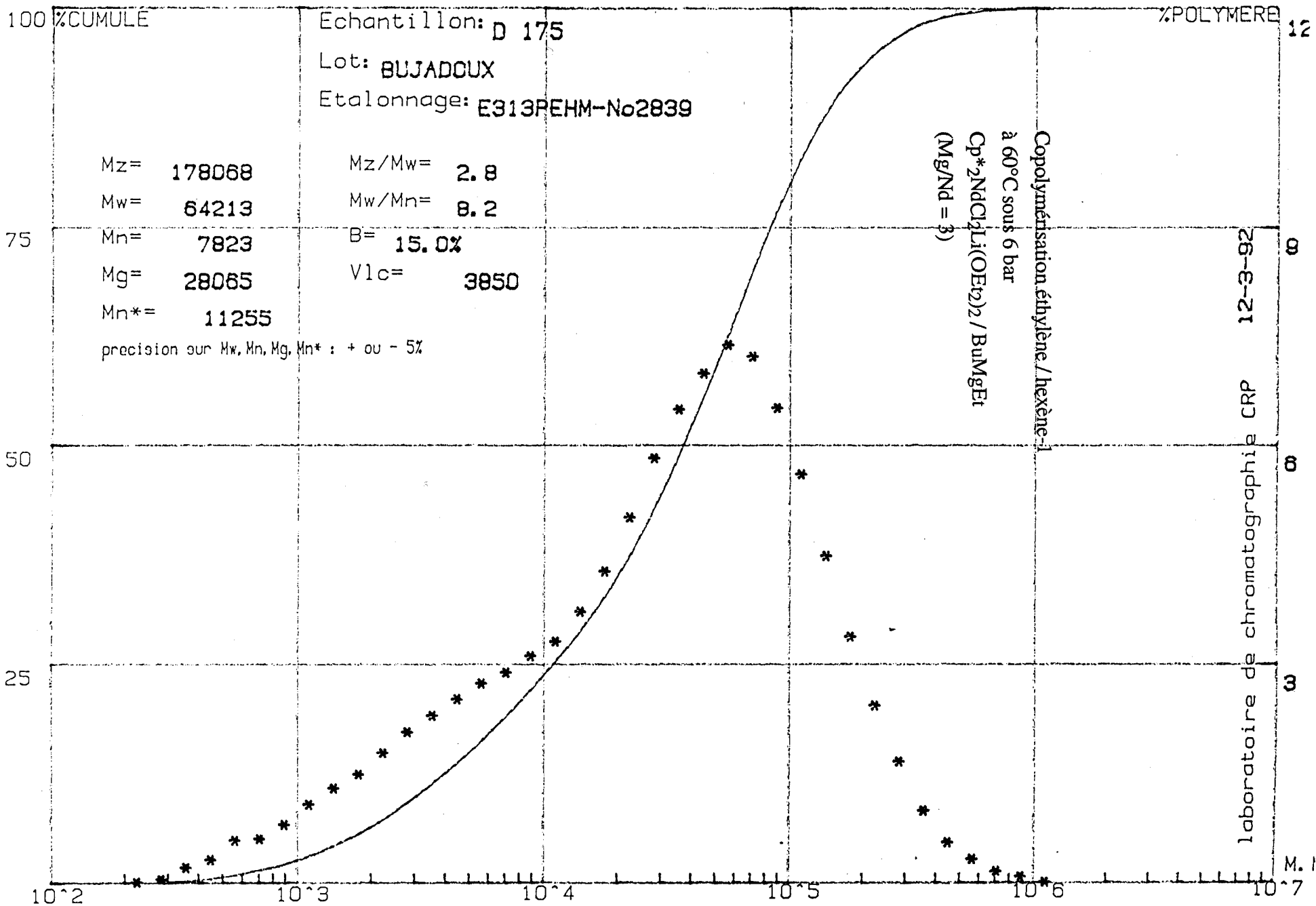
Polymérisation de l'éthylène à 80°C sous 1 bar
 par $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2 / BuMgEt$ (Mg/Nd = 20)

