

N° d'ordre : 2073

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

Par

Christine FOUGA

Ingénieur E.N.S.C.T.



**ETUDE DE LA REACTIVITE DE COMPLEXES METALLOCENIQUES
A BASE DE LANTHANIDE EN POLYMERISATION
STEREOSPECIFIQUE DES METHACRYLATES**

Soutenu le 16 Octobre 1997 devant la commission d'examen :

Messieurs	A. MORTREUX	Président
	A. DEFFIEUX	Rapporteur
	A.F. NOELS	Rapporteur
	J. MALINGE	Examineur
	M. MORCELLET	Examineur
	G. HECQUET	Examineur

A mon Père

*“ Son ama es pas qu’una altra vida, tanbèn tot mirant la darriera estela que l’atrai amont vei
lusir l’estona de Dieu ”*

René Nelli

A ma Mère, si extraordinaire

A ma Soeur

A mon Frère

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, URA CNRS 402, de L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille. J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Monsieur A. Mortreux, Professeur à l'Université de Lille I, pour avoir dirigé cette thèse et pour la confiance, l'aide et les conseils précieux qu'il m'a prodigués durant ces trois années de recherche. Il me fait l'honneur de présider ce jury.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur A.F. Noels, Professeur au C.E.R.M. de l'Université Sart - Tilman à Liège et de Monsieur A. Deffieux, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de Bordeaux pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur J. Malinge, Ingénieur de recherche chez Elf-Atochem, pour les nombreuses discussions que nous avons eues au cours de diverses réunions. Je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie également Monsieur M. Morcellet, Professeur à l'Université de Lille I ainsi que Monsieur G. Hecquet, Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Lille I d'avoir bien voulu examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aussi à la société Elf-Atochem pour le soutien financier qu'elle nous a accordé.

Que Monsieur J.F. Carpentier trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir fait profiter de ses compétences et pour la disponibilité dont il a fait preuve.

Je ne saurai oublier dans mes remerciements Messieurs R. Séguéla et X. Coqueret pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors de l'analyse des polymères synthétisés.

Je suis très reconnaissante à Madame C. Meliet pour son dévouement et sa compétence au niveau de la spectroscopie RMN.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire pour l'ambiance amicale et chaleureuse qu'elles ont su instaurer, créant ainsi des conditions propices au bon déroulement de ma thèse. Ma pensée va tout particulièrement à Messieurs S. Pellegrini, M. Devocelle, H. Hapiot et Madame I. Suisse.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	13
CHAPITRE I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	14
I- Bref historique de la catalyse de polymérisation	15
I-1- Rappels bibliographiques	15
I-1-1- Les systèmes hétérogènes	15
I-1-2- Les systèmes homogènes	16
I-2- Description des systèmes catalytiques à base de métallocènes	17
I-2-1- Définition	17
I-2-2- Applications	18
I-3- Mécanisme de la polymérisation des oléfines par les systèmes catalytiques à base de métallocènes	20
II- Systèmes catalytiques isoélectroniques des complexes $d^0 Cp^*_2M^+R$ à base de lanthanides	23
II-1- Introduction	23
II-2- Mise en oeuvre d'un nouveau système catalytique	24
III- Polymérisation contrôlée des méthacrylates	27
III-1- Stéréochimie de la polymérisation du méthacrylate de méthyle	27
III-2- Généralités sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle	28
III-3- Polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle	29
III-4- Polymérisation par transfert de groupe	32
III-5- Polymérisation du méthacrylate de méthyle par des complexes métallocéniques	38
III-5-1- A base de lanthanides	38
III-5-2- A base de métaux du groupe IV	44
IV- Plan et objectifs de la thèse	46

CHAPITRE II - HOMOPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE 49

PARTIE A Polymérisation du méthacrylate de méthyle par le système

$Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/MgR_2$ 51

A-I- Alkylation du précurseur chloré $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ 51

A-I-1- Considérations générales 51

A-I-2- Technique d'alkylation 51

A-II- Etude du comportement du BEM en homopolymérisation du MAM 52

A-II-1- Rappel bibliographique. 52

A-II-2- Résultats et discussion 52

A-III- Etude du système binaire $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/MgR_2$ en homopolymérisation du MAM 55

PARTIE B Modification du système binaire $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / MgR_2$ par l'ajout d'un activant

B-I- Etude du système modifié en homopolymérisation de l'éthylène 59

B-I-1- Rappel bibliographique 59

B-I-2- Etude du système $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/BEM/tBuONa$ en homopolymérisation de l'éthylène 61

B-II- Polymérisation du méthacrylate de méthyle par le système ternaire

$Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/BEM/tBuONa$ 61

B-II-1- Etude du comportement du BEM/tBuONa en homopolymérisation du MAM 61

B-II-2- Etude du système ternaire $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / BEM / tBuONa$ 65

PARTIE C Polymérisation du méthacrylate de méthyle par le système

$Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/RLi$ 76

C-I- Etude du système catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / RLi$ en homopolymérisation du MAM 76

C-I-1- Initiation d'une polymérisation anionique 76

C-I-1-1- Rappel bibliographique 76

C-I-1-2- Résultats et discussion	77
C-I-2- Polymérisation du méthacrylate de méthyle par le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{RLi}$	78
C-I-2-1- Etude de l'influence du rapport $n\text{-BuLi}/\text{Sm}$	78
<i>C-I-2-1-α- Rapport $1 < n\text{-BuLi} / \text{Sm} < 2$</i>	78
<i>C-I-2-1-β- Rapport $n\text{-BuLi} / \text{Sm} > 2$</i>	83
C-I-2-2- Mise en évidence d'une réaction parallèle	85
C-I-2-3- Influence de la durée d'alkylation	87
C-I-2-4- Mise en évidence d'une polymérisation quasi - vivante	89
C-I-3- Conclusion	91
C-II- Amélioration du système catalytique	91
C-II-1- Addition d'un complexant du lithien	91
C-II-2- Influence des températures réactionnelles	93
C-II-2-1- Influence de la température d'alkylation	93
C-II-2-2- Influence de la température de polymérisation	94
C-II-2-3- Conclusion	96
<i>CONCLUSION DU CHAPITRE II</i>	97
CHAPITRE III - AGENTS DE TRANSFERT DE CHAINES	99
I- Etude de transfert de chaînes en présence de H_2	102
I-1- Rappels bibliographiques	102
I-2- Résultats et discussion	105
II- Les silanes en tant qu'agents de transferts	108
II-1- Rappels bibliographiques	108
II-1-1- Etude de la réactivité des silanes sur les complexes lanthanocéniques trivalents	108
II-1-2- Polymérisation des oléfines en présence de silanes comme agent de transfert de chaînes	110
II-1-2-1- Réactivité de la liaison M-Si	110
II-1-2-2- Les silanes en tant qu'agents de transfert de chaînes	111
II-1-3- Conclusion	113

II-2- Résultats et discussion	113
III- Etude de transfert de chaînes en présence d'ether d'énol silylé	119
III-1- Rappel bibliographique	119
III-2- Résultats et discussion	120
IV- Etude de transfert de chaînes en présence de cétones énoles	124
IV-1- Rappels bibliographiques	124
IV-1-1- Formation des alcoolates de lanthanides	124
IV-1-2- Formation des énoles de lanthanides	127
IV-2- Résultats et discussion	130
IV-2-1- Essai de transfert de chaîne en présence d'une cétone	130
IV-2-2- Essai de transfert de chaîne en présence de composés à méthylène actif	134
V- Etude de transfert de chaînes en présence d'un énole	139
V-1- Rappels bibliographiques	139
V-2- Résultats et discussion	140
VI- Etude du transfert de chaînes en présence d'une cétone α - β insaturée	143
VI-1- Rappel bibliographique	143
VI-2- Résultats et discussion	145
VI-2-1- Réactivité de la cyclopenténone envers le n-BuLi	145
VI-2-2- Etude du transfert de chaîne en présence de la cyclopenténone lors de la polymérisation du MAM initiée par Cp [*] ₂ SmCl ₂ Li(OEt ₂) ₂ / n-BuLi	145
VII- Les composés organométalliques en tant qu'agents de transfert	148
VII-1- En présence du dialkylmagnésien BEM	148
VII-1-1- Rappel bibliographique	148
VII-1-2- Résultats et discussion	149
VII-2- En présence d'un lithien le n-BuLi	150
VII-2-1- Rappel bibliographique	150
VII-2-2- Résultats et discussion	151
CONCLUSION DU CHAPITRE III	153

CHAPITRE IV - COPOLYMERISATIONS DE MONOMERES POLAIRES	155
I- Considérations générales : Copolymérisations induites par les métallocènes	157
I-1- Copolymérisation par les lanthanocènes	157
I-2- Copolymérisation par les zirconocènes	159
I-3- Conclusion	160
II- Résultats et discussion	160
II-1- Homopolymérisation du MAisobor	160
II-1-1- Par l'agent alkylant n-BuLi	161
II-1-2- Par $\text{Cp}^* \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + 2 \text{BuLi}$	162
II-2- Copolymérisation bibloc MAM / MAisobor	163
II-3- Copolymérisation statistique MAM / MAisobor	165
<i>CONCLUSION DU CHAPITRE IV</i>	170
CONCLUSION GENERALE	171
CHAPITRE V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	172

GLOSSAIRE

Ln	lanthanide
Cp	cyclopentadiényle
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle
TMS	triméthylsilyle
BEM	butyléthylmagnésium BuMgEt
BOMAG-O	butyloctyléthanolate de magnésium
TMEDA	tétraméthyléthylènediamine
MAM	méthacrylate de méthyle
MAisobor	méthacrylate d'isobornyle
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
poly(MAisobor)	poly(méthacrylate d'isobornyle)
PP	polypropylène
PE	polyéthylène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire % rr : syndiotactique - % mr : atactique - % mm : isotactique
DSC	Analyse Enthalpique Différentielle
Tg°C	Température de transition vitreuse
IR	Infra-Rouge
RX	Rayons X
GPC	Chromatographie par Perméation de Gel
\overline{M}_n	Masse Moléculaire Moyenne en Nombre = $\sum n_i M_i / \sum n_i$
\overline{M}_w	Masse Moléculaire Moyenne en Poids = $\sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i$
PDi	Indice de Polymolécularité = $\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PM	Masse Moléculaire (g/mol) n : nombre de mmoles
Mn théo	$\frac{n \text{ Monomère}}{n \text{ catalyseur}} \cdot \text{PM Monomère} \cdot \% \text{ Conversion}$
Efficacité Catalytique	$\frac{\text{Mn théo}}{\text{Mn obs.}}$

INTRODUCTION

La famille des polymères acryliques comprend les polymères et copolymères des acides et esters acryliques et méthacryliques. Les polymères du méthacrylate de méthyle (le plus important des esters méthacryliques) ou PMMA commercialisés sous les noms de Plexiglas® ou Altuglas® constituent des matériaux de choix de par leurs potentialités et leurs débouchés. Ils figurent parmi les plastiques actuellement présents sur le marché.

C'est au cours des années 30 qu'ont été reconnues les propriétés remarquables du PMMA et ont permis de le qualifier de verre organique. Il possède une transparence exceptionnelle, supporte très bien les intempéries (humidité, rayonnements U.V.), résiste aux chocs et à de nombreux produits chimiques (il est toutefois attaqué par les solvants organiques).

Les applications du PMMA sont très vastes et concernent des domaines très variés et intrinsèques à notre société. On le retrouve dans l'électricité (fibres optiques), l'électroménager, les objets courants et décoratifs (verres de montres), l'ameublement, les transports (pare-brise), le bâtiment (verrières), le médical (lentilles de contacts, reins artificiels)...

Le PMMA peut être synthétisé par voie radicalaire en présence de peroxyde de benzoyle ou d'azo-bis isobutyronitrile (AIBN). Les différents procédés utilisés pour sa synthèse sont les procédés en solution (initiateurs peroxydes ou AIBN), en émulsion (initiateurs sels de peroxydes solubles dans l'eau tels que le persulfate de sodium) ou en suspension (initiateurs peroxydes solubles dans la phase monomère mais insolubles dans la phase aqueuse). L'autre voie de polymérisation des monomères méthacryliques est la polymérisation anionique. Il est ainsi possible de contrôler la stéréorégularité du PMMA en présence de composés organométalliques dans des solvants organiques.

Suite aux études intensives menées sur les systèmes hétérogènes Ziegler - Natta, une nouvelle génération de catalyseurs homogènes, les métallocènes Cp_2MCl_2 / R_2AlCl ($M = Ti^{IV}$, Zr^{IV} , Hf^{IV}) faiblement actifs en polymérisation des α -oléfines a été découverte au cours des années 50. La situation changea catégoriquement et révolutionna le domaine des métallocènes lorsqu'ils furent associés aux aluminoxanes (MAO) par Kaminsky en 1976. Toutefois, une des lacunes qu'ils possèdent est leur incompatibilité avec les oléfines fonctionnalisées.

Pourtant la recherche de la substitution de l'aluminique par des anions peu coordinants a donné naissance en 1992 à des complexes de type $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+\text{BR}_4^-$ permettant d'envisager de polymériser stéréospécifiquement les oléfines polaires telles que le méthacrylate de méthyle. A la même époque, les lanthanocènes déjà décrits en 1985 par Marks comme actifs en polymérisation de l'éthylène, ont été utilisés par Yasuda en polymérisation stéréospécifique de monomères polaires.

C'est aussi en 1992 qu'un nouveau système catalytique actif en polymérisation de l'éthylène à base de lanthanide $\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ et de dialkylmagnésien a été élaboré au laboratoire de Chimie Organique Appliquée. Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont consisté à appliquer ce même système à l'homopolymérisation et la copolymérisation du méthacrylate de méthyle.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I- BREF HISTORIQUE DE LA CATALYSE DE POLYMERISATION

I-1- Rappels bibliographiques

I-1-1- Les systèmes hétérogènes

Au début des années 50, de nouveaux catalyseurs dénommés catalyseurs Ziegler-Natta de *première génération*, actifs en polymérisation des oléfines, ont été développés ¹. Ils possédaient l'avantage d'utiliser des températures et des pressions de réaction inférieures à celles requises par voie radicalaire. Les catalyseurs Ziegler-Natta (TiCl_3 ; $1/3 \text{ AlCl}_3$) sont préparés par réduction de TiCl_4 en présence de l'aluminium métallique ou d'un alkylaluminium AlR_3 .

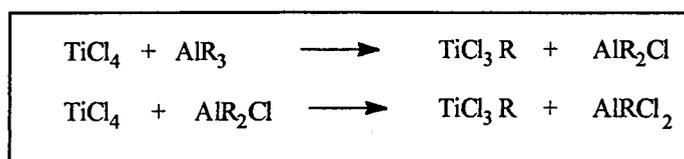


Schéma 1 : Catalyseurs de 1ère génération

Les atomes de titane aux degrés IV, III et II sont actifs en polymérisation de l'éthylène. Toutefois, la majorité du polymère est obtenue par des espèces Ti^{III} car la réduction des espèces $\text{Cl}_3\text{Ti-R}$ est très facile. Dans la plupart des cas, une diminution de l'activité avec le temps fut observée et attribuée à une désactivation mono ou bimoléculaire des sites actifs par réduction. La stéréospécificité induite par ces premiers systèmes restait toutefois assez faible. L'indice d'isotacticité fut amélioré de manière spectaculaire lorsque les formes cristallines de TiCl_3 furent employées. Cependant, l'activité de ces systèmes était encore faible par rapport aux systèmes actuels et seuls 1% d'atomes de titane étaient actifs en polymérisation de polyoléfines. Les générations suivantes de catalyseurs permirent d'augmenter l'activité sans sacrifier la stéréospécificité.

En effet, la proportion des sites actifs est manifestement améliorée si les halogénures de titane sont dispersés sur divers supports (catalyseurs de *deuxième génération*) tels que MgCl_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , NdCl_3 ².

Suite à ces travaux, une *troisième génération* de catalyseur a vu le jour en donnant naissance à des catalyseurs modifiés par l'adjonction de bases de Lewis à caractère

¹ E. Tornqvist, J.T. Richardson, Z.W. Wilchinsky, R.W. Looney, *J. Cat.*, 8, 189, (1967)

² T. Jeong, D.H. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, 191, 1487, (1990)

stéréorégulateur telles que le benzoate d'éthyle. La particularité de ces systèmes est leur aptitude à favoriser la polymérisation isotactique du propène.

I-1-2- Les systèmes homogènes

La recherche de catalyseurs solubles susceptibles de provoquer des polymérisations isospécifiques a fait l'objet de considérables efforts. L'intérêt des catalyseurs homogènes réside aussi bien dans la plus grande proportion de sites actifs qu'ils offrent, que dans une meilleure homogénéité des copolymères et une distribution des masses moléculaires plus étroite.

Les catalyseurs métallocéniques

Les premiers catalyseurs métallocéniques solubles ayant fait leur apparition en polymérisation des oléfines, sont des dérivés du titane tels que Cp_2TiCl_2 associés à des dialkylaluminiums³. Cependant comme les activités de ces systèmes étaient relativement faibles, ces métallocènes ont surtout fait l'objet d'études fondamentales, facilités d'un point de vue mécanistique par leur solubilité comparativement aux systèmes hétérogènes à base de $TiCl_4$ ^{4,5}. Ainsi, lors des multiples investigations, il a été montré que l'addition de petites quantités d'eau accroissait l'activité des systèmes tels que $(Cp_2TiCl_2 + EtAlCl_2)$ ou $(Cp_2TiCl_2 + Me_2AlCl)$ ^{6,7}.