laboratoire de chromatographie CRP

16-5-81







100% COMPLE

Echantillon: D 172

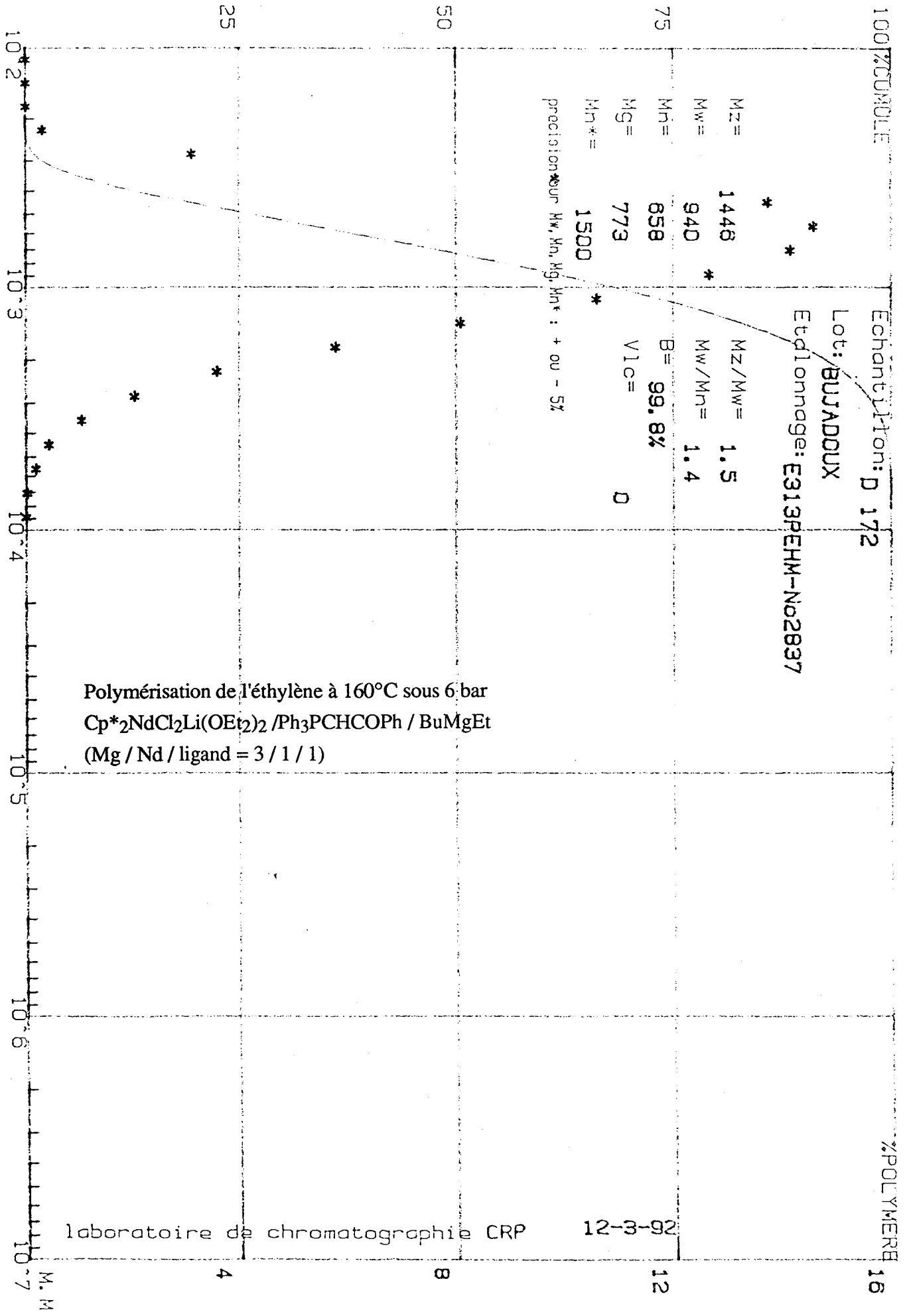
Lot: BUJADOUX

Etd1 onnage: E313PEHM-No2837

% POLYMER

Mz = 1448
 Mw = 940
 Mn = 858
 Mg = 773
 Mh* = 1500
 precision sur Mw, Mn, Mg, Mh* : + ou - 5%
 Mz/Mw = 1.5
 Mw/Mn = 1.4
 B = 99.8%
 Vlc = 0

Polymérisation de l'éthylène à 160°C sous 6 bar
 $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2 / Ph_3PCHCOPh / BuMgEt$
 (Mg / Nd / ligand = 3 / 1 / 1)