La seconde grande révolution dans le domaine de la polymérisation a été amorcée en 1975, par les travaux de Sinn et Kaminsky lorsqu'accidentellement de l'eau entra dans un tube RMN contenant un mélange de $Cp_2TiMe_2/AlMe_3$ et d'éthylène. Instantanément, une réaction de polymérisation de l'éthylène eut lieu. Les recherches intensives alors entreprises afin de définir l'espèce cocatalytique ayant activé cette réaction, aboutirent à l'utilisation d'un aluminoxane: le méthylaluminoxane (MAO)^{8,9}. L'activation des métallocènes solubles tels que Cp_2ZrMe_2 ou Cp_2ZrCl_2 par le MAO permet la polymérisation de l'éthylène avec des

³ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.*, **39**, 1032, (1957)

⁴ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moroglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708, (1955)

⁵ F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496, (1958)

⁶ K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163, (1973)

⁷ W.P. Long, D.S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 463, (1975)

⁸ A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **88**, 688, (1976), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 630, (1976)

⁹ W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907, (1996)

productivités très élevées (25 000 kg PE / g Zr) de 10 à 100 fois plus importante qu'avec des systèmes Ziegler-Natta conventionnels. De plus, l'intervention d'un seul type de site en polymérisation conduit à des distributions de masses molaires relativement étroites (1,6 à 2,4).

I-2- Description des systèmes catalytiques à base de métallocènes

I-2-1- Définition

Les catalyseurs à base de métallocènes sont constitués de deux composés: le métallocène et un cocatalyseur associé, de façon générale un cationogène.

Le premier est un dérivé d'un métal de transition (Ti, Zr ou Hf) portant des ligands cyclopentadiényles substitués ou, plus généralement, à caractère aromatique. Un grand nombre de métallocènes ont été synthétisés à ce jour. Ces systèmes catalytiques sont très versatiles, leur stéréospécificité est très différente suivant la nature des groupements cyclopentadiényles et éventuellement du métal. L'utilisation de ligands cyclopentadiényles substitués permet à la fois de rendre le système plus soluble et de stabiliser le cation. Par exemple, contrairement à Cp_2ZrCl_2 , Cp^*ZrCl_2 activé par le MAO donne de meilleurs résultats¹⁰.

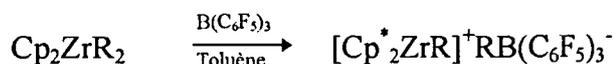
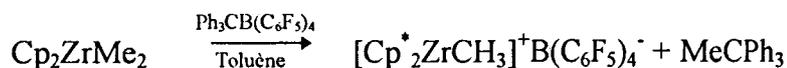
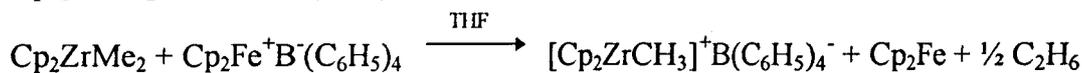
Le second composé est généralement le méthylaluminoxane (MAO - cocatalyseur le plus couramment utilisé) dont la structure est encore soumise à controverse. Les structures admises¹¹ de ces oligomères de type $(-\text{AlMeO-})_n$, sont soit linéaires soit cycliques. Cependant, la nécessité d'utiliser un rapport Al / M très élevé (5000/1) afin d'atteindre de fortes activités, représente l'un des inconvénients majeurs de ces systèmes métallocéniques.

Pour pallier ce problème, la synthèse de complexes cationiques de type $\text{Cp}^*\text{ZrCH}_3^+$ a été réalisée par réaction de désalkylation du zirconocène Cp^*ZrMe_2 à l'aide d'un cocatalyseur, selon diverses voies décrites ci-après¹².

¹⁰ L. Resconi, U. Giannini, E. Albizzati, F. Piemontesi, *Polymer Reprints*, **1**, 463, (1991)

¹¹ W. Kaminsky, N.M. Lindenhof, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 103, (1990)

¹² ^a R.F. Jordan, W.E. Dasher, S.F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718, (1986) ^b C. Sista, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112, (1992) ^d X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015, (1994)



L'avantage d'une telle synthèse est que le rapport borate sur métallocène est de 1 contrairement au MAO. Par contre, ces systèmes étant très sensibles et se décomposant facilement, l'addition d'alkylaluminium est impérative pour les stabiliser. De plus, il a été montré que l'un des rôles du MAO est de réactiver (schéma 3) des complexes inactifs formés par réaction de transfert d'hydrogène, ceci ne peut être envisagé dans le cas de ces systèmes cationiques.

Les progrès qu'a connus la science des polymères sont dus pour une large part, que ce soit sur des catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta ou métallocéniques, à leur tendance à donner des structures de polymères hautement stéréorégulières afin d'en affecter leurs propriétés physiques.

I-2-2- Applications

La stéréoisomérisation dans un polymère se caractérise par les différents arrangements spatiaux (configurations) des atomes ou des substituants. La régularité des configurations des centres stériques successifs détermine l'ordre global ou tacticité de la chaîne polymère. Si les groupements appartenant aux centres stériques successifs sont distribués au hasard des deux côtés de la chaîne polymère, le polymère ne présente aucun ordre et est dit *atactique*. Deux types de structures ordonnées ou tactiques existent, appelées isotactique ou syndiotactique. Lorsque les centres stériques de toutes les unités d'une chaîne ont la même configuration, la structure est dite *isotactique* : tous les groupes sont situés du même côté du plan contenant la chaîne de polymère, ils sont soit tous au-dessous, soit tous en-dessous. Lorsque la configuration des centres stériques des unités de répétitions adjacentes alterne de manière régulière, le polymère est dit *syndiotactique*.

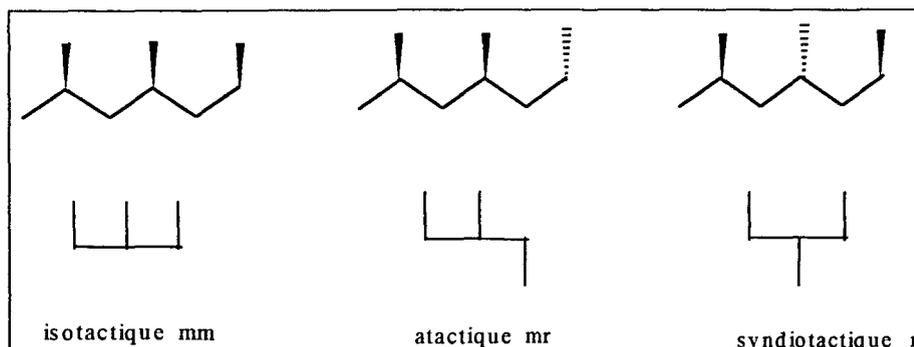


Schéma 2 : Tacticité des triades des polyoléfines

La synthèse de nouveaux ligands cyclopentadiényles afin de modifier l'architecture du métallocène et de contrôler la stéréostructure des polyoléfines (présence de ligands rigides indényles, fluorényles), a permis de contrôler la stéréostructure des polyoléfines. Toute modification au niveau du ligand induit une variation des vitesses de réactions de transfert et de propagation; il est ainsi possible d'ajuster les longueurs de chaîne polymères en jouant sur la substitution de ces ligands.

De fait, en polymérisation du propène, on peut globalement estimer que les modèles non stéréorigides de symétrie C_{2v} ne sont pas stéréospécifiques. Par contre, les métallocènes ayant une symétrie C_2 induisent une polymérisation isotactique, tandis que ceux qui possèdent une symétrie C_s favorisent une polymérisation syndiotactique.

Ces catalyseurs métallocéniques peuvent être classés en 3 principaux types représentés dans le tableau I.

Tableau I : Classification des différents types de métallocènes

Classes de composés	Exemples ^a	Stéréospécificité
Métallocènes non - stéréorigides (symétrie C_{2v})	Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf) Cp_2ZrR_2 (R = Me, Ph, CH_2Ph) Ind_2ZrMe_2	PP atactique " "
Métallocènes non - stéréorigides substitués (symétrie C_{2v})	$Cp^*_2MCl_2$ (M = Ti, Zr, Hf) $(Me_3SiCp)_2ZrCl_2$	PP atactique "
Métallocènes stéréorigides (symétrie C_2) (symétrie C_s)	$Et(Ind)_2ZrCl_2$, $Et(Ind)_2ZrMe_2$ $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$ $Me_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$	PP isotactique " PP syndiotactique

^a + cocatalyseur - Cp = C_5H_5 , Cp* = C_5Me_5 , Ind = Indényle, Flu = Fluorényle

I-3- Mécanisme de la polymérisation des oléfines par les systèmes catalytiques à base de métallocènes

Il est mentionné dans la littérature¹³ que l'espèce active en polymérisation des oléfines est probablement un complexe métallocénique cationique (d^0 à $14 e^-$) issu de la réaction entre le MAO et le métallocène, comme l'illustre le schéma ci-dessous.

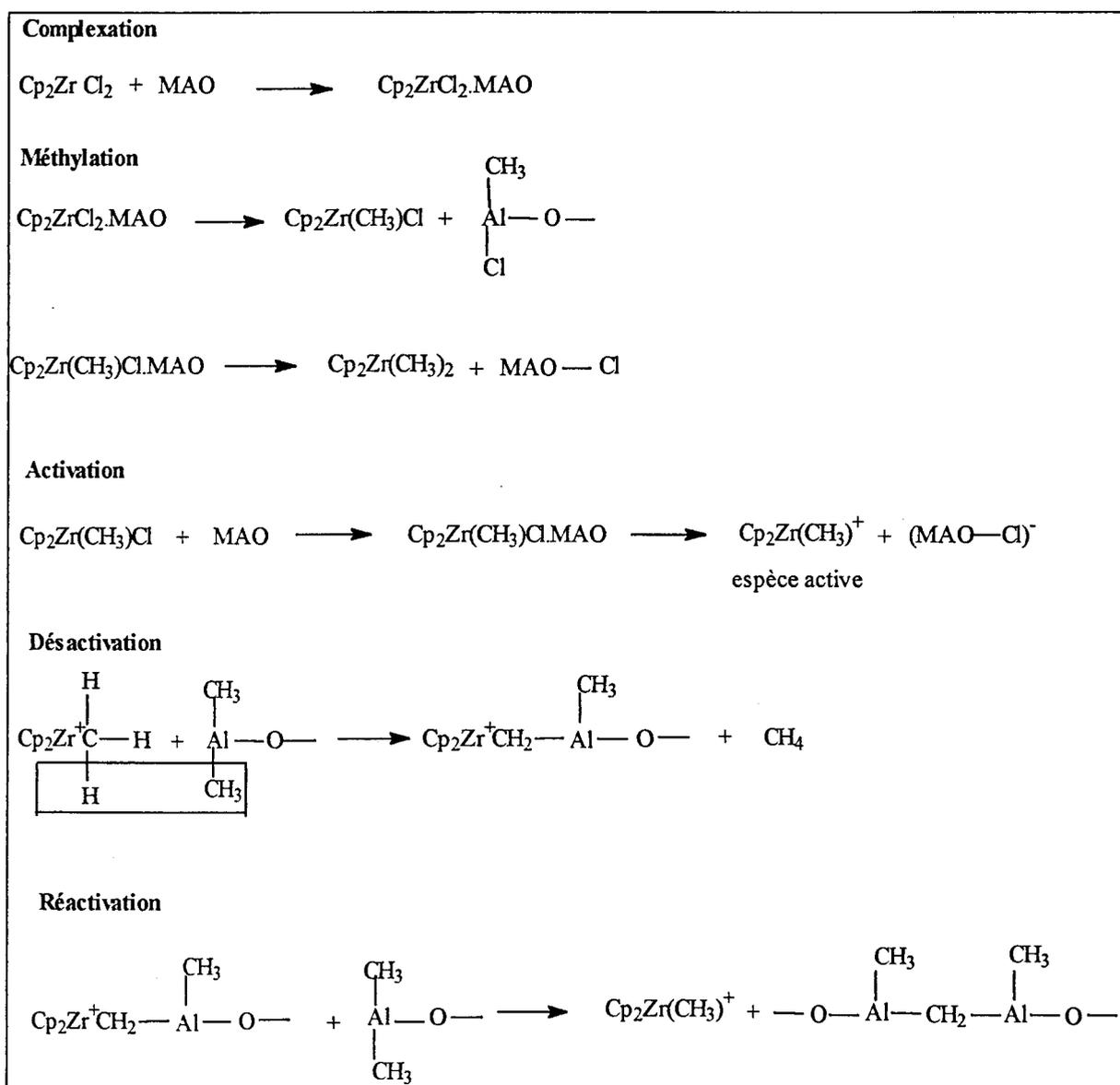


Schéma 3 : Réaction des Zirconocènes avec le MAO

Les nombreuses études concernant le mécanisme de polymérisation des oléfines par des systèmes à base de métallocènes et de MAO conduisent à considérer un mécanisme de type Cossee¹⁴.

¹³ W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907, (1996)

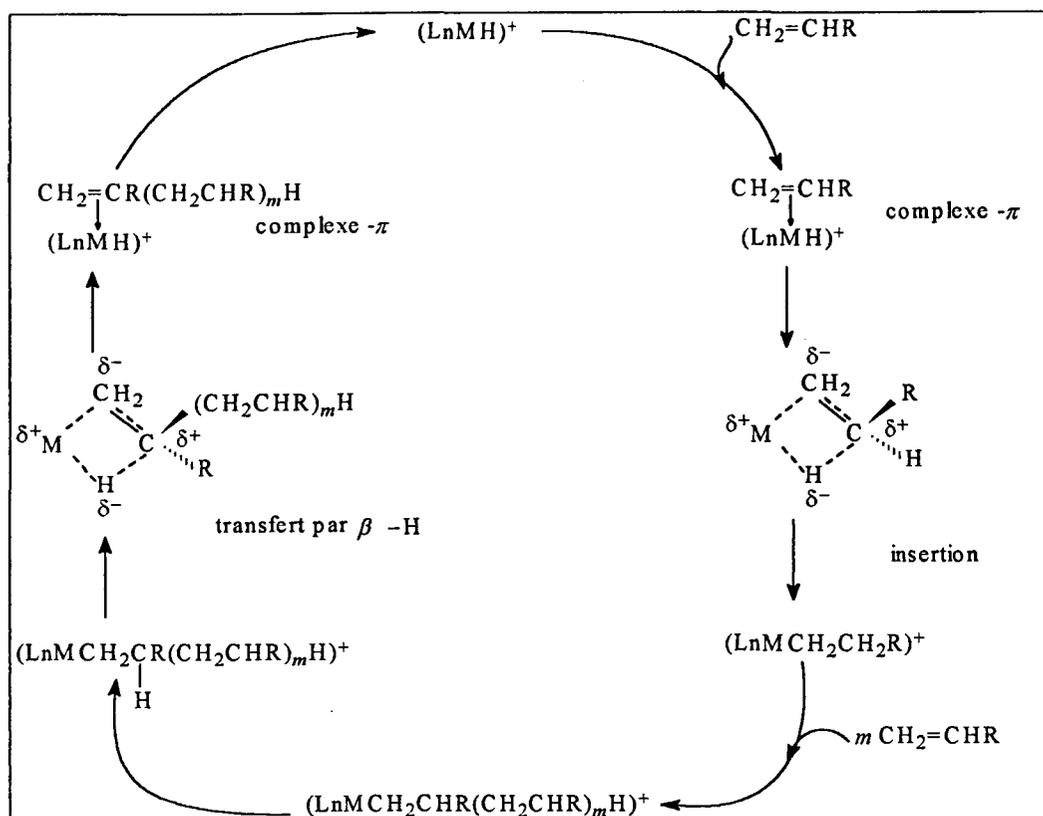


Schéma 4 : Mécanisme proposé par Cossee et Arlman

Dans un premier temps, l'oléfine se complexe sur la lacune vacante du complexe cationique (formation du complexe π) puis s'insère dans la liaison métal-hydrure ou métal-alkyle. A chaque étape, la chaîne en croissance migre, entraînant la formation d'une nouvelle lacune de coordination sur le site qu'occupait la chaîne alkyle avant l'insertion. La croissance de la chaîne peut être interrompue de diverses manières. La plus connue est le transfert d'hydrogène en position β de la chaîne alkyl en croissance, vers le centre métallique. Ceci se traduit par un transfert de chaîne avec formation d'un polymère terminé par une fonction vinylique et la restitution dans le milieu d'un hydrure métallique. Ce processus est appelé la β -H élimination¹⁵.

Un second mécanisme uniquement concevable pour les métaux de transition ayant plus de deux électrons d (ne convient pas pour les métaux du groupe III, IV et les

¹⁴ ^a E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99, (1964) - ^b P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80, (1964) - ^c C.A. Jolly, D.S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7968, (1989)

¹⁵ Etudes représentatives de la β -H élimination : ^a B.J. Burger, M.E. Thompson, W.D. Cotter, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566, (1990) ^b U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H.H. Brintzinger, *Organometallics*, **13**, 964, (1994) ^c L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Zeigler, *Macromolecules*, **28**, 6667, (1995)

lanthanides), a été proposé par Green et Rooney¹⁶. Il nécessite une addition oxydante pour générer une espèce carbénique qui réagit ensuite sur l'oléfine par une voie type métathèse. L'intermédiaire metallacyclobutane ainsi formé subit alors une élimination réductrice.

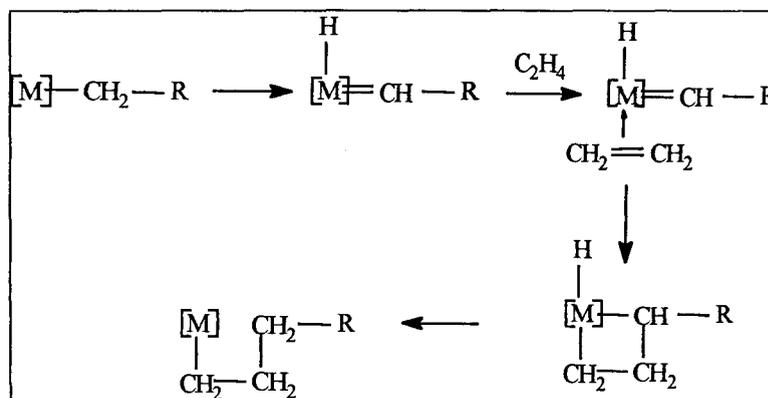


Schéma 5 : Mécanisme proposé par Green et Rooney

En 1983, Brookhart, Green et Rooney proposent un autre mécanisme dérivé du mécanisme de Cossee et Arlman. La stabilisation électronique de l'état de transition se fait par une interaction entre le métal et un des atomes hydrogène en position α sur la chaîne polymère¹⁷, ce qui est défini comme une interaction α -agostique. L'insertion de l'oléfine dans la liaison métal-hydrure ainsi que le transfert de chaîne par β -H élimination se produisent comme l'ont proposé Cossee et Arlman.