laboratoire de chromatographie CRP

12-3-92

100 PCOMOLE

Echantillon: D 176

Lot: BUJADOUX

Etalonnage: E913REHM-No2859

%POLYMERE

MZ = 1734 *

MZ/MW = 1.7

MW = 1044 *

MW/Mn = 1.5

Mn = 693

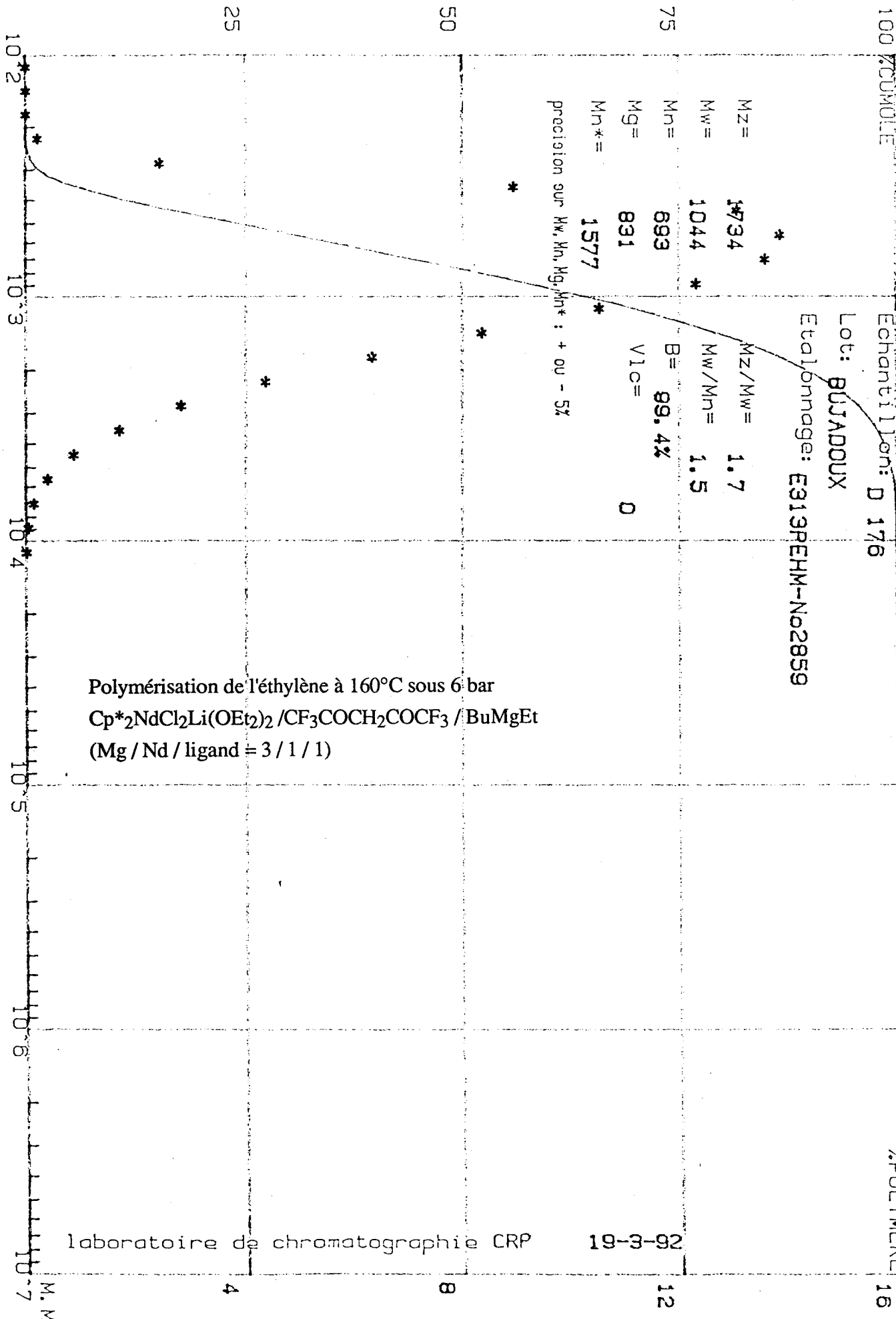
B = 99.4%

Mg = 831

VIc = 0

Mn* = 1577 *

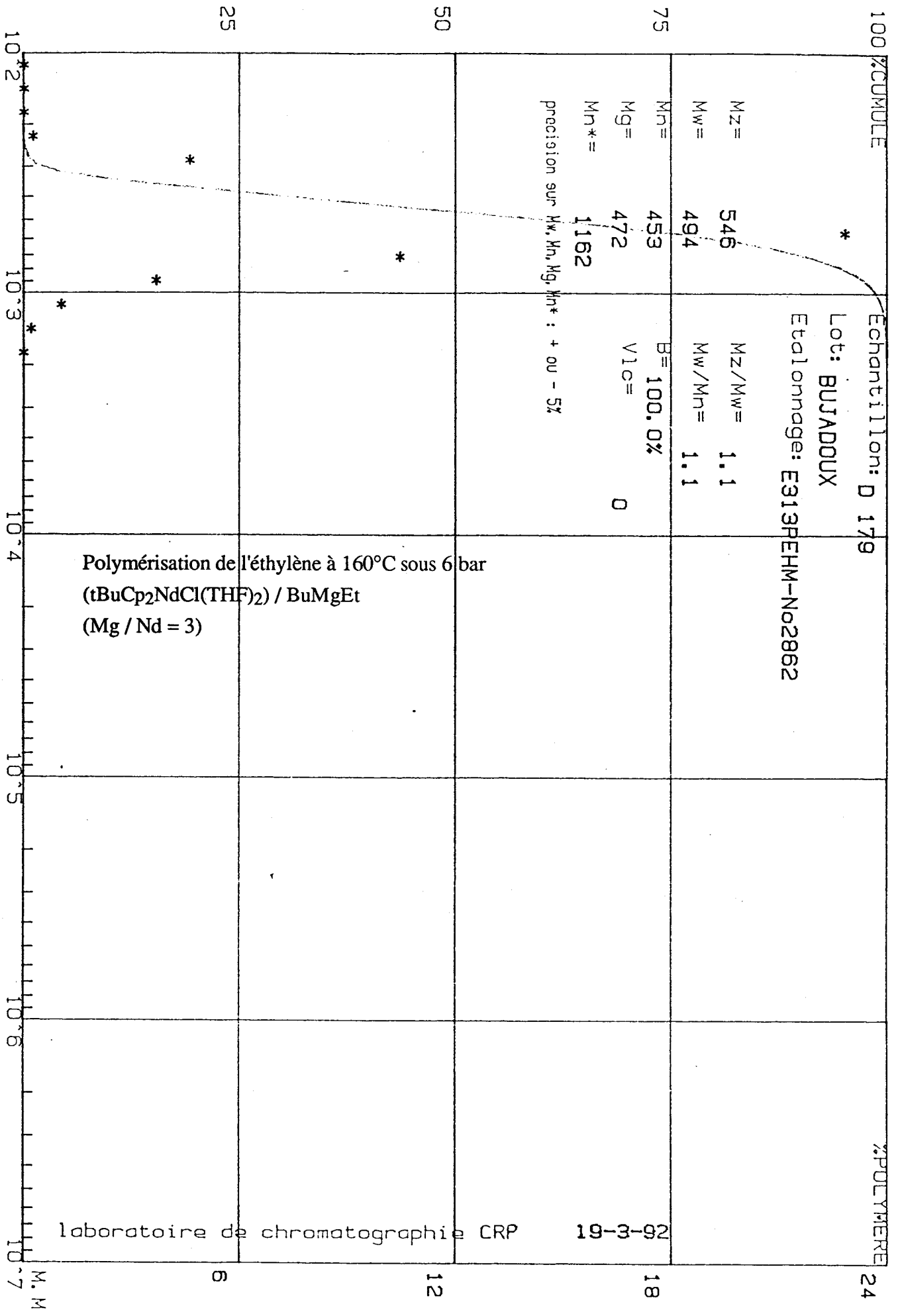
precision sur Mw, Mn, Mg, Mn* : + ou - 5%



Polymérisation de l'éthylène à 160°C sous 6 bar
 $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2 / CF_3COCH_2COCF_3 / BuMgEt$
 (Mg / Nd / ligand = 3 / 1 / 1)

laboratoire de chromatographie CRP

19-3-92



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) *J. Chem. Ed.*, **1986**, 63, 3, 191-212.
- (2) J.J. Eisch, *J. Chem. Ed.*, **1983**, 60, 12, 1009.
- (3) a) Exxon Chemical, Ep patent, 0 260 999, **1988**.
 b) Exxon Chemical, US patent, 5 001 244, **1991**.
 c) Exxon Chemical, Ep patent, 0 277 004, **1988**.
 d) Exxon Chemical, Wo patent, 92 / 00333, **1992**.
 e) *European Chemical News*, 25 septembre **1989**.
- (4) a) D.K. Jenkins, *Polymer*, **1992**, 33, 1, 156.
 b) F. Cabassi, S. Italia, G. Ricci, L. Porri, in "Transition Metal Catalysed Polymerizations Ziegler-Natta and metathesis Polymerizations, R.P. Quirk Ed., Cambridge Press, **1988**, 655.
- (5) W.J. Evans, S.C. Engerer, A.C. Neville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 331.
- (6) W.J. Evans, S.C. Engerer, K.M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6672.
- (7) W.J. Evans, S.C. Engerer, P.A. Piliero and A.L. Wayda, *J. Chem. Soc. , Chem. Comm.*, **1979**, 1007.
- (8) J.G. Brennan, F.G.N. Cloke, A.A. Sameh, A. Zalkin, *J. Chem. Soc. , Chem. Comm.*, **1987**, 1668.
- (9 a) T.J. Marks and I.L. Fragala, *Fundamental and Technological Aspect of Organo-f element Chemistry*. D Reidel Publishing Compagny.
- (9 b) R.D. Rogers, L.M. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 416, 201.
- (10) J.H. Yang, M. Tsutsui, Zonghan Chen, D.E. Bergbreiter, *Macromolecules*, **1982**, 15, 230.
- (11) H. Jingyu, S. Qi, P. Enli, L. Yinghua, *J. Chinese Rare Earth Society*, **1989**, 7, (1), 79.
- (12) Z. Jian, Y. Mujie, Y. Yonming, S. Zhiquan, *J. Chinese Rare Earth Society*, **1988**, 6, (4), 25.
- (13) S. Zhiquan, Y. Mujie, S. Mingxiao, C. Yiping, *J. Polym. Sci. Poly. Let.*, **1982**, 20, 411.
- (14) R.K. Somol, M.C. Nagak, G. Panda, G.V. Suryanarayana, D.P. Dos, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 53.
- (15) T. Graczyk, V. Hornef, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1983**, 28, 1371.
- (16) M. Yang, J. Xu, Z. Shen, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1990**, 28, 3231.
- (17) Mitsubishi petrochemical, Jpn Patent, 8,018,726, **1980**.
- (18) U.S.S.R. Patent 755,807, **1980**.
- (19) U.S. Patent, 3,708,551, **1980**.
- (20) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8111.
- (21) M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 275.