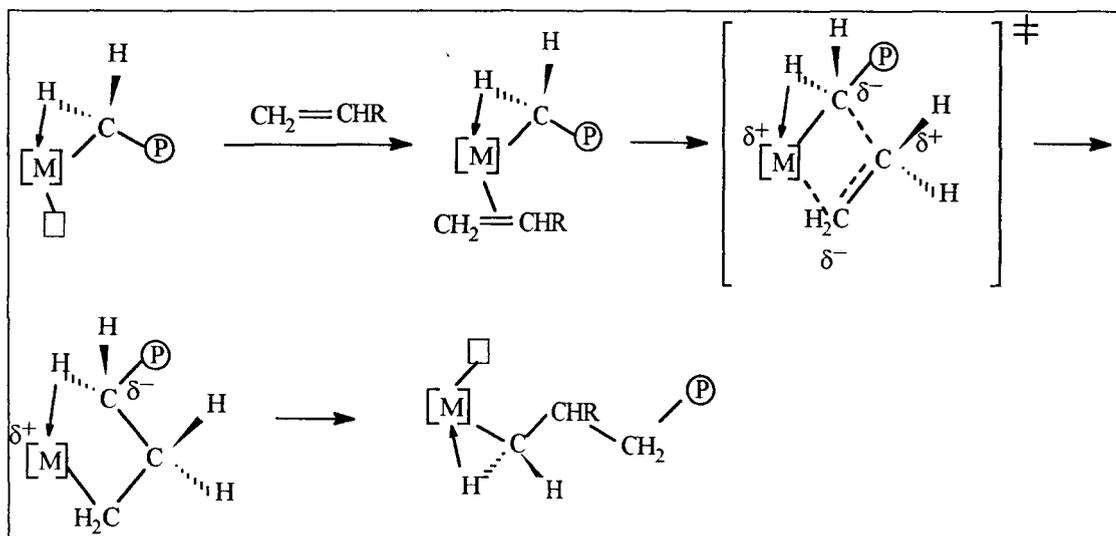


Schéma 6 : Mécanisme de propagation de chaîne proposé par Brookhart, Green et Rooney

¹⁶ a K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 604, (1978) ^b L. Clawson, J. Soto, S.L. Buchwald, M.L. Steigerwald, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3377, (1985)

¹⁷ M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, 250, 395, (1983)

Nous n'entrerons pas plus en détail dans ce domaine, désormais très vaste, qu'est la catalyse de polymérisation des oléfines par les métallocènes du groupe IV. Les bases de cette catalyse ayant été rappelées et notre étude concernant l'utilisation de catalyseurs à base de lanthanides en polymérisation, le cas de ce type de réaction sera maintenant examiné.

II- SYSTEMES CATALYTIQUES ISOELECTRONIQUES DES COMPLEXES d^0 $Cp^*_2M^+R$ A BASE DE LANTHANIDE

II-1- Introduction

Au cours des années 80, une *quatrième génération* de catalyseurs neutres cyclopentadiényles à base de lanthanides ou de métaux du groupe III a suscité un certain intérêt dans le domaine de la polymérisation.

Ces complexes d^0 Cp^*_2MR ($M = Sc, Y, Ln$) sont isoélectroniques des complexes métallocéniques cationiques du groupe IV $[Cp^*_2MR]^+$ ($M = Zr, Ti, Hf$). Ils présentent l'intérêt majeur de ne pas nécessiter de cocatalyseur pour les activer. Les complexes organolanthanides trivalents de type $Cp^*_2 Ln-R$ ($R = H, alkyle$) doivent essentiellement leur réactivité à la liaison $\sigma Ln-R$, qui est plus fragile que les liaisons $\pi Ln-Cp^*$. Il apparaît que lorsqu'on se déplace sur la gauche de la classification périodique, ces complexes neutres possèdent un caractère acide de Lewis ce qui augmente leur réactivité envers les molécules insaturées. De ce fait, ces systèmes sont très actifs en polymérisation des oléfines et sont d'excellents modèles pour l'étude mécanistique en catalyse de polymérisation.

Tout d'abord, l'étude du complexe à base de lutécium $[Cp^*_2LuMe]_2$ menée par Watson¹⁸, a permis de mettre en évidence non pas la polymérisation mais l'oligomérisation du propène. L'origine de ce phénomène réside dans la décomposition du complexe formé par β -H ou β -alkyl élimination lors de l'insertion d'une molécule de propène.

¹⁸ a P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337, (1982) - b P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985)

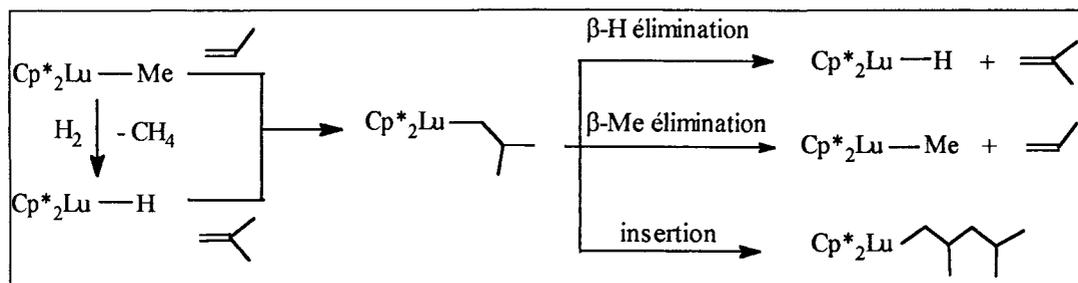


Schéma 7 : Réactivité de Cp^*_2LuMe envers le propène

Ensuite, une très forte activité en polymérisation de l'éthylène a été observée en présence de $\text{Cp}^*_2\text{ScMe}^{19}$.

Enfin, c'est en 1985 que Marks²⁰ isole l'hydruure de bis(pentaméthylcyclopentadiényl) samarium qui s'est révélé être un complexe actif en polymérisation de l'éthylène.

Le tableau ci-dessous résume les résultats observés en polymérisation de l'éthylène par quelques hydruures de lanthanocènes²¹.

Tableau II : Polymérisation de C_2H_4 par $(\text{Cp}^*_2\text{LnH})_2$

Métal	Tps (s)	Vitesse de Rotation (s^{-1})	M_n (10^{-3})	PDi
La	5	1450	428	2
La	10	690	227	6,4
Nd	5	1360	590	1,8
Lu	45	970	250	1,5

Conditions : [Catalyseur] = 25 μM , 25°C, 1atm., 140 ml cyclohexane

L'activité du catalyseur et les caractéristiques des polymères sont fortement dépendantes des conditions de réaction telles que la température, la concentration et le temps de polymérisation.

II-2- Mise en oeuvre d'un nouveau système catalytique

La synthèse de l'hydruure de lanthanide décrite par Marks, s'effectue en trois étapes rappelées ci-dessous.

¹⁹ M.E. Thompson, J.E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1, (1984)

²⁰ G. Jeske, H. Lauke, M. Mauermann, P.N. Swebston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)

²¹ H. Mauermann, P.N. Swebston, T.J. Marks, *Organometallics*, **4**, 200, (1985)

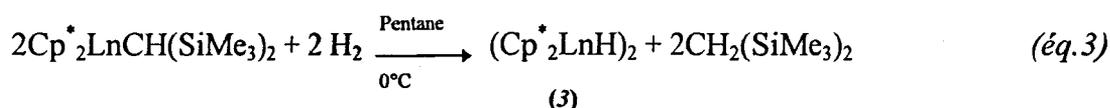
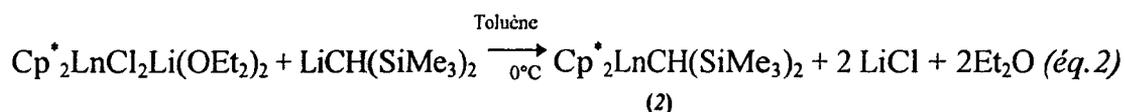
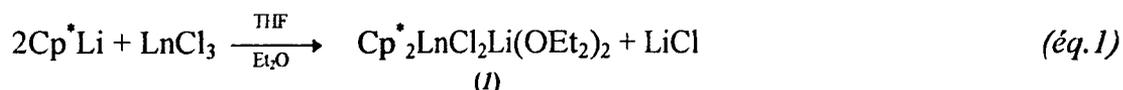


Schéma 8 : Synthèse de l'hydruure de lanthanocène

La synthèse des complexes (2) et (3) est très fastidieuse car très sensible aux moindres traces d'oxygène ou d'eau. Afin de s'affranchir de ces deux étapes, une nouvelle voie de synthèse *in situ* d'un catalyseur actif en polymérisation d'oléfines a été mise au point au sein du laboratoire par X. Olonde²². Dans un premier temps, un essai de polymérisation de l'éthylène à haute température par le complexe (2) a révélé qu'il était un bon précurseur. Ainsi, la synthèse d'une espèce catalytique du même type pouvait être envisagée conformément à l'équation 2, en alkylant le précurseur chloré (1) par des composés beaucoup plus simples et plus accessibles que $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ tels que les lithiens ou les magnésiens.

En polymérisation de l'éthylène, l'utilisation de lithiens en tant qu'agents alkylants, s'est révélée inadéquate car une initiation et une désactivation trop rapide du système ont été observées. Le système élaboré $\text{Cp}^*_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$, en choisissant le dialkylmagnésien BuMgEt (disponible commercialement) comme cocatalyseur, s'est montré très actif en polymérisation de l'éthylène tout en étant étroitement lié au rapport Mg/Nd. Une grande influence de ce dernier a été notée tant au niveau de la productivité qu'au niveau de la cinétique. Il a été remarqué qu'une augmentation du rapport Mg/Nd provoquait une élévation de la durée de polymérisation et surtout une précipitation plus tardive du polymère. Un tel phénomène a pu être expliqué par la génération d'un complexe "inactif" bimétallique :

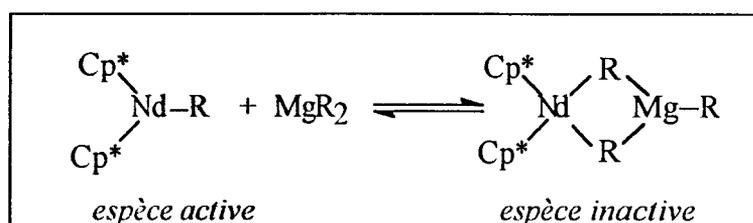


Schéma 9 : Equilibre entre espèce libre et espèce associée

²² X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Catal.*, 1-2, 75, (1992) ^b WO. Patent to ECP EniChem Polymères France, 93 07 180, (1993) ^c ECP EniChem Polymères France, 94 09044, (1994)

Ainsi, une augmentation de la concentration en MgR_2 entraîne un déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe bimétallique Mg-Nd. Celui-ci, pour des raisons de contraintes stériques et d'occupation de site de coordination, justifierait de son inactivité par une diminution de la consommation en éthylène.

La suite des travaux menée par J.F.Pelletier²³ a permis de mieux cerner et comprendre le système catalytique. Une polymérisation "pseudo - vivante" ou plus précisément *contrôlée* de l'éthylène sous des conditions douces ($T^\circ = 80^\circ C$, $P C_2H_4 = 1 \text{ atm}$) a été mise en évidence pour un rapport Mg/Nd donné. En effet, la représentation de l'activité catalytique du système par une courbe de consommation nous permet de distinguer deux stades, séparés par une précipitation comme le montre le schéma 10.

Débit C_2H_4 (l/h/mmol de Sm)

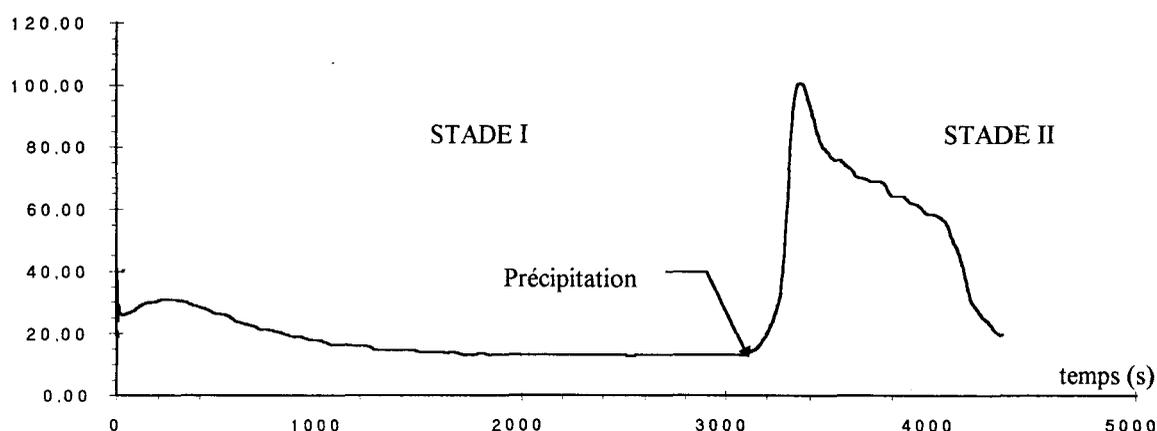


Schéma 10 : Profil de consommation de l'éthylène

Les analyses GPC des polymères obtenus avant et après précipitation montrent que l'indice de polymolécularité varie de 1,2 à 5,9 respectivement. Cette différence de comportement laisse à penser que lors du stade I nous sommes en présence d'une polymérisation de type "pseudo-vivant". Ce terme est préférentiellement employé à la place de polymérisation vivante car le stade I se caractérise par un phénomène d'échange de chaînes de polyéthylène entre le samarium et le magnésium (les chaînes PE portées par le magnésium sont en attente de transfert entre les deux cycles de croissance) (schéma 11).

²³ J.F. Pelletier, *THESE N° 1545*, Lille. (1995)

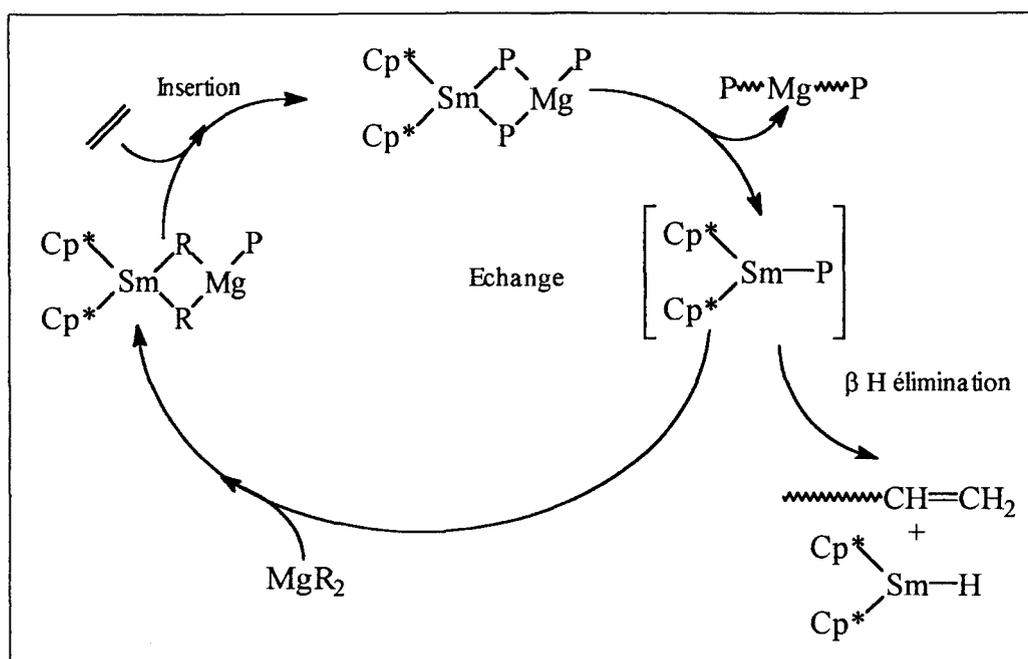


Schéma 11 : Mécanisme de transfert de chaîne en présence du complexe $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2/BEM$

En résumé, le système catalytique mis en place au laboratoire, $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt)_2 / MgR_2$ ($Ln = Sm, Nd$), est apte à générer une homopolymérisation "pseudo - vivante" ou contrôlée de l'éthylène pour un rapport Mg/Ln variable.

Suite à ces observations, il était intéressant d'envisager un tel système en homopolymérisation de monomères polaires et tout particulièrement en homopolymérisation du méthacrylate de méthyle. Avant que d'en exposer les résultats (Chapitre II), étant donné que le système catalytique $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt)_2 + MgR_2$ fait intervenir le dialcylmagnésien MgR_2 susceptible de provoquer une polymérisation anionique du MAM, nous avons jugé intéressant de détailler dans un premier temps ce type de polymérisation. Ensuite, nous ferons un rappel bibliographique en ce qui concerne la polymérisation du MAM par des catalyseurs métallocéniques à base de métaux de transition.

III- POLYMERISATION CONTROLÉE DES METHACRYLATES

III-1- Stéréochimie de la polymérisation du méthacrylate de méthyle

La polymérisation du méthacrylate de méthyle $CH_2=C(Me)COOMe$ (MAM) donne naissance à un polymère dans lequel chaque atome de carbone tertiaire de la chaîne constitue

un centre stérique ou centre chiral. Ce centre est représenté par C* dans chacune des unités de répétitions I et II.

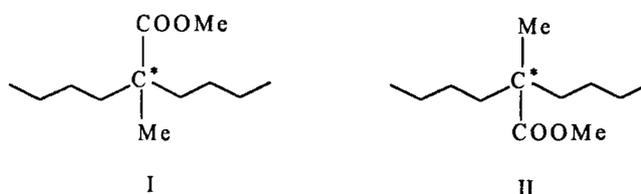


Schéma 12 : Centres asymétriques du PMMA

La détermination de la stéréorégularité d'un polyméthacrylate de méthyle est généralement effectuée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. Cette technique permet d'accéder à la description détaillée des distributions des séquences des unités stéréoisomères des chaînes polymères sous forme de triades isotactiques, syndiotactiques et atactiques.