- (22) M.R. Gagné, S.P. Nolan, T.J. Marks, *Organometallics*, **1990**, 2, 1716.
- (23) T. Sakakura, H.J. Lautenschlager, M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 40.
- (24) S. Ma, X. Lu, *Tetrahydron*, **1990**, 46, (2), 357.
- (25) I.P. Beletskaya, G.K.I. Magomedov, A.Z. Voskoboinikov, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 385, 289.
- (26) H.B. Kagan, J.L. Namy, *Tetrahydron*, **1986**, (42), 24, 6573.
- (27) N.N. Chigir, I.Sh. Guzman, O.K. Sharaer, E.I. Tinyakova and B.A. Dolgoplosk, *Dolk. Akad. Nauk. SSSR*, **1982**, 263, 375.
- (28) E.L. Vollerstein, V.A. Yakovlev, E.I. Tinyakova and B.A. Dolgoplosk, *Dolk. Akad. Nauk. SSSR*, **1980**, 250, 365.
- (29) H. Schumann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 169, C1.
- (30) A.L. Wayda, W.J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 7119.
- (31) W.J. Evans, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 217.
- (32) K.H. Den Haan, J.H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1986**, 682.
- (33) P.L. Watson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 276.
- (34) P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6491
- (35) W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1291.
- (36) W.J. Evans, M.S. Sollberger, S.I.Khan, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 439.
- (37) G. Jeske, H. Lauke H. Mauermann, P.N. Swepson, H. Schumann and T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8091.
- (38) W.J. Evans, A.L. Wayda, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1981**, 706.
- (39) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, C.S. Day, V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5393.
- (40) P.J. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 121.
- (41) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *Organometallics*, **1991**, 10, 134.
- (42) W.J. Evans, L.R. Chamberlain, T.A. Ulibarri and J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6423.
- (43) J.M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 42.
- (44) E.O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1965**, 3, 181.
- (45) A.E. Crease and P. Legzdins, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1973**, 1501.
- (46) R.E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 672.
- (47) W. Lamberts, H. Lucken, U. Elsenhans, *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, 121, 81.
- (48) J.L. Atwood, K.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1973**, 2487.
- (49) T. don Tilley, R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3267.

- (50) H.J. Heeres, J. Renkema, M. Booiij, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **1988**, 7, 2495.
- (51) T. don Tilley, R.A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2999.
- (52) W.J. Evans, J.W. Grate, H.W. Choi, I. Bloom, W.E. Hunter, J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 941.
- (53) W.J. Evans, L.A. Hugues, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **1986**, 5, 1285.
- (54) S.J. Swamy, J. Loebel, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 379, 51.
- (55) Q. Shen, M. Qi, J. Guan, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, 353.
- (56) J.N. John, M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1602.
- (57) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323, 285.
- (58) Z. Xie, C. Qian, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 412, 61.
- (59) G. Jeske, L.E. Schock, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8103.
- (60) H. Schumann, L. Esser, J. Loebel, A. Dietrich, D. van der Helm, *Organometallics*, **1991**, 10, 2585.
- (61) T. Akhnoukh, J. Müller, K. Qiao, X. Li, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 47.
- (62) J. Xia, Z. Jin, G. Lin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 173.
- (63) J.L. Atwood, J.H. Burns, P.G. Laubereau, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1830.
- (64) A.B. Sigalov, L.F. Rybakova, O.P. Syutkina, R.R. Shifrina, Y.S. Bogachev, I.L. Zhuravleva, I.P. Beletskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **1983**, 833.
- (65) R.D. Ernst, T.H. Cymbaluk, *Organometallics*, **1982**, 1, 708.
- (66) K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks, A. Streitwieser Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8650.
- (67) A. Westerhof, H.J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 144, 61.
- (68) A.L. Wayda, *Organometallics*, **1983**, 2, 565.
- (69) W.J. Evans, L.R. Chamberlain, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7209.
- (70) W.J. Evans, R.A. Keyer, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 394, 87.
- (71) H. Schumann, W. Genthe, M. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics*, **1982**, 1, 1194.
- (72) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M.J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics*, **1985**, 4, 321.
- (73) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood and W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 45, 45.
- (74) J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood and W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1979**, 45, 54.
- (75) Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 419, 293.

- (76) K.H. Den Haan, Y. Wielstra, J.J.W. Eshuis, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 323 (2), 181.
- (77) P.L. Watson and G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **1985**, 18, 51.
- (78) H. Mauermann, P.N. Swepston, T.J. Marks, *Organometallics*, **1985**, 4, 200.
- (79) W.E. Piers, P.J. Shapiro, E.E. Bunel, J.E. Bercaw, *Synlett*, **1990**, 74.
- (80) V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2761.
- (81) H. Schumann, W. Genthe, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 213, C7.
- (82) S.P. Nolan, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8538.
- (83) E.B. Lobkovsky, Y.K. Gun'Ko, B.M. Bulychev, V.K. Belsky, G.L. Soloveichik, M.Y. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, 343.
- (84) T.J. Marks G.W. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1302.
- (85) S.Y. Knjazhanski, E.B. Lobkovsky, B.M. Bulychev, V.K. Belsky, G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 419, 311.
- (86) H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M.B. Hossain, D.V.D. Helm, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 299, 67.
- (87) C. Qian, D. Zhu, Y. Gu, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 401, 23.
- (88) P.N. Hazin, J.C. Huffman, J.W. Bruno, *Organometallics*, **1987**, 6, 23.
- (89) H. van Der Heijden, C.J. Schaverien, A.G. Orpen, *Organometallics*, **1989**, 8, 255.
- (90) H.J. Heeres, A. Meetsma J.H. Teuben, R.D. Rogers, *Organometallics*, **1989**, 8, 2637.
- (92) C.J. Schaverien, J.H.G. Frijns, H.J. Heeres, J.R. van den Hende, J.H. Teuben, A.L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 642.
- (93) P.J. Shapiro, E. Bunel, W.P. Schaefer, J.E. Bercaw, *Organometallics*, **1990**, 9, 867.
- (94) J.L. Atwood, W.E. Hunter, R.D. Rogers, J. Holton, J. McMeeking, R. Pearce, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 140.
- (95) H. Schumann, J. Müller, N. Bruncks, H. Lauke, J. Pickardt, H. Schwarz, K.Eckardt, *Organometallics*, **1984**, 3, 69.
- (96) H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 263, 29.
- (97) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.G. Smith, R.B. Bartlett, P.P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1988**, 1007.
- (98) R.C. Mehrotra, A. Singh, U.M. Tripathi, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1287.
- (99) R.A. Andersen, D.H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17 (7), 1962.
- (100) W.J. Evans, J.M. Olofson, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4308.
- (101) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 1499.
- (102) H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 377, C-5.

- (103) C.J. Schaverien, N. Meijboom, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1992**, 124.
- (104) B.A. Dolgoplosk, E.I. Tinyakova, I.N. Markevich, T.V. Soboleva, G.M. Chernenko, O.K. Sharaev and V.A. Yakovlev, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 255, 71.
- (105) S. Qi, X. Gao, S. Xiao, W. Chen, *Yingyong Huaxue (J. Inorg. Chem.)*, **1986**, 3, 63.
- (106) Institut Français du Pétrole, Ep. Patent, **1988**, 0 277 061.
- (107) F.A. Cotton, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 4657.
- (108) B. Fan, Qi Shen, Y. lin, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 377, 51.
- (109) K. Bujadoux, *Communication interne à la société EniChem*, **1991**.
- (110) S.S. Stanovaya, A.V. Polyakov, I.A. Korobova, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, 18, 4, T / 74.
- (111) L.L. Ezhenkova, A.V. Shagilova, N.P. Karandashova, N.V. Ivanova, M.V. Malakhova, E.A. Begunova, V.E. Nevzorov, V.M. Kobayakov, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, 18, 5, T / 44.
- (112) V.V. Zelentsov, M. Georgiu, A.V. Shagilova, A.A. Baulin, A.I. Chernykh, A.N. Pakhomova, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, 18, 10, T / 64.
- (113) A.A. Baulin, A.I. Chernykh, A.N. Pakhomova, V.V. Zelentsov, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1990**, 17, 9, T / 57.
- (114) Exxon, WO Patent, **1991**, 91 / 01 337.
- (115) P. Cossee, E.J. Arlman, *J. Cat.*, **1964**, 3, 99.
- (116) L. Rodriguez, H. Van Looy, *J. Polym. Scii., Polym. Chem. Ed.*, **1966**, 4, 1905.
- (117) K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604.
- (118) L. Clawson, J. Soto, S.L. Buchwald, M.L. Steigerwald, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3377.
- (119) M. Brookhart, M.L.H. Green, R.B.A. Parady, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 206.
- (120) J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1729.
- (121) R.F. Jordan, P.K. Bradley, R.E. LaPointe, D.F. Taylor, *New. J. Chem.*, **1990**, 14, 505.
J.E. Bercaw, J.R. Moss, *Organometallics*, **1992**, 639.
- (122) R.F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4111.
- (123) J.J. Eisch, A.M. Piotrowski, S.K. Browstein, E.J. Gabe, F.L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7219.
- (124) C. Sishita, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1112.
- (125) P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 337.