III-2- Généralités sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle

Généralement, la polymérisation des méthacrylates s'effectue par voie radicalaire amorcée par des amorceurs tels que le 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN). Souvent, ce type de polymérisation, étroitement lié aux conditions de réactions, s'accompagne d'un mauvais contrôle de la polymérisation (présence de réactions de terminaison et de transfert) et de la microstructure du polymère isolé.

Les polymérisations radicalaires se produisent généralement par l'intermédiaire d'espèces libres. La configuration d'une unité de monomère n'est pas déterminée lors de son addition sur le radical, mais seulement lorsque l'unité monomère suivante est ajoutée. Les polymérisations radicalaires étant en général effectuées à des températures relativement élevées, les polymères obtenus sont essentiellement atactiques, ce qui ne signifie pas l'absence complète de syndiotacticité. La légère préférence en faveur de l'addition syndiotactique (par rapport au placement isotactique) est due aux répulsions stériques et/ou électrostatiques entre les substituants de la chaîne polymère. De fait, les répulsions entre les groupes COOMe ou Me sont minimales dans l'état de transition de l'étape de propagation lorsque ces groupes se trouvent en configuration syndiotactique.

Bien que les polymérisations anioniques du MAM soient moins exploitées que la polymérisation radicalaire, elles sont très attractives dans la mesure où un stéréocontrôle de la structure du polymère est envisageable. En règle générale, les polymérisations ioniques sont très sensibles aux changements de polarité et de pouvoir solvatant du milieu tout en présentant d'importants effets liés au contre-ion.

III-3- Polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle

Les espèces actives en polymérisation anionique sont des anions, se présentant sous la forme de paires d'ions et d'ions libres, dont les concentrations relatives dépendent du milieu réactionnel. Les seuls solvants utilisables dans ce type de polymérisation sont les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ainsi que les éthers. Les solvants halogénés sont à proscrire en raison des réactions de substitutions nucléophiles auxquelles ils donnent lieu avec les carbanions. La plupart des polymérisations anioniques sont réalisées en atmosphère inerte avec des réactifs et dans des récipients hautement purifiés puisque toute trace d'impureté peut provoquer la terminaison.

Contrairement à la polymérisation radicalaire, la terminaison dans les réactions ioniques ne fait jamais intervenir de réactions bimoléculaires entre chaînes en croissance car elles possèdent la même charge. La terminaison d'une chaîne en croissance peut se produire par réaction intramoléculaire (schéma 13), par réactions intermoléculaires (attaque de la fonction ester soit du monomère soit d'une autre chaîne polymère) (schéma 14), avec le solvant ou toute autre espèce présente dans le milieu. La terminaison est provoquée par transfert d'un fragment positif, en général le proton, à partir d'un solvant ou d'un agent de transfert bien que d'autres modes de terminaison soient également connus.

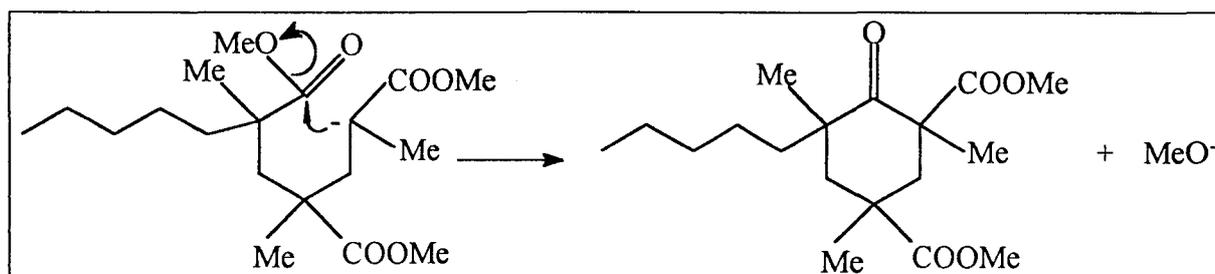


Schéma 13 : Réaction de terminaison par formation d'un cycle à 6 chaînons: Backbiting

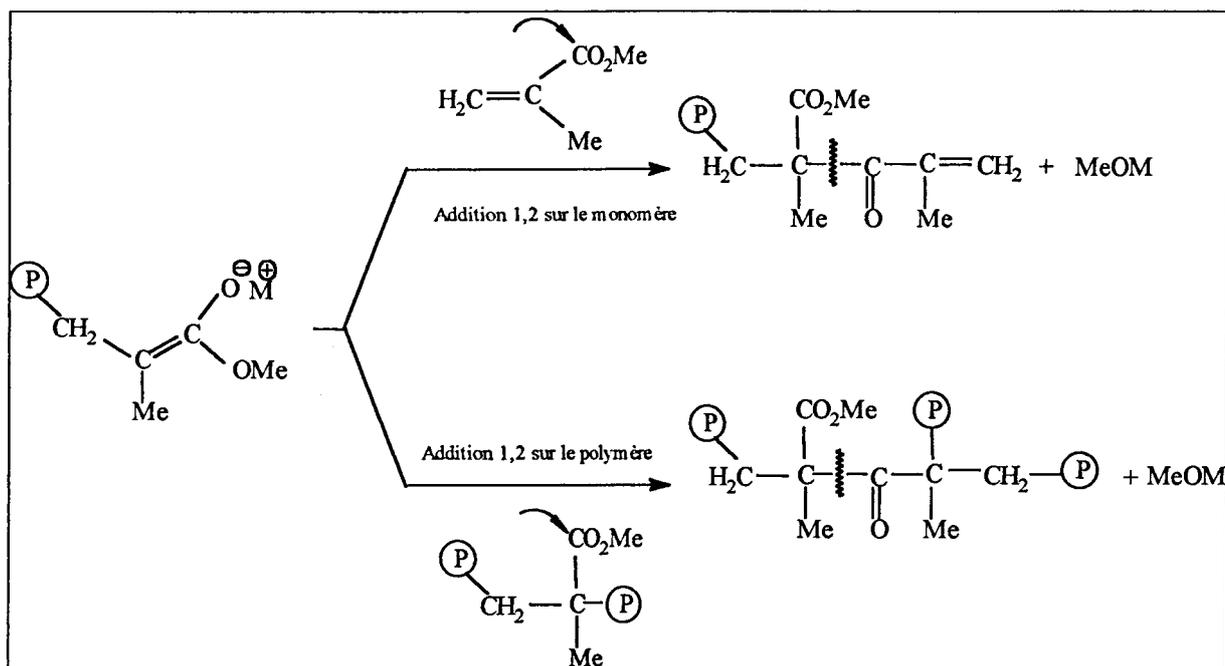


Schéma 14 : Réaction de terminaison par réaction inter ou intramoléculaire

Une autre mode de réaction secondaire a été suggéré, en supposant l'éventuelle formation d'un cétène.

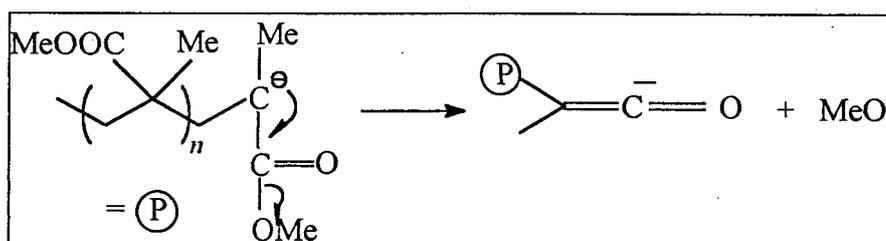


Schéma 15 : Réaction de terminaison en polymérisation du MAM par formation d'un cétène

De nombreuses polymérisations anioniques présentent les caractères des polymérisations vivantes lorsque les conditions expérimentales sont appropriées. Par définition, dans les *polymérisations vivantes* les centres actifs ne participent ni à des réactions de terminaison ni à des réactions de transfert. La nature vivante de tels systèmes se manifeste de différentes manières. La variation de \overline{M}_n en fonction de la conversion est linéaire et l'indice de polymolécularité est proche de l'unité. De plus, lorsqu'un taux de conversion de 100 % est atteint, une nouvelle addition de monomère provoque la reprise de la polymérisation, jusqu'à consommation complète de ce dernier : la masse molaire du polymère vivant augmente mais la concentration en centres actifs reste constante. De ce fait, la

polymérisation vivante est l'une des voies les plus adaptées pour préparer des polymères dont le poids moléculaire et la distribution des masses molaires sont contrôlés.

Différents amorceurs basiques (nucléophiles) peuvent être utilisés pour amorcer les polymérisations anioniques. On peut citer tout particulièrement les composés organométalliques tels que les magnésiens ou les lithiens. L'amorçage se produit par addition d'un nucléophile (base) sur le monomère.

Lors de la polymérisation du MAM, la nature de l'espèce responsable de la propagation est un carbanion. Cependant, il est généralement admis que l'espèce active est plus un énolate qu'un carbanion, la charge négative se trouve ainsi délocalisée dans les orbitales π (schéma 16).

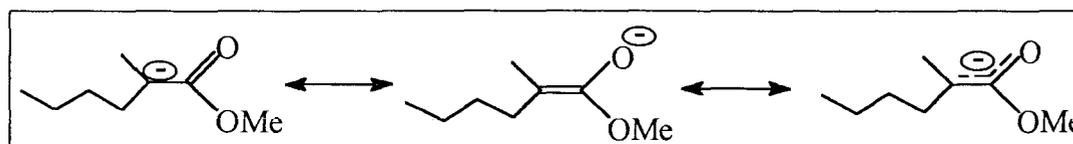


Schéma 16 : Espèce responsable de la propagation

Nous retiendrons que les effets du contre-ion, du solvant et de la température sont des facteurs influençant la stéréochimie de la polymérisation anionique du MAM.

Dans les solvants polaires (THF, pyridine), le contre-ion est éloigné du centre actif et ne peut donc exercer d'influence stéréorégulatrice sur l'unité monomère interagissante ; la tendance est donc en faveur des enchaînements syndiotactiques. Par ailleurs, la syndiotacticité augmente lorsque la température diminue.

Dans les solvants apolaires (toluène), la polymérisation procède par un mécanisme anionique "coordonné". Le contre-ion est responsable de la disposition isotactique des unités monomères au moment où elles se fixent au polymère. Ainsi, l'isotacticité croît avec la capacité de coordination du contre-ion ($\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$). L'ion lithium étant le plus petit, il possède le plus grand pouvoir de coordination et donc le plus grand pouvoir de stéréorégulation. Enfin, comme pour la syndiotacticité, l'isospécificité croît lorsque la température décroît.

Nombreux sont les travaux ayant rapporté la polymérisation anionique stéréospécifique du MAM par les alkyllithiums ou les réactifs de Grignard. Les composés de

type alkyllithiums constituent sans doute les amorceurs les plus pratiques. L'importance de ce type d'amorceurs tient à leur solubilité dans les hydrocarbures utilisés comme solvant. Les composés organomagnésiens sont beaucoup moins actifs que les organolithiens en raison de la polarisation moins marquée de leur liaison métal-carbone. De plus, les polymérisations amorcées par les réactifs de Grignard sont beaucoup plus difficiles à interpréter.

Quelques amorceurs de polymérisation anionique du MAM sont rassemblés dans le tableau III. La liste n'est pas exhaustive mais permet de juger de l'influence du solvant sur la stéréorégulation de la polymérisation.

Tableau III : Exemples d'amorceurs de polymérisation anionique du MAM

Catalyseur	Solvant	Temps (h)	T °C	Conversion %	Tacticité %			PDi
					rr	mr	mm	
tBuLi ²⁴	THF	1 h	- 78	93	61	33	5	3,91
tBuLi ²⁶	Toluène	12	- 78	93	6	16	78	3,10
tBuMgBr ²⁵	Toluène	72	- 78	100	0,3	3,2	96,5	1,10
m-VBzMgCl ²⁶	THF	24	- 110	19	96,6	3,1	0,3	1,19
m-VBzMgCl ²⁸	Toluène	24	- 78	43	46	24	30	2,67

Vbz = vinylbenzène

III-4- Polymérisation par transfert de groupe

La polymérisation anionique vivante des acrylates et des méthacrylates est réalisable à condition d'opérer à basse température, ce qui en limite l'intérêt pratique. La polymérisation par transfert de groupe ou GTP, permet d'obtenir des systèmes vivants sans qu'il soit nécessaire de recourir aux basses températures.

Au cours des années 80, la polymérisation par groupe de transfert développée par Webster et Sogah de chez du Pont, a été décrite²⁷. Elle présente un intérêt majeur au niveau du contrôle de la polymérisation des monomères acryliques. D'autres monomères polaires tels que les acrylonitriles et le N,N diméthylacrylamide²⁸ ont aussi été polymérisés par GTP, mais les recherches ont surtout été axées sur les méthacrylates.

²⁴ T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement*, **15**, 167, (1989)

²⁵ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)

²⁶ K. Hatada, H. Nakanishi, K. Ute, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 581, (1986)

²⁷ O.W. Webster, W.B. Farnham, D.Y. Sogah, *E.P. 0068887*, (1986)

²⁸ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473, (1987)

Choix de l'amorceur

Le choix d'un amorceur pour la polymérisation par groupe de transfert, dépend de sa vitesse de réaction envers le monomère (k_i). Il est impératif qu'elle soit au moins aussi grande que la vitesse de réaction du polymère vivant avec le monomère (vitesse de propagation, k_p) afin de pouvoir contrôler le poids moléculaire et de minimiser l'indice de polymolécularité.

Il est connu que dans les polymérisations vivantes, la fin de la chaîne du polymère en croissance joue le rôle d'amorceur à chaque addition du monomère. Afin que le transfert puisse avoir lieu, il découlait de cette observation que la structure de l'amorceur devait être similaire à celle de l'extrémité vivante du polymère. C'est pourquoi la structure type éther d'énol silylé a été synthétisée et exploitée en tant qu'amorceur dans la GTP. Plus précisément, les cétones silyl acétals envisagés comme amorceurs ont été préparés selon une procédure décrite par Ainsworth, Chen et Kuo²⁹. Le plus commun est le méthyltriméthylsilyl diméthylcétène acétal MTDA de structure : $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})(\text{OSiMe}_3)$.

La voie la plus simple pour synthétiser de petites quantités d'amorceurs consiste en la silylation des énolates d'esters par des halogénures d'alkylsilanes^{30,31}. (schéma 17).

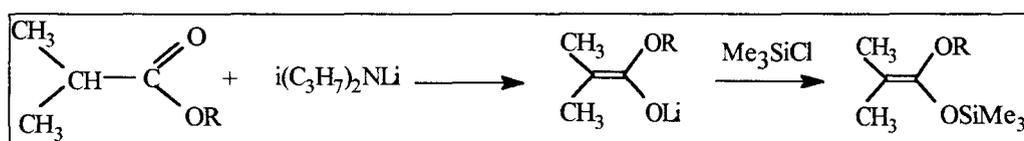


Schéma 17 : Synthèse du MTDA

Choix du catalyseur

La polymérisation par transfert de groupe exige la présence d'un catalyseur nucléophile ou d'un acide de Lewis afin d'activer la réaction.

Parmi les catalyseurs nucléophiles les plus efficaces, nous retiendrons les ions solubles hydrogénofluorures (HF_2^-) ou fluorures (F^-) générés par des réactifs tels que $([(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SHF}_2)$ et $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$. Il est à noter que d'autres nucléophiles tels que les cyanures CN^- ou les oxyanions comme les ions carboxylates, les phénates, les sulfinates et les perfluoro alcoolates ont été décrits par Dicker *et al.*³².

Le monomère peut aussi être activé par des catalyseurs électrophiles ou acides de Lewis: ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , chlorodialkylaluminium et les oxydes d'aluminium. Les acides de

²⁹ C. Ainsworth, F. Chen, Y.N. Kuo, *J. Organomet. Chem.*, **46**, 59, (1972)

³⁰ E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **213**, (1981)

³¹ P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1, (1983)

³² I.B. Dicker, G.M. Cohen, W.B. Farnham, W.R. Hertler, E.D. Laganis, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, **23**, 4034, (1990)

Lewis³³, agissent probablement par coordination de l'oxygène du carbonyle du monomère. Ainsi, le caractère électrophile de la double liaison est accentué. L'intermédiaire formé est ensuite beaucoup plus sensible aux attaques nucléophiles.

L'inconvénient majeur des acides de Lewis est qu'ils doivent être utilisés en très forte concentration : 10 à 20 % molaire (pour un catalyseur à base d'aluminium) *par rapport à l'amorceur*, mais aussi 10 à 20 % molaire (pour des catalyseurs à base de Zn) *par rapport au monomère*. Par contre, les catalyseurs nucléophiles sont beaucoup plus intéressants car ils sont ajoutés au milieu en faible concentration < 0,1% molaire *par rapport à l'amorceur*. Pour minimiser les réactions de terminaison, et pour obtenir un polymère de faible indice de polymolécularité, il est préférable d'utiliser de petites quantités de catalyseur en fonction évidemment de sa vitesse de réaction envers le monomère.

Choix du solvant

La gamme de solvants utilisés en GTP³⁴ est plus vaste que celle attribuée à la polymérisation anionique. Le N,N diméthylformamide est par exemple utilisé en présence de catalyseurs nucléophiles, alors que les hydrocarbures chlorés et l'acétonitrile sont généralement utilisés avec les acides de Lewis. En règle générale, le THF et le toluène sont les solvants les plus répandus pour ce type de polymérisation.

Une approche mécanistique très simplifiée est illustrée dans le schéma 18: la GTP implique l'addition répétée du monomère sur la chaîne polymère en croissance. L'extrémité de cette dernière est rendue réactive par le groupement silylcétène acétal provenant de l'amorceur le méthyltriméthylsilyl diméthylcétène acétal (MTDA).

³³ O.W. Webster, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* - 2^d Ed., "A Wiley Interscience Publication", 7, 580, (1992)

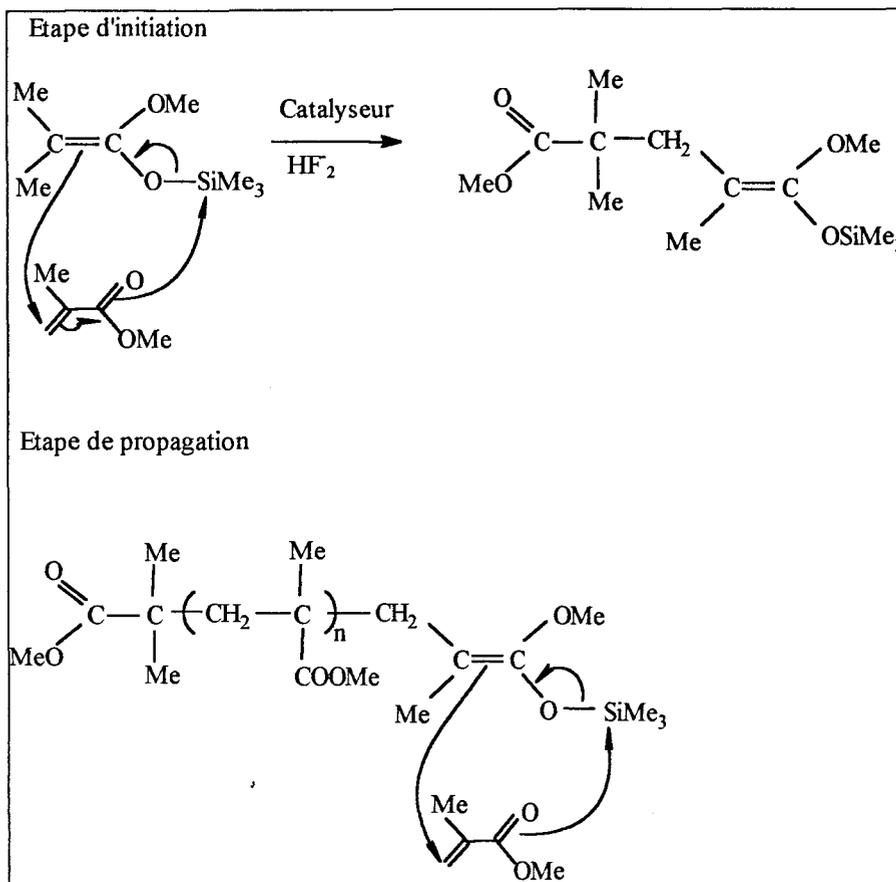


Schéma 18 : Mécanisme de polymérisation par transfert de groupe

Le processus d'initiation³⁴ met en oeuvre une addition de l'amorceur MTDA sur le monomère. L'effet global est de transférer le centre silylcétène acétal de l'amorceur vers le monomère. La propagation procède d'une manière similaire, à savoir que la double liaison du cétène acétal agit en tant que centre de propagation.

Le mécanisme extrêmement simple, proposé ci-dessus n'a pas fait l'unanimité parmi certains auteurs. Des hypothèses mécanistiques ont été établies défendant les trois mécanismes³⁵ proposés ci - dessous.

³⁴ G. Odian, *Principles of Polymerization* - 3rd Ed., "A Wiley Interscience Publication", 407, (1991)

³⁵ T.P. Davis, D.M. Haddleton, S.N. Richards, *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C 34 (2), 243, (1994)

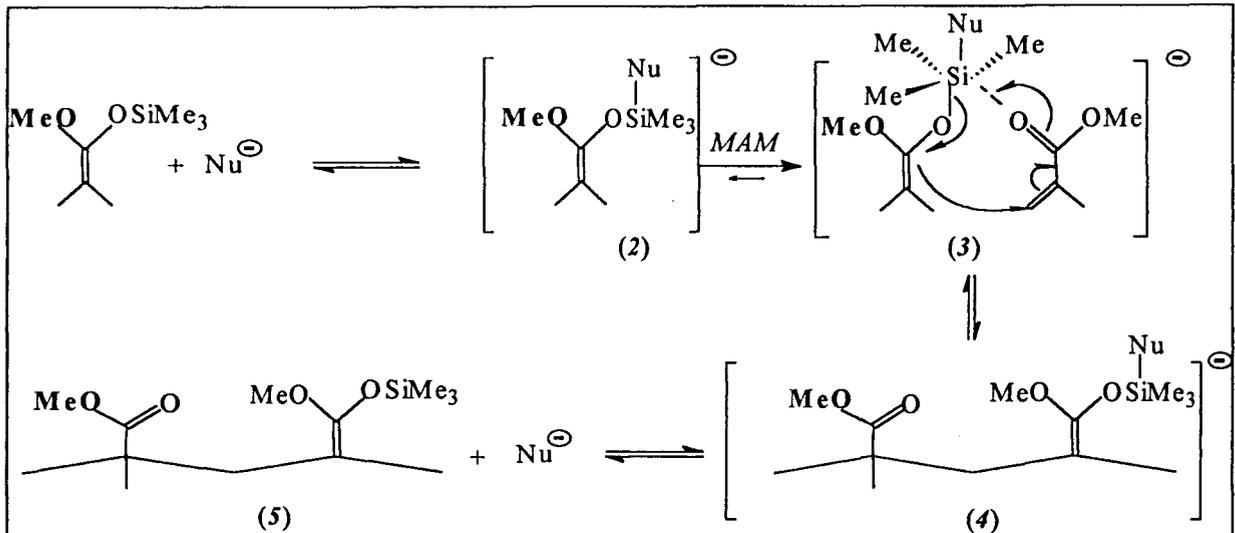


Schéma 19 : Mécanisme Associatif

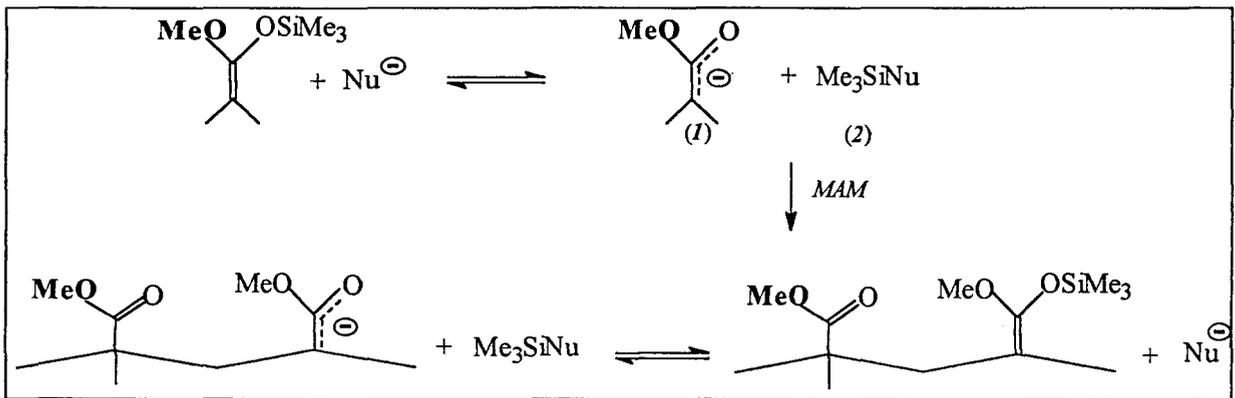


Schéma 20 : Mécanisme Réversible Dissociatif

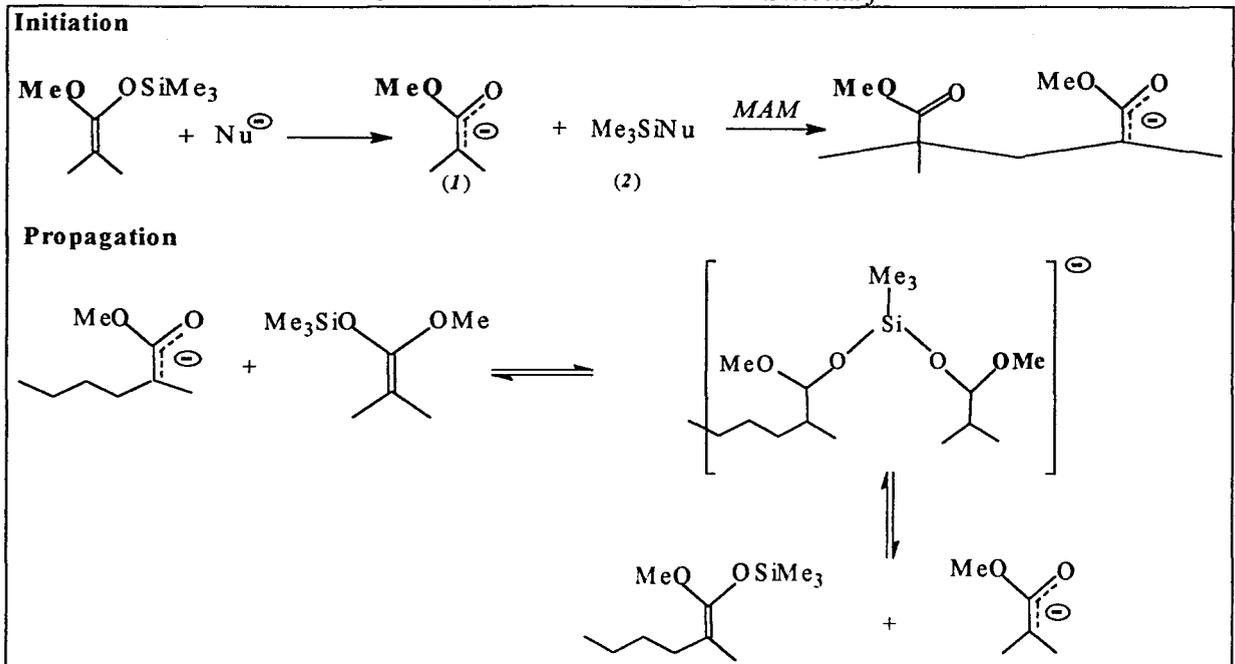


Schéma 21 : Mécanisme Irréversible Dissociatif

Le mécanisme initialement proposé par Webster³⁶ est un mécanisme associatif (schéma 19) dans lequel le catalyseur nucléophile (ex: HF_2^-) se coordine à l'atome de silicium de l'amorceur, pour donner une espèce pentacoordinée (2). L'addition d'une unité monomère à l'amorceur activé donne lieu à un intermédiaire hexacoordiné (3). Une nouvelle liaison C-C est créée entre l'amorceur et le monomère. Le groupe triméthylsilyle est transféré sur le groupe carbonyle du monomère, entraînant la rupture de la liaison Si-O. La structure du produit (5) est similaire à celle de l'amorceur, l'addition supplémentaire de monomère entraîne donc la croissance du polymère.

Par ailleurs, les mécanismes dissociatifs (schémas 20 et 21) ont été rejetés par Sogah et Farnham^{37,38} qui échouèrent en tentant d'isoler l'intermédiaire fluorosilane (2) (Me_3SiNu).

Contradictoirement, ces mécanismes dissociatifs ont été décrits comme probables par Noyori³⁹. Il a mis en évidence que l'ion énolate (I) pouvait être produit par la réaction entre l'éther d'énol silylé et la source d'ion fluorure (catalyseur). Pour confirmer ces derniers résultats, Quirk⁴⁰ a proposé lors de récents travaux que la GTP suivait le mécanisme dissociatif irréversible (schéma 21). Son raisonnement pour écarter le mécanisme associatif (schéma 19) est basé sur l'étude comparée de deux polymérisations du MAM. L'une initiée par l'anion du sel tétrabutylammonium 9-méthylfluorène (TBAMF) et l'autre par un mélange de TBMAF et d'éther d'énol silylé en excès (MTDA). Dans le premier cas, un rendement de 14% a été observé, alors qu'un PMMA a été obtenu quantitativement dans le second cas. La comparaison entre le Mn théorique et le Mn observé les a amenés à en déduire que le Mn était directement dépendant de la concentration en MTDA et non de celle du catalyseur TBAMF. L'interprétation mécanistique de ces résultats se traduit par le fait que l'énolate ou espèce en cours de propagation, est rapidement et réversiblement complexé avec un excès de MTDA. Par la suite, en vue d'opter pour le mécanisme du schéma 21, Quirk et Ren⁴¹ mirent en évidence qu'il existait un échange des groupements terminaux en cours de polymérisation. Deux PMMA de poids moléculaires différents, fonctionnalisés respectivement par SiMe_3 et Me_2SiPh , ont été activés par un fluorure (TASHF_2) afin d'initier la polymérisation du MAM. Cette expérience a mis en évidence un échange des groupements silylés terminaux. Ces

³⁶ O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham and T.V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706, (1983)

³⁷ D.Y. Sogah and W.B. Farnham in *Organosilicon and Biorganosilicon Chemistry : Structure, Bonding, Reactivity and Synthetic Applications* (H. Sakurai, Ed.), Wiley, New-York, chp 20, (1985)

³⁸ D.Y. Sogah and W.B. Farnham, *Polym. Prep.*, **27**, 167, (1982)

³⁹ R. Noyori, I. Nishida and J. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1598, (1983)

⁴⁰ R.P. Quirk and G.P. Bidingcr, *Polym. Bull.*, **22**, 63, (1989)

⁴¹ R.P. Quirk and J. Ren, *The European Polymer Federation Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes*, Mainz, (1992)

résultats sont une preuve convaincante pour confirmer un mécanisme dissociatif, et sont par conséquent en désaccord avec ceux évoqués par Sogah et Farnham.

En résumé, la GTP n'admet pas un mécanisme universel, car il y a une influence de la nature du catalyseur et des conditions de réaction. Le facteur essentiellement déterminant est sans doute en lien étroit avec la stabilité du complexe formé lors de l'addition du catalyseur nucléophile sur le groupe silylcétène acétal.

Les similarités avec la polymérisation anionique sont notables, que ce soit au niveau de l'énergie d'activation et de la constante de vitesse de propagation qu'au niveau des réactions de terminaison⁴². La réaction caractéristique du backbiting est apparemment la plus fréquente.

La tacticité du PMMA obtenu par GTP³⁴ est indépendante du type de solvant utilisé, mais dépend de la température de réaction et du type de catalyseur.

Les polymères obtenus par GTP en présence de catalyseurs nucléophiles à température ambiante, possèdent des séquences syndiotactiques et atactiques dans un rapport 55/45. Tout comme pour les polymérisations anioniques, la syndiotacticité augmente quand la température décroît. En ce qui concerne les acides de Lewis, un rapport syndio./atact. > 2/1 a été obtenu.

III-5- Polymérisation du méthacrylate de méthyle par des complexes métallocéniques

III-5-1- A base de lanthanides

Les travaux récents de Yasuda⁴³ ont révélé la potentialité des complexes trivalents $(C_5R_5)_2LnR^3$ et divalents $(C_5R_5)_2Ln$ organolanthanidiques à (co)polymériser l'éthylène, les méthacrylates, les acrylates et les lactones. Ces complexes, déjà actifs en polymérisation de l'éthylène⁴⁴, ont permis d'obtenir des PMMA hautement syndiotactiques à haut poids moléculaire avec un faible indice de polymolécularité.

Le tableau ci-dessous résume quelques exemples de polymérisation du MAM effectués en présence de divers complexes lanthanocéniques trivalents.

⁴² A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 87, (1990)

⁴³ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokoya, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4908, (1992)

⁴⁴ ^a G. Jeske, H. Lauke, M. Maucrmann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985) ^b M.E. Thompson, J.E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1, (1984) ^c P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337, (1982) ^d P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985)

Tableau IV : Caractérisation de PMMA synthétisés par des organolanthanides (III) à 0°C

Amorceurs	Mn 10^{-3}	PDI	Tacticité %			Conversion %
			rr	mr	mm	
$[\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]_2$	58	1,02	82,4	16,8	0,8	99
$\text{SmMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})_2$	52	1,03	82,8	16,8	1,0	99
$\text{YbMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})_2$	48	1,04	84,8	14,3	0,9	99
$\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$	55	1,04	84,3	14,9	0,8	93
$\text{LuMe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})_2$	61	1,04	83,7	15,8	0,5	98
$\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$	51	1,04	83,2	16,1	0,7	98
$\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$	53	1,03	84,7	14,5	0,8	99
$[\text{YMe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$	82	1,22	76,3	21,3	2,4	98

Conditions : concentration en amorceur: 0,2 % mole par rapport au monomère, solvant : Toluène, Toluène / Monomère = 10 vol / vol, temps de réaction : 2 heures

La polymérisation induit la formation de PMMA à hauts poids moléculaires avec une syndiotacticité fortement marquée et des indices de polymolécularité très étroits. Ces résultats prouvent bien que nous sommes en présence d'une polymérisation de type vivant. En fait, le Mn des polymères augmente linéairement en fonction de la conversion alors que l'indice de polymolécularité reste constant durant la polymérisation.

Il a été démontré que la vitesse de polymérisation (activité) augmentait en fonction du rayon ionique du métal ($\text{Sm} (1,11 \text{ \AA}) > \text{Y} (1,04 \text{ \AA}) > \text{Yb} (1,01 \text{ \AA}) > \text{Lu} (1,00 \text{ \AA})$) et décroissait lorsque l'encombrement stérique du ligand augmentait ($\text{C}_5\text{H}_5 > \text{C}_5\text{Me}_5$).

Afin de déterminer le mécanisme d'initiation et d'interpréter les facteurs régissant la stéréosyndiotacticité, ces mêmes auteurs ont isolé et caractérisé par analyse RX le produit de l'addition de deux équivalents de MAM sur l'amorceur $[\text{Cp}^*_2\text{SmH}]_2$ ⁴⁵. Ainsi, une des unités monomères forme une liaison énolate avec le métal tandis que l'unité penultième est coordonnée au métal par la fonction C=O.