- (126) G.A. Luinstra, L.C. ten Cate, H.J. Heeres, J.W. Pattiasina, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, 10, 3227.
- (127) G. Li, Y. Qian, Y.Z. Huang, S. Chen, *J. Mol. Cat.*, **1992**, 72, L15.
- (128) N.M. Doherty, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2670.
- (129) G. Parkin, E. Bunel, B.J. Burger, M.S. Trimmer, A. Van Asselt, J.E. Bercaw, *J. Mol. Cat.*, **1987**, 41, 21.
- (130) R.L. Sweany, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 8335.
- (131) C.A. Jolly, D.S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7968.
- (132) H. Kawamura Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2359.
- (133) W.E. Piers, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9406.
- (134) M. Brookhart, M.L.H. Green, L. Wong, *Progr. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, 1.
- (135) J.X. Mc Dermott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6521.
- (136) P.L. Watson, D.C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 6471.
- (137) B.J. Burger, M.E. Thompson, W.P. Cotter, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1566.
- (138) L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscono, L. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1025.
- (139) N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics*, **1990**, 9, 3098.
- (140) M. Ystenes, *J. Cat.*, **1991**, 129, 383.
- (141) A. Schnauß, K.H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **1990**, 11, 315.
- (142) Y.T. Jeong, D.H. Lee, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 1487.
- (143) L.N. Sosnovskaya, E.I. Vizen, L.A. Rishina, S.L. Saratovskikh, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, 18, 6, T / 102.
- (144) Norsolor, *US Patent*, 5,068,014, **1991**.
- (145) ECP EniChem Polymères France, *Fr. Patent*, 2 670 494, **1990**.
- (146) C.W. Tullock, F.N. Tebbe, R. Mulhaupt, D.W. Ovenall, R.A. Setterquist, S.D. Ittel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1989**, 27, 3063.
- (147) K. Mashima, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 428, 49.
- (148) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99.
- (149) K. Makino, K. Tsuda, M. Takaki, *Polym. Bull.*, **1991**, 26, 371.
- (150) K. Makino, K. Tsuda, M. Takaki, *Polym. Bull.*, **1991**, 27, 41.
- (151) Z. Lin, J.F. Le Maréchal, M. Sabat, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4127.
- (152) R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *J. Mol. Cat.*, **1990**, 63, 125.
- (153) G.G. Haltky, H.W. Turner, R.R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2728.

- (154) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3623.
- (155) X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics*, **1991**, 10, 840.
- (156) W. Kaminsky in *History of Polyolefins* edited by R.B. Seymour and T. Cheng, **1986**, D. Reidel Publishing Company, 257.
- (157) Union Carbide Corporation, *US Patent*, 4 772 736, **1988**.
- (158) a) L. Resconi, J. Bossi, L. Abis, *Macromolecules*, **1990**, 23, 20, 4491.
b) J.C.W. Chien, B.P. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1988**, 26, 3089.
- (159) J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 86.
- (160) D.T. Mallin, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *Polym. Bull.*, **1988**, 20, 421.
J.A. Ewen, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6544.
- (161) T. Tsutsui, N. Kashiwa, *Polym. Comm.*, **1988**, 29, 180.
- (162) Exxon Chemical, *Ep Patent*, 0 336 593, **1989**.
- (163) Exxon Chemical, *Ep Patent*, 0 361 866, **1990**.
- (164) J.C.W. Chien, A. Razavi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1988**, 26, 2369.
- (165) L. Resconi, U. Giannini, E. Albizzati, F. Piemontesi, *Polymer Reprints*, **1991**, 1, 463.
- (166) W. Kaminsky, K. Külper, S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1986**, 3, 377.
- (167) D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y.G. Lin, S. Dong, J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2030.
- (168) W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, A. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 11, 1511.
- (169) J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6255.
- (170) W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter, *New. J. Chem.*, **1990**, 14, 499.
- (171) T. Mise, S. Miya, H. Yamazaki, W. Saitama, *Chem. Lett.*, **1989**, 1853.
- (172) J.A. Ewen, M.J. Elder, R.L. Jones, L. Haspeslagh, J.L. Atwood, S.G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, 48 / 49, 253.
- (173) P. Corradini, G. Guerra, *Prog. Polymer Sci.*, **1991**, 16, 257.
- (174) L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, M. Vacatello, *Polymer*, **1991**, 32, 7, 1329.
- (175) A. Zambelli, A. Grassi, M. Galimberti, R. Mazzocchi, F. Piemontesi, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **1991**, 12, 523.
- (176) J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.* **1991**, 29, 1595.
- (177) J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.* **1991**, 29, 1603.
- (178) Exxon Chemical, *Ep Patent*, 0 347 129, **1989**.

- (179) The Dow Chemical Compagny, *Ep patent*, 0 416 815, **1991**.
- (180) T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Seki, M. Kakugo, *Makromol. Chem., rapid comm.*, **1989**, 10, 349.
- (181) M. Booij, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics*, **1991**, 10, 3246.
- (182) W. Wu, M. Chen, P. Zhou, *Organometallics*, **1991**, 10, 98.
- (183) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction 2nd Rev. Ed.*, VCH Publisher, **1991**.
- (184) A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 215.
- (185) V.K. Belsky, Yu K. Gun'ko, B.M. Bulychev, G.L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 420, 43.
- (186) M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3551.
- (187) H.J. Heeres, A. Meetsma, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 414, 351.
- (188) Northwestern University, *US Patent*, 4 668 773, **1985**.
Northwestern University, *US Patent*, 4 716 257, **1987**.
- (189) Mitsubishi *Jpn Patent*, 290308, **1989**.
- (190) Showa Denko, *Ep Patent*, 0 442 476, **1991**.
- (191) D.A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1977**, 20, 1.
- (192) A.N. Kamenskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1984**, 29, 251.
- (193) M. Yang, X. Zhang, J. Li, Z. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1992**, 30, 63.
- (194) H.A. Zinnen, J.J. Pluth, J.W. Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980**, 810.
- (195) H. Schumann, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1984**, 23, 474.
S.K. Shukla, I. Blotta, R. Masella, C. Caroli, P. Delle Femmine, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 94, 144.
- (196) Idemitsu KosanCo., Ltd., *Jpn Patent*, 01 207 248, **1989**.
- (197) J.J.W. Eshuis, Y.Y. Tan, A. Meetsma, J.H. Teuben, J. Renkema, G.G. Evens, *Organometallics*, **1992**, 11, 362.
- (198) N.I. Mashukov, G.V. Kozlov, A.K. Mikitaev, V.D. Serdyuk, *Int. Polym. Sci. Techn.*, **1991**, 18, 10, T / 67.
- (199) A.K. Gupta, S.K. Rana, B.L. Deopura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1992**, 44, 719.
- (200) G. Bielang, R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Act.*, **1979**, 36, L389.
- (201) W. Keim, *New J. Chem.*, **1987**, 11, 7, 531.
- (202) W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F.H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F.P. Sistig, *Organometallics*, **1986**, 5, 2356.
- (203) W. Keim, *J. Mol. Cat.*, **1989**, 52, 19.
K. Hirose, W. Keim, *J. Mol. Cat.*, **1992**, 73, 271.

- (204) A. L. Wagoda, M. Y. Darensbourg, *Experimental Organometallic Chemistry. A Practicum in Synthesis and Characterization*, ACS Symposium Series, 357, 1987.
- a) B.J. Burger and J.E. Bercaw, Chapitre 4, p 79-98.
- b) D.F. Shriver, chapitre 1, p 1-5 ; J.P. Mc Nally, V.S. Leong, N.J. Cooper, Chapitre 2, p 6-23.
- c) J.E. Ellis, chapitre 3, p 34-65.
- d) G.C. Pool, J.H. Teuben chapitre 2, p 30-33.
- e) H. Schwartz, K. Cannon, chapitre 6 p 156-157.
- 205) T L. Brown, D.W. Dickerhoff, D.A. Bafus, G.L. Morgan, *Rev. Sci. Instr.*, 1962, 33, 491.
- C.R. McIlwrick, C.S.G. Phillips, *J. Chem. Phys. E.*, 1973, 6, 1208.
- R. Moeseler, B. Horvath, D. Lindenau, E.G. Horvath, H.L. Krauss, *Z. Naturforsch, B*, 1976, 31, 892.
- B. Horvath, R. Moeseler, E.G. Horvath, H.L. Krauss, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1975, 418, 1.
- (206) D.G. Sekutowski G.D. Stucky, *J. Chem. Educ.*, 1976, 53, 110.
- (207) D.D. Perrin W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Pergamon Press, 1988.
- (208) J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.E. Bell, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 1219.
- (209) J.C. Stevens, *J. Chem. Educ.*, 1991, 68, (1), 77.
- (210) M.A. Lyle, S.R. Stobart, A.P. Hagen, *Inorg. Synth.*, 1977, 17, 178.
- D.Feitler, G.M. Whitesides, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2, 466.
- (211) P.J. Davidson, D.H. Harris, M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.; Dalton*, 1976, 2268.
- (212) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1983, 1499.
- (213) B. Cetinkaya, I. Gümrükçü, M.F. Lappert, J.L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2086.
- (214) C. Qian, Z. Xie and Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 323, 285.
- (215) F. Ramirez, S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, 1957, 22, 43.
- (216) G.A. Candela, R.E. Mundi, *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 1, 47.