⁴⁵ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)

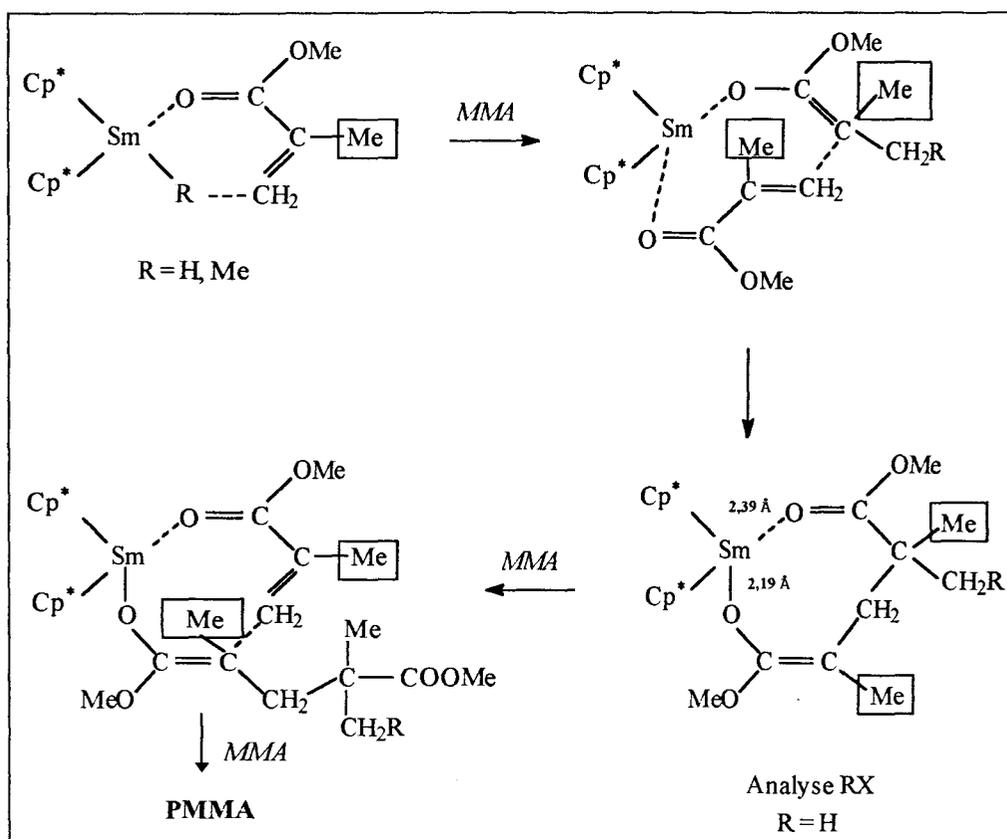


Schéma 22 : Mécanisme d'initiation par des organolanthanides trivalents

La syndiotacticité est attribuée aux interactions intermoléculaires existant entre les groupements Me encadrés dans le schéma 22. Un argument étayant cette hypothèse est de constater, lorsque les polymérisations de l'acrylate de méthyle ou de l'acrylate d'éthyle sont effectuées, que des polymères atactiques sont obtenus.

Dans le but de confirmer la structure Sm-énolate lors de l'initiation de la polymérisation, le complexe $[Y(C_5Me_5)_2OCH=CH_2]_2$ a aussi été synthétisé et étudié en polymérisation. Ainsi, un PMMA syndiotactique a été quantitativement obtenu ($M_n = 78\ 000$, $PDi = 1,15$ pour un rapport Monomère / Amorceur = $0,2\ mol / mmol$)⁴⁶. Il en a été déduit que la présence d'une liaison Sm-énolate était impérative pour initier la polymérisation du MAM. En effet, des complexes présentant une liaison Ln-alcoolate tels que $[(C_5H_5)_2YOMe]_2$, $(C_5Me_5)_2SmOEt(Et_2O)$, $(C_5Me_5)_2SmOBu(THF)$ ou Ln-carboxylate tel que $(C_5Me_5)_2SmOCOCH_3$ sont incapables d'initier la polymérisation du MAM. Il en est de même pour le complexe $(C_5Me_5)_2SmCl(THF)$.

⁴⁶ H. Yasuda *et al.*, *Macromolecules*, **26**, 7134, (1993)

Tout comme pour les amorceurs classiques de polymérisation anionique (lithiens, organomagnésiens), la température de réaction de polymérisation en présence de complexes lanthanocéniques a une forte influence sur la tacticité. Plus elle est basse, meilleure est la syndiotacticité. Par exemple une syndiotacticité de 95,3 % a été observée à - 95°C en présence de $[\text{Cp}^*\text{SmH}]_2$.

Toutefois, aucune influence du solvant n'est observable, ce qui distingue ces systèmes organolanthanides de leurs homologues anioniques. En effet, nous avons décrit précédemment que la polymérisation du MAM en présence de tBuMgBr conduisait à un polymère syndiotactique dans le THF et isotactique dans le toluène⁴⁷. Par contre, dans des solvants aussi différents que le THF, le diéthyl éther, le benzène voire l'hexane au lieu du toluène, la polymérisation du MAM initiée par les organolanthanides tels que $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{THF})$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YbMe}(\text{Et}_2\text{O})$, n'est soumise à aucune modification de syndiotacticité, de \overline{M}_n ou d'indice de polymolécularité.

Tout comme les organolanthanides trivalents, les divalents tels que $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ ou $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$ se sont révélés être d'excellents amorceurs de polymérisation vivante du MAM. Des PMMA hautement syndiotactiques ont été quantitativement synthétisés à 0°C avec un indice de polymolécularité très étroit $\text{PDI} = 1,09 - 1,11$. En particulier un haut poids moléculaire ($\overline{M}_n = 2270 \cdot 10^3$) a été observé en présence de l'amorceur $\text{Yb}(\text{indényl})_2(\text{THF})$ induisant aussi une syndiotacticité de 93,8 % à -78°C. Parallèlement, une étude⁴⁸ de polymérisation du MAM en présence du complexe divalent $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Yb}(\text{DME})$ a révélé qu'il était beaucoup plus actif que le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ mentionné par Yasuda⁴⁸.

Yasuda *et al.*⁴⁵ ont proposé que l'espèce active lors de la polymérisation par des organolanthanides divalents, était un hydrure d'ytterbium ($\text{Yb}^{\text{III}}\text{-H}$) après étude de réactions stoechiométriques entre $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ et un ou deux équivalents de MAM.

Par contre, une étude mécanistique (schéma 23) récente concernant la polymérisation du MAM par ces mêmes complexes, a conduit Novak⁴⁹ à proposer l'intervention d'une espèce bimétallique.

⁴⁷ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, K. Hatada, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)

⁴⁸ T. Jiang, Q. Shen, Y. Lin, S. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **450**, 121, (1993)

⁴⁹ L.S. Boffa, B.M. Novak, *Macromolecules*, **27**, 6993, (1994)

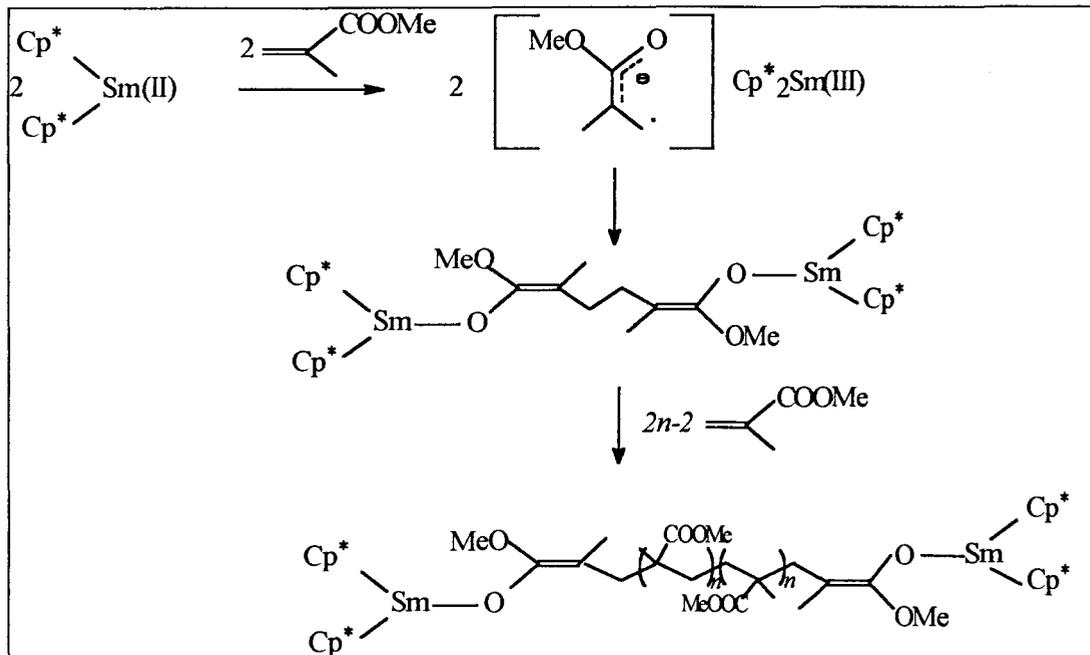


Schéma 23 : Mécanisme d'initiation par des organolanthanides divalents

Dans un premier temps, il y a formation d'un radical anion par transfert d'un électron à une molécule de MAM. La dimérisation de ces radicaux anions génère une espèce bisoléfine bimétallique, qui permet d'initier la polymérisation. Les deux centres métalliques étant liés au polymère, le polymère résultant présente une masse moléculaire deux fois plus importante que lors d'une polymérisation monométallique sur des organolanthanides trivalents. L'efficacité de l'amorceur est au maximum de 50 %.

Ces organolanthanides achiraux di ou trivalents sont donc des catalyseurs induisant une syndiotacticité en polymérisation du MAM. Ce n'est que très récemment qu'a été décrite dans la littérature la possibilité d'obtenir des PMMA hautement isotactiques en présence d'organolanthanides chiraux⁵⁰. Ces complexes ont déjà prouvé leur activité en hydrogénation asymétrique des oléfines⁵¹, en hydroamination⁵² et en hydrosilylation.

La structure générale de ces organolanthanides est décrite ci-après.

⁵⁰ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)

⁵¹ V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2761, (1992)

⁵² M.R. Gagné, L. Brard, V.P. Conticello, M.A. Giardello, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics*, **11**, 2003, (1992)

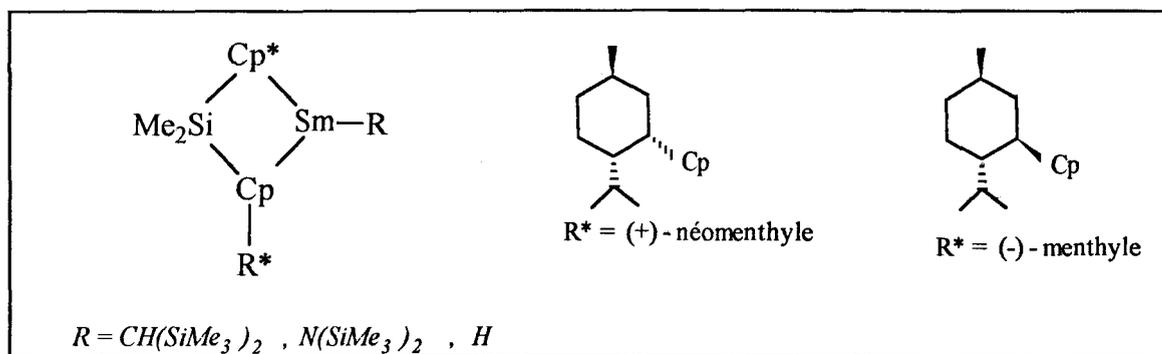


Schéma 24 : Structure de lanthanocènes chiraux actifs en polymérisation du MAM

Les résultats observés en polymérisation du MAM sont rassemblés dans le tableau V.

Tableau V : Polymérisation stéréospécifique du MAM⁵²

Catalyseur	t h	Mn 10^{-3}	PDI	Conversion %	Tacticité %		
					rr	mr	mm
$(\text{Cp}^*_2\text{SmH})_2$	2	69	1,06	100	83	14	3
$\text{Cp}^*_2\text{SmCH}(\text{TMS})_2$	2	823	1,7	93	80	14	6
$\text{Me}_2\text{SiCp}^*_2\text{NdCH}(\text{TMS})_2$	3	133	2,1	90	82	15	3
$(\text{R,S})\text{-}(\text{néomenthyl})\text{YCH}(\text{TMS})_2$	2	262	1,8	92	20	23	57
$(\text{R,S})\text{-}(\text{néomenthyl})\text{YH}$	2	104	1,55	100	23	26	51
$(\text{R})\text{-}(\text{néomenthyl})\text{LaN}(\text{TMS})_2$	160	50	7,9	36	5	16	79
$(\text{R})\text{-}(\text{menthyl})\text{SmCH}(\text{TMS})_2^a$	10	150	3,0	96	67	20	13

Conditions: $\text{TMS} = \text{SiMe}_3$ - $[\text{Cata.}] = 1,2 \text{ mM}$, $\text{MAM}/\text{Cata.}$, mol/mol = 500, solvant : 75 ml Toluène, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$,
^a $T^\circ = 25^\circ\text{C}$

La nature des groupements alkyles présents sur l'espèce catalytique Ln-R n'a d'influence que sur la valeur du Mn. Les vitesses d'initiation sont sans doute sensibles à l'encombrement stérique et à la nucléophilie du groupement R. Ainsi, lorsque $\text{R} = \text{CH}(\text{TMS})_2$ ou $\text{N}(\text{TMS})_2$, la vitesse de propagation est supérieure à celle de l'initiation. Plus le groupement R est encombré, plus l'efficacité du catalyseur diminue, ce qui se traduit par une augmentation du Mn.

Par contre, une nette inversion de la tacticité est observée lorsque le substituant chiral sur le ligand cyclopentadiényle est soit le (+)-néomenthyle soit le (-)-menthyle. Un PMMA isotactique est obtenu en présence du groupement (+)-néomenthyle, alors qu'il y a une induction syndiotactique en présence du groupement (-)-menthyle.

Le mécanisme de stéréorégulation proposé par les auteurs repose sur une compétition entre l'addition conjuguée du MAM et un processus d'isomérisation de l'énolate de lanthanide⁵². Si l'addition conjuguée stéréosélective est plus rapide que l'isomérisation, le polymère résultant est à prédominance syndiotactique. Dans le cas inverse, c'est à dire si l'isomérisation est plus rapide, un PMMA isotactique est obtenu.

III-5-2- A base de métaux du groupe IV

Les catalyseurs développés par Kaminsky, à savoir des zirconocènes activés par des méthylaluminoxanes, sont inactifs en polymérisation du MAM. La substitution du MAO par d'autres cocatalyseurs comme le tétraphénylborate conduit à la génération d'un catalyseur apte à induire une polymérisation stéréospécifique du MAM. Ainsi, la polymérisation vivante et syndiotactique du MAM est envisageable lorsque l'espèce cationique $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})^+\text{BPh}_4^-$ est mise en présence d'un complexe métallocénique neutre Cp_2ZrMe_2 ⁵³. Le solvant de polymérisation est le dichlorométhane. Le PMMA produit est essentiellement syndiotactique (80 % rr à 0°C) avec un indice de polymolécularité étroit (1,2 - 1,4) et un haut poids moléculaire ($\overline{M}_n = 150\ 000$ à 0°C).

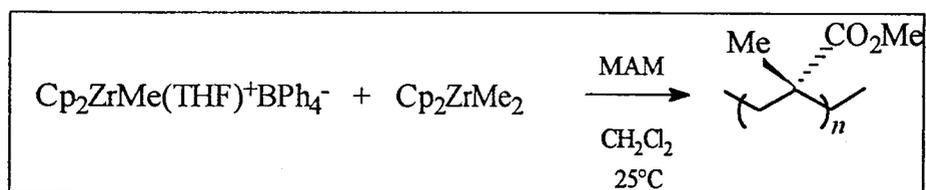


Schéma 25 : Polymérisation du MAM par un complexe métallocénique cationique à base de Zirconium

De la même manière, la polymérisation isospécifique du MMA a pu être envisagée en utilisant un mélange 1/3 de $[\text{nBu}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$ et de *rac*- ou (*S*)-(+)- $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁴.

Une étude mécanistique⁵⁵, basée sur le mécanisme décrit par Yasuda, leur a permis d'en déduire que le complexe neutre Cp_2ZrMe_2 participait à la réaction d'initiation, en tant qu'agent de transfert. En effet, d'après le schéma 26, l'utilisation de $\text{Cp}_2\text{Zr}({}^{13}\text{CH}_3)_2$ montre qu'il y a présence du ¹³C dans le polymère. L'espèce responsable de la propagation semble être l'énolate cationique de zirconium (4) provenant de l'isomérisation du complexe (3)

⁵³ S. Collins, D.G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5460, (1992)

⁵⁴ S. Collins, D.G. Ward, *Abst. Pap., Am. Chem. Soc.*, IN-354, (1992)

⁵⁵ Y. Li, D.G. Ward, S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules*, **30**, 1875, (1997)

(processus facilité par l'espèce neutre métallocénique (2)). L'étape de propagation est analogue à celle mise en oeuvre lors de la polymérisation par transfert de groupe en présence de l'acétal silylé MTDA⁵⁶.

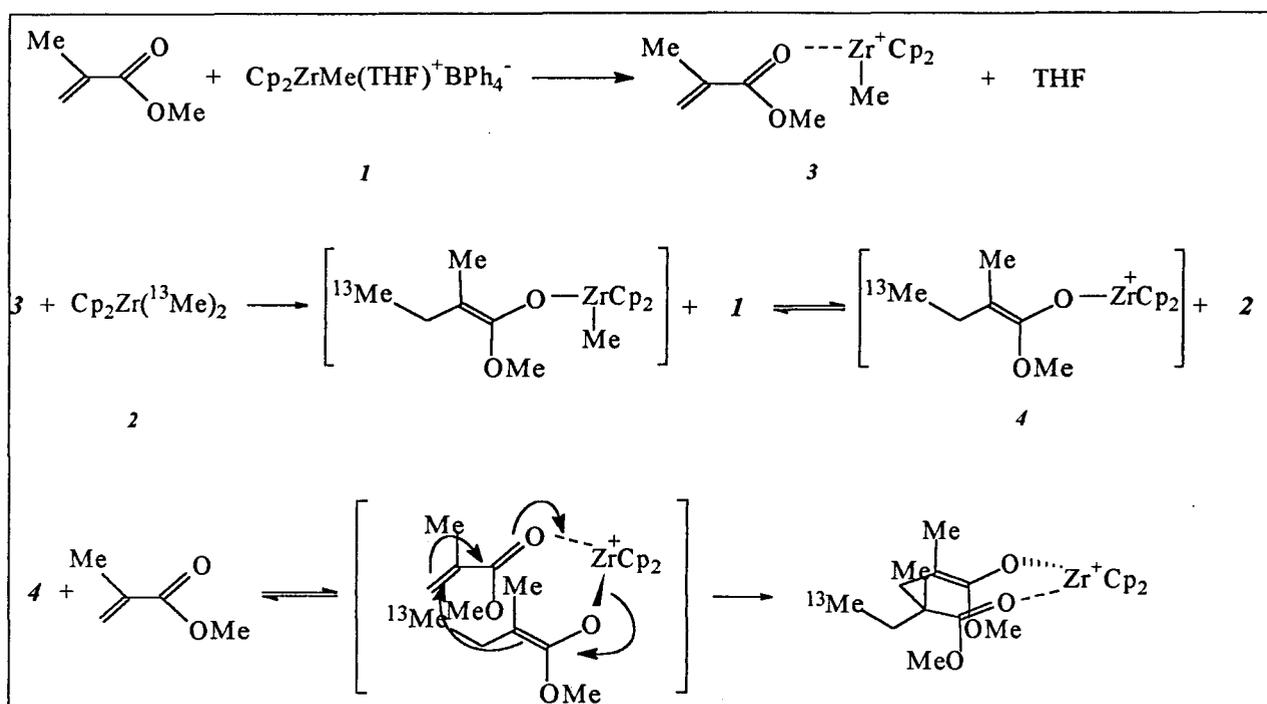


Schéma 26 : Mécanisme proposé en polymérisation du MAM par un complexe cationique à base de zirconium

La polymérisation stéréospécifique du MAM ou des acrylates par des complexes cationiques a aussi été étudiée par d'autres auteurs. Dernièrement, Soga *et al.*⁵⁷ ont rapporté que le complexe cationique achiral $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ induisait une polymérisation syndiotactique du MAM en présence de ZnEt_2 à température ambiante dans le toluène. L'utilisation d'un complexe chiral racémique comme le $\text{rac-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrMe}_2$ provoque quant à lui une polymérisation isospécifique du MAM.

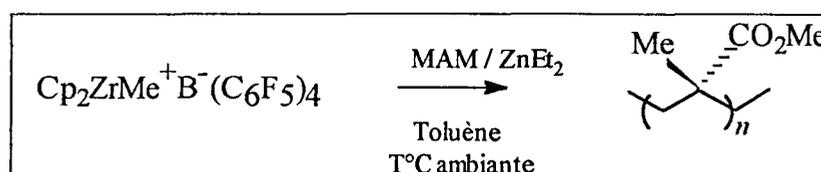


Schéma 27 : Polymérisation du MAM en présence d'un complexe cationique et d'un acide de Lewis

⁵⁶ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473, (1987)

⁵⁷ K. Soga, H. Deng, T. Yano, T. Shiono, *Macromolecules*, **27**, 7938, (1994)

Le rôle de l'acide de Lewis est extrêmement important. Aucune polymérisation n'est observée si seule l'espèce cationique est présente dans le milieu. Par contre, l'addition de ZnEt_2 sur le monomère suivie de l'ajout de l'espèce cationique métallocénique, permet la synthèse quantitative d'un PMMA syndiotactique ayant un haut poids moléculaire et un faible indice de polymolécularité. Les études mécanistiques n'ont pas encore été décrites, mais une analyse RMN ^{13}C a mis en évidence la présence de complexes formés entre l'acide de Lewis ZnEt_2 et le monomère. De plus, il a été prouvé que la substitution de ZnEt_2 par des acides de Lewis plus forts tels que BEt_3 ou AlEt_3 ne pouvait induire aucune polymérisation du MAM.

IV- PLAN ET OBJECTIFS DE LA THESE

La recherche que nous exposons ici est centrée sur le thème de la polymérisation stéréospécifique du MAM par des catalyseurs à base de lanthanides.

Dans le **premier chapitre**, nous avons rappelé les bases de la catalyse de polymérisation des oléfines et monomères polaires, par des complexes métallocéniques. Plus particulièrement, nous avons rappelé la synthèse d'un complexe lanthanocénique Cp^*_2LnR ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) généré *in situ*, issu de la réaction du précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ sur un dialkylmagnésien MgR_2 ou d'un lithien RLi . Ce système est très actif en polymérisation de l'éthylène (II-2-).

Notre but, dans le **deuxième chapitre**, compte tenu du système catalytique élaboré dans le laboratoire et développé dans le premier chapitre, est de définir un complexe lanthanocénique actif en polymérisation stéréospécifique de monomères polaires. Ce chapitre sera donc consacré à la mise en oeuvre du système catalytique en définissant les limites imposées par l'alkylation via les dialkylmagnésiens lors de la polymérisation du MAM. Une solution à ce problème sera proposée en changeant d'agent alkylant. Nous nous rendons compte que la polymérisation est alors dominée par le rapport Alkylant / Métal.

Le **troisième chapitre** relatera un objectif ambitieux qui est celui d'améliorer la productivité (efficacité catalytique) du système élaboré lors du deuxième chapitre. Cette étude est basée sur l'utilisation d'agents de transferts de chaînes. La littérature mentionnant l'emploi de réactifs tels que l'hydrogène ou les silanes pour contrôler l'homopolymérisation de l'éthylène, nous avons tenté de les appliquer en homopolymérisation du MAM. Ensuite,

nous envisagerons l'addition de composés énoliques susceptibles de restituer dans le milieu réactionnel l'espèce catalytique samarium-énolate. Cette voie repose sur la faculté, d'après la littérature, des espèces Métal-énolate (d^0 à $14 e^-$) à réinitier la polymérisation du MAM.

Le **quatrième chapitre** décrira une application du système catalytique $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2 / BuLi$, en copolymérisations à blocs et statistique de deux monomères polaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ E. Tornqvist, J.T. Richardson, Z.W. Wilchinsky, R.W. Looney, *J. Catal.*, **8**, 189, (1967)
- ^{2a} T. Jeong, D.H. Lee, *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **191**, 1487, (1990)
- ³ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, R. Lanzo, *Chim. Ind.*, **39**, 1032, (1957)
- ⁴ G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moroglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708, (1955)
- ⁵ F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.*, **70**, 496, (1958)
- ⁶ K.H. Reichert, K.R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163, (1973)
- ⁷ W.P. Long, D.S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 463, (1975)
- ⁸ A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, *Angew. Chem.*, **88**, 688, (1976), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 630, (1976)
- ⁹ W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907, (1996)
- ¹⁰ L. Resconi, U. Giannini, E. Albizzati, F. Piemontesi, *Polymer Reprints*, **1**, 463, (1991)
- ¹¹ W. Kaminsky, N.M. Lindenhof, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 103, (1990)
- ^{12a} R.F. Jordan, W.E. Dasher, S.F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718, (1986) ^b C. Sishta, R.M. Hathorn, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112, (1992) ^d X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015, (1994)
- ¹³ W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907, (1996)
- ^{14a} E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99, (1964) - ^b P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80, (1964) - ^c C.A. Jolly, D.S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7968, (1989)
- ¹⁵ Etudes représentatives de la β -H élimination : ^a B.J. Burger, M.E. Thompson, W.D. Cotter, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1566, (1990) ^b U. Stehling, J. Dielbold, R. Kirsten, W. Röhl, H.H. Brintzinger, *Organometallics*, **13**, 964, (1994) ^c L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Zeigler, *Macromolecules*, **28**, 6667, (1995)
- ^{16a} K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 604, (1978) ^b L. Clawson, J. Soto, S.L. Buchwald, M.L. Steigerwald, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3377, (1985)
- ¹⁷ M. Brookhart, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395, (1983)
- ^{18a} P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337, (1982) - ^b P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985)
- ¹⁹ M.E. Thompson, J.E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1, (1984)
- ²⁰ G. Jeske, H. Lauke, M. Mauermann, P.N. Swebston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)
- ²¹ H. Mauermann, P.N. Swebston, T.J. Marks, *Organometallics*, **4**, 200, (1985)
- ^{22a} X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Catal.*, **1-2**, 75, (1992) ^b WO. Patent to *ECP EniChem Polymères France*, 93 07 180, (1993) ^c *ECP EniChem Polymères France*, 94 09044, (1994)
- ²³ J.F. Pelletier, *THESE N° 1545*, Lille, (1995)
- ²⁴ T. Kitayama, T. Shinozaki, T. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement*, **15**, 167, (1989)
- ²⁵ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)
- ²⁶ K. Hatada, H. Nakanishi, K. Ute, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 581, (1986)
- ²⁷ O.W. Webster, W.B. Farnham, D.Y. Sogah, *E.P. 0068887*, (1986)
- ²⁸ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473, (1987)
- ²⁹ C. Ainsworth, F. Chen, Y.N. Kuo, *J. Organomet. Chem.*, **46**, 59, (1972)
- ³⁰ E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **213**, (1981)
- ³¹ P. Brownbridge, *Synthesis* **1983**, 1, (1983)
- ³² I.B. Dicker, G.M. Cohen, W.B. Farnham, W.R. Hertler, E.D. Laganis, D.Y. Sogah, *Macromolecules*, **23**, 4034, (1990)
- ³³ O.W. Webster, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* - 2^d Ed., "A Wiley Interscience Publication", **7**, 580, (1992)
- ³⁴ G. Odian, *Principles of Polymerization* - 3^d Ed., "A Wiley Interscience Publication", 407, (1991)
- ³⁵ T.P. Davis, D.M. Haddleton, S.N. Richards, *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C 34** (2), 243, (1994)
- ³⁶ O.W. Webster, W.R. Hertler, D.Y. Sogah, W.B. Farnham and T.V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706, (1983)
- ³⁷ D.Y. Sogah and W.B. Farnham in *Organosilicon and Biorganosilicon Chemistry : Structure, Bonding, Reactivity and Synthetic Applications* (H. Sakurai, Ed.), Wiley, New-York, chp **20**, (1985)
- ³⁸ D.Y. Sogah and W.B. Farnham, *Polym. Prep.*, **27**, 167, (1982)
- ³⁹ R. Noyori, I. Nishida and J. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1598, (1983)
- ⁴⁰ R.P. Quirk and G.P. Bidinger, *Polym. Bull.*, **22**, 63, (1989)
- ⁴¹ R.P. Quirk and J. Ren, *The European Polymer Federation Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes*, Mainz, (1992)
- ⁴² A.H.E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 87, (1990)
- ⁴³ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokoya, S. Miyake, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4908, (1992)
- ^{44a} G. Jeske, H. Lauke, M. Mauermann, P.N. Swebston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985) ^b M.E. Thompson, J.E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**, 1, (1984) ^c P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337, (1982) ^d P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985)
- ⁴⁵ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)
- ⁴⁶ H. Yasuda et al., *Macromolecules*, **26**, 7134, (1993)
- ⁴⁷ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, K. Hatada, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)
- ⁴⁸ T. Jiang, Q. Shen, Y. Lin, S. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **450**, 121, (1993)
- ⁴⁹ L.S. Boffa, B.M. Novak, *Macromolecules*, **27**, 6993, (1994)
- ⁵⁰ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)
- ⁵¹ V.P. Conticello, L. Brard, M.A. Giardello, Y. Tsuji, M. Sabat, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2761, (1992)
- ⁵² M.R. Gagné, L. Brard, V.P. Conticello, M.A. Giardello, C.L. Stern, T.J. Marks, *Organometallics*, **11**, 2003, (1992)
- ⁵³ S. Collins, D.G. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5460, (1992)
- ⁵⁴ S. Collins, D.G. Ward, *Abst. Pap., Am. Chem. Soc.*, IN-354, (1992)
- ⁵⁵ Y. Li, D.G. Ward, S. Reddy, S. Collins, *Macromolecules*, **30**, 1875, (1997)
- ⁵⁶ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473, (1987)
- ⁵⁷ K. Soga, H. Deng, T. Yano, T. Shiono, *Macromolecules*, **27**, 7938, (1994)

CHAPITRE II

HOMOPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, une nouvelle voie de synthèse *in situ* d'un catalyseur actif en polymérisation de l'éthylène a été mise au point. Le système élaboré par X.Olonde¹ consiste à alkyler le précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$) par un cocatalyseur (dialkylmagnésien MgR_2 ou lithien RLi), afin de générer une espèce alkyllanthanide neutre, active en polymérisation. Plus précisément, le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$, pour un rapport Mg/Ln variable, est apte à provoquer une homopolymérisation "pseudo-vivante" ou *contrôlée* de l'éthylène à 80°C. Ce rapport acquiert toute son importance lorsque l'homopolymérisation de l'éthylène est envisagée à basse température (0°C): dès qu'il est supérieur à 10, aucune polymérisation n'est observée.

Ce chapitre est consacré à l'homopolymérisation stéréospécifique du MAM par le catalyseur élaboré au sein du laboratoire. Les travaux de références auxquels nous avons eu recours, sont ceux développés par Yasuda², où l'initiation de la polymérisation syndiotactique du MAM est effectuée par des alkyllanthanocènes.

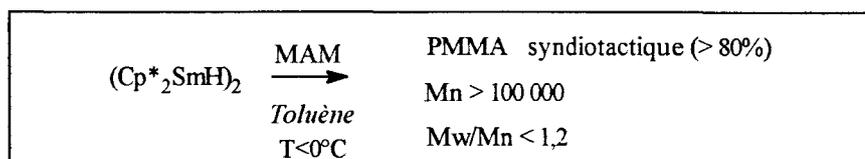


Schéma 1 : Exemple de polymérisation du MAM par un hydrure de lanthanide

Ainsi, dans la partie A, nous développerons l'application du système catalytique initial $\text{Cp}^*_2\text{LnCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$ en homopolymérisation du MAM à 0°C. La partie B discutera de l'opportunité d'améliorer ce système par l'ajout d'un réactif supplémentaire. Enfin, la partie C détaillera l'influence provoquée par le changement de l'agent alkylant dialkylmagnésien BuMgEt par un lithien RLi , sur la polymérisation du MAM.

¹ X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Cat.*, 1-2, 75.(1992)

² H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokoya, S. Miyake, A. Nakurama, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 4908, (1992)

PARTIE A

POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE PAR LE

SYSTEME $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / MgR_2$

N.B. : Quelques difficultés de solubilisation des polymères issus de la polymérisation par ce type de complexe ont été rencontrées lors de l'analyse par GPC. De ce fait, tous les PMMA isolés n'ont pu être analysés.

A-I- ALKYLATION DU PRECURSEUR CHLORE $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (1)

A-I-1- Considérations générales

Le solvant dans lequel la réaction d'alkylation peut être réalisée ne doit pas être trop coordonnant de façon à ne pas entraver l'activité en polymérisation et doit être capable de solubiliser le précurseur catalytique chloré (*I*). Les solvants aromatiques, tel que le toluène, répondent parfaitement à ces deux critères.

A-I-2- Technique d'alkylation

Elle a été calquée sur celle mise au point par X. Olonde¹. Nous rappellerons qu'il est impératif de manipuler sous atmosphère inerte en présence de solvants anhydres et de réactifs très purs.

Le précurseur chloré (*I*) dissous dans 20 ml de toluène est alkylé par le dialkylmagnésien BuMgEt (BEM) durant une heure à température ambiante. Le rapport Mg/Sm sera de préférence inférieur à 2 de façon à ne pas favoriser la génération de diverses espèces actives. Toutefois, d'après le schéma 2, il apparaît que deux espèces intrinsèques à la réaction d'alkylation sont déjà présentes.

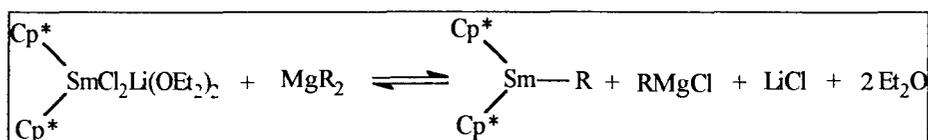


Schéma 2 : Alkylation de $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ par MgR_2

D'après le schéma 2, dès lors qu'un léger excès de BEM est utilisé, le système obtenu peut être qualifié de binaire. Ainsi, deux types d'espèces catalytiques l'une métallocénique (Cp^*_2Sm-R) et l'autre anionique (organomagnésiens), sont susceptibles d'initier la polymérisation du MAM. Une étude préalable relative à la polymérisation sur magnésien s'avère donc nécessaire.

A-II- ETUDE DU COMPORTEMENT DU BEM EN HOMOPOLYMERISATION DU MAM

A-II-1- Rappel bibliographique

Nombreux sont les articles concernant la polymérisation stéréospécifique du MAM en présence de réactifs de Grignard $RMgX$ ou de dialkylmagnésiens MgR_2 . Les conditions de polymérisation telles que la température et le solvant influencent énormément, et la conversion finale, et la tacticité du polymère. Afin d'avoir quelques éléments de comparaison, nous nous sommes basés sur trois exemples mentionnés dans la littérature, décrivant la polymérisation du MAM par les dialkylmagnésiens^{3,4,5}.

Tableau I : Caractéristiques de PMMA synthétisés par des dialkylmagnésiens

Amorceur	n <i>mmol/l</i>	[MAM] <i>mol/l</i>	Temps de Polymérisation (h)	Conversion %	Tacticité %		
					rr	mr	mm
Et_2Mg^3	20	1	6	47	70		
Ph_2Mg^4	21	2,35	3	9,2	43	33	24
tBu_2Mg^5	40	2	24	100	79,4	19,2	1,4

Polymérisation: Solvant Toluène (50 ml), $T^\circ = -78^\circ C$

En milieu toluénique, quel que soit le dialkylmagnésien utilisé, un PMMA à tendance syndiotactique est isolé. La conversion incomplète relevée dans le cas du diéthylmagnésium a été attribuée à sa partielle solubilité dans le solvant de polymérisation.

A-II-2- Résultats et discussion

³ Y. Joh, Y. Kotake, *Macromolecules*, **3**, 337, (1970)

⁴ K. Matsuzaki, H. Tanaka, T. Kanai, *Makromol. Chem.*, **182**, 2905 (1981)

⁵ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)

En vue d'étudier l'influence de l'alkylant BEM en polymérisation du MAM à 0°C, diverses concentrations ont été envisagées. Nous sommes restés dans un intervalle de concentrations relativement faible afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus (Tableau III) en présence de l'espèce alkyl-samarocène (générée par réaction du BEM sur le précurseur chloré). Ces essais sont consignés dans le tableau II.

Tableau II : Influence de la concentration en BEM

Tests	BEM <i>mmol</i>	Mn 10^{-3}	PDi	Tacticité %			Conversion %
				rr	mr	mm	
1	0,1	11	4,04	47	33	20	9
2	0,2	<i>nd</i>	<i>nd</i>	43	32	25	3
3	0,5	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	négligeable

Polymérisation: nd : non déterminé - Solvant Toluène (100 ml) ; MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, T° = 0°C, tps de réaction = 3h30

Nous remarquons que la polymérisation à 0°C par le BEM est lente. Plus la concentration en BEM augmente, plus la conversion diminue en tendant vers 0 lorsque la concentration en BEM est égale à 5 mmol/l. Néanmoins, l'exploitation de ces résultats, nous permet de souligner qu'un PMMA à caractère syndiotactique a pu être isolé tant que la concentration en amorceur n'excédait pas 2 mmol/l.

Discussion

Nos conditions de réactions ($T^{\circ} = 0^{\circ}\text{C}$) ne correspondent pas à celles favorisant une polymérisation anionique par les magnésiens. A cette température les réactions parasites sont avantagées, ce qui a pour conséquence d'affecter le rendement final. Que ce soit avec les réactifs de Grignard ou avec les lithiens, les réactions secondaires sont les mêmes. L'une des principales est l'attaque nucléophile de la fonction carbonyle. Hatada *et al.*^{6,7} ont décrit un exemple de polymérisation du MAM par le n-BuMgX où le groupement n-Bu réagit aussi bien sur la liaison oléfinique que sur la fonction carbonyle, entraînant de ce fait une réaction de terminaison. Ceci peut être évité si des groupes alkyles plus encombrés tels que le sec-Bu ou le tBu- sont utilisés. La faible conversion notée lors de nos expériences pourrait être imputée à ce type de réaction de terminaison (schéma 3).

⁶ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, T. Kitayama, Y. Okamoto, *Polym. J.*, **17**, 977, (1985)

⁷ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)

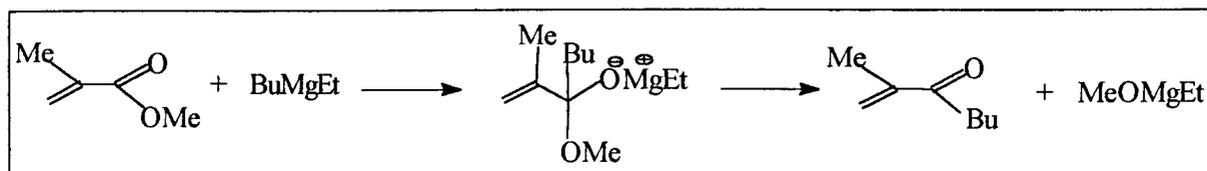


Schéma 3 : Possibilité de réaction de terminaison en polymérisation du MAM en présence de BEM

Un autre processus de désactivation peut également intervenir. Il s'agit de la réaction de backbiting, qui correspond à l'attaque intramoléculaire du carbanion sur une fonction ester, conduisant à la formation d'un cycle.

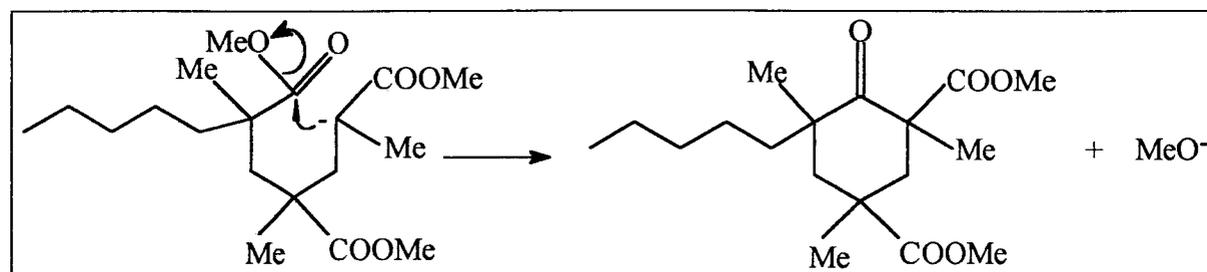


Schéma 4 : Réaction de terminaison par formation d'un cycle à 6 chaînons: **Backbiting**

En présence de $t\text{BuMgCl}$, la polymérisation du MAM à 0°C dans le toluène est sujette à ce type de réaction en formant 90% de produit cyclisé⁵. Ce phénomène ne se produit guère lorsque la chaîne PMMA est assez longue car l'encombrement stérique alors trop élevé ralentit la vitesse de cyclisation.

L'évolution de la conversion lorsque la concentration en BEM diminue, pourrait être provoquée par un phénomène de dilution du BEM. Pour ce, nous avons repris les conditions utilisées dans le test 2 à ceci prêt que la réaction de polymérisation a été réalisée dans un volume de 200 ml (au lieu de 100 ml) de toluène. Le résultat obtenu ne nous permet pas de conclure en faveur d'un effet de dilution des centres actifs.

L'étude de l'analyse GPC du polymère obtenu dans le test 1 présente un profil élargi, suggérant une bimodalité, comme déjà signalée dans la littérature^{4,8}.

⁸ P.E.M. Allen, B.O. Bateup, *Eur. Polym. J.*, **14**, 1001. (1978)

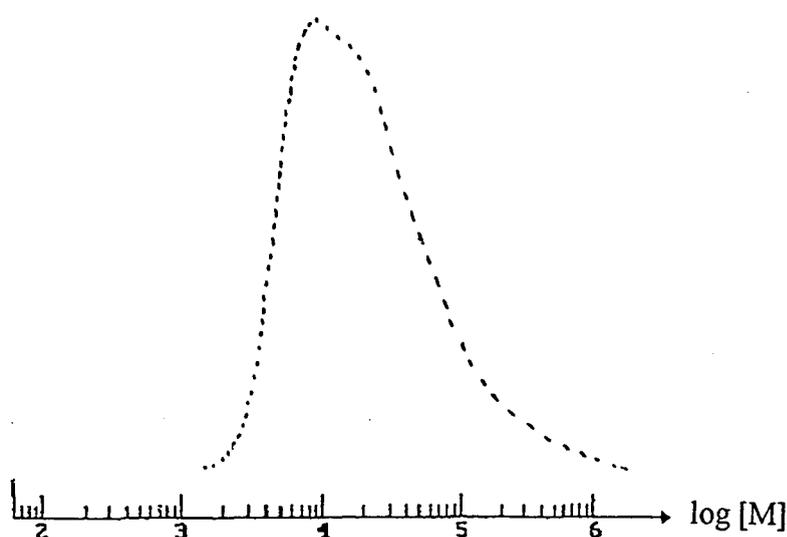


Schéma 5 : Profil GPC de l'essai 1

La bimodalité est associée à une vitesse d'initiation lente ainsi qu'à l'existence de réactions secondaires conduisant à des oligomères cycliques. Lors de l'étude de la polymérisation du MAM par Ph_2Mg^4 , l'une des raisons évoquées pour justifier la bimodalité présente sur la courbe GPC, a été de suggérer que l'existence de deux espèces actives était possible, en raison de la réactivité de la liaison Ph-Mg.

Nous venons de mettre en évidence que l'agent alkylant BEM participe, quoique très faiblement, par voie anionique à la polymérisation du MAM. Même si les conditions de polymérisation (notamment la température) ne sont pas celles requises pour une polymérisation vivante, un PMMA à tendance syndiotactique (47% rr) a pu être isolé.

A-III- ETUDE DU SYSTEME BINAIRE $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2/\text{MgR}_2$ EN HOMOPOLYMERISATION DU MAM

L'objectif des tests ici présentés étant d'étudier la polymérisation du MAM par la voie métallocénique, nous avons modéré le rapport Mg/Sm de manière à ne pas favoriser la polymérisation par voie anionique. La réaction d'alkylation conduit à la formation de diverses espèces catalytiques pouvant initier la polymérisation du MAM, comme le démontre le schéma 6.

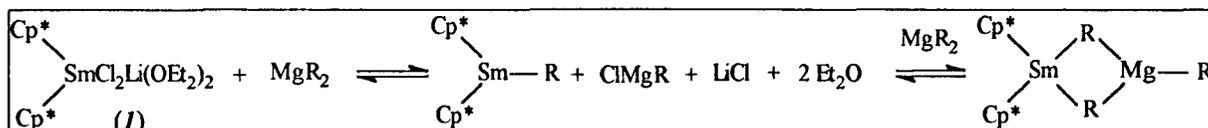


Schéma 6 : Formation de diverses espèces catalytiques lors de la réaction d'alkylation

Par ailleurs, la présence dans le milieu de RMgCl (produit secondaire de la réaction d'alkylation) donne naissance à l'équilibre de Schlenk (schéma 7), dans lequel RMgCl et MgR_2 peuvent initier la polymérisation du MAM par voie anionique.

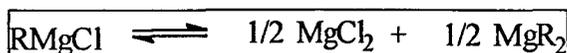


Schéma 7 : Equilibre de Schlenk

Le tableau III résume les essais effectués en présence du précurseur catalytique $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ alkylé par le BEM à différents rapports BEM /Sm.

Tableau III : Polymérisation du MAM à 0°C par $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{BEM}$

Tests	Mg/Sm	Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %	Tacticité %		
					rr	mr	mm
4	0,5	33	6,67	17	84	8	8
5	1	nd	nd	23	63	12	25
6	3	nd	nd	5	50	23	27

Conditions: nd = non déterminé, *Alkylation* $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1 mmole) par BEM 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - *Polymérisation* Solvant Toluène (100ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 3h30

Les performances du système catalytique dépendent fortement du rapport Mg/Sm. En effet, lorsque ce dernier est faible, nous pouvons noter une forte syndiotacticité (84%). Par contre, plus le rapport Mg/Sm augmente, plus la syndiotacticité et le rendement diminuent. Afin d'interpréter cette évolution, il est impératif de considérer l'équilibre représenté par le schéma 8.

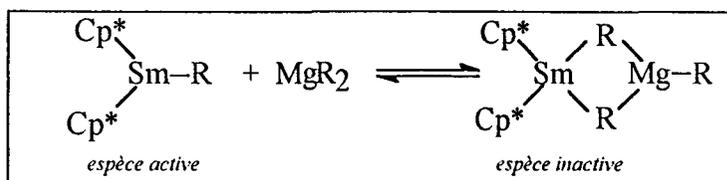


Schéma 8 : Réaction d'équilibre lors de l'alkylation du précurseur catalytique par BEM

Nous pouvons supposer que l'équilibre existant entre l'espèce catalytique active et l'espèce complexée est fortement déplacé vers cette dernière, dès que le rapport Mg/Sm augmente. Ainsi, l'espèce bimétallique étant inactive, seule l'espèce BEM est responsable de la polymérisation. L'essai 6 renforce cette hypothèse. La conversion et la syndiotacticité sont comparables aux résultats rapportés dans le Tableau II, où seule l'espèce BEM initie la polymérisation. De plus, les deux espèces RMgCl et MgR_2 ont été décrites dans la littérature comme aptes à produire respectivement un PMMA isotactique et syndiotactique⁹. Il est aussi mentionné que la réactivité de MgR_2 est beaucoup plus élevée que celle de RMgCl . Par conséquent, que ce soit en défaut ou en excès de BEM, le PMMA résultant doit être à tendance syndiotactique.

L'analyse GPC de l'essai 4 révèle un indice de polymolécularité très élevé tout en laissant transparaître deux profils dont les \overline{M}_n sont respectivement centrés sur 10^5 (majoritaire) et 10^4 . Ces deux pics pourraient être affectés aux deux espèces catalytiques susceptibles d'être présentes, à savoir l'espèce métallocénique et le dialkylmagnésien BEM.

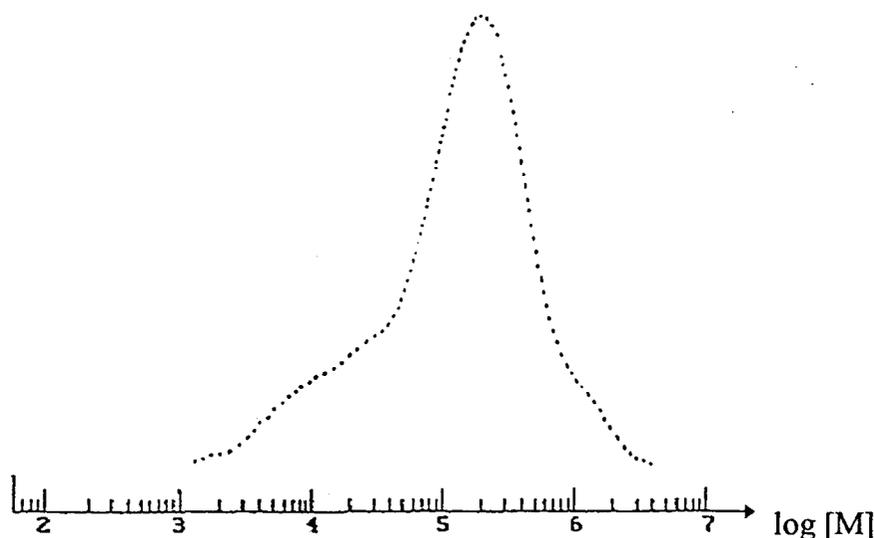


Schéma 9 : Profil GPC de l'essai 4

D'une façon générale, il semble que le système $\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{MgR}_2$ soit très peu actif en homopolymérisation du MAM à 0°C . Cette absence de réactivité pourrait être imputée à la formation de l'espèce bimétallique "Sm-Mg" trop stable pour permettre au MAM d'intervenir dans la sphère de coordination.

⁹ K. Matsuzaki, H. Tanaka, T. Kanai, *Makromol. Chem.*, **182**, 2905, (1981)

*Bien que l'attrait d'un tel système nous paraisse assez limité, nous avons tenté de l'améliorer en favorisant une meilleure accessibilité du centre métallique par addition d'un autre réactif, que nous nommerons activant. Des travaux antérieurs menés au laboratoire ont permis de mettre en évidence, en polymérisation de l'éthylène, que la combinaison catalytique $Cp^*SmCl_2Li(OEt_2)_2 / MgR_2$ pouvait être activée à 0°C par l'addition d'un promoteur. Compte tenu de ce résultat, il nous a semblé judicieux de reprendre ces travaux et d'adapter cette technique à la polymérisation du MAM.*

PARTIE B

**MODIFICATION DU SYSTEME BINAIRE $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / MgR_2$
PAR L'AJOUT D'UN ACTIVANT**

B-I- ETUDE DU SYSTEME MODIFIE EN HOMOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE

N.B. : Comme précédemment, quelques difficultés de solubilisation des polymères issus de la polymérisation par ce type de complexe, ont été rencontrées lors des analyses GPC. Nous n'avons pas pu analyser tous les PMMA synthétisés.

B-I-1- Rappel bibliographique

L'origine de la modification du système catalytique remonte aux travaux menés par X. Olonde¹⁰. En effet, ceux-ci font état d'une activation du système initial $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/BEM$ en présence de l'ylure de phosphore le benzoylméthylène triphénylphosphorane $Ph_3P=CH(CO)Ph$. L'objet de cette étude était de substituer un ligand Cp^* par l'ylure donneur de 3 électrons, devant rendre ainsi le système catalytique plus insaturé.

Les performances de ce système ternaire $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/BEM/Ph_3P=CH(CO)Ph$ en homopolymérisation de l'éthylène sont rassemblées dans le tableau IV.

Tableau IV : Influence sur l'activité de $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2/BEM$ par addition de $Ph_3P=CHCOPh$ en polymérisation de l'éthylène sous 6 bars

Activant $Ph_3P=CHCOPh$	T°C	kp ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	Activité (g PE/mmol.mol/l de C_2H_4)
0	160	1100	1500
1 éq / Nd	160	3380	4150

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) par BEM ($MgNd = 3$) 1h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation Autoclave 1 L, Solvant Isopar (600 ml)*

La comparaison des activités prouve qu'il y a une intervention, indéniablement activante (activité multipliée par 3), de l'ylure de phosphore. Toutefois, lorsque la température réactionnelle est de 80°C et la pression en éthylène de 1 bar, aucun phénomène activant dû à l'ajout d'ylure de phosphore n'est observé.

¹⁰ WO. Patent to ECP EniChem Polymères France, 94 09044, (1994)

Afin d'interpréter le mode d'activation du système catalytique par l'ylure de phosphore, une étude RMN ^1H a été menée. Selon les travaux de Keim, si l'activant réagit de la même manière qu'avec $\text{Cp}_2\text{Ni}^{11}$, (schéma 12), on devrait n'identifier qu'un seul ligand Cp par analyse RMN ^1H , ce qui n'a pas été le cas. Par contre une analyse RMN ^{31}P semblerait suggérer une complexation par l'oxygène.

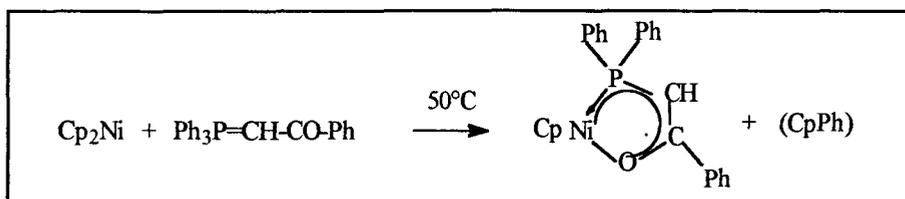


Schéma 12 : Complexation de l'ylure de phosphore sur Cp_2Ni

De ce fait, le comportement de dérivés monocétoniques de structure relativement proche de celle de l'ylure a été examiné. Cette étude a démontré l'effet activant provoqué par l'ajout de la déoxybenzoïne $\text{PhCH}_2(\text{CO})\text{Ph}$. Comparativement à l'ylure de phosphore, aucune modification de l'activité du système n'a été notée à 80°C . Par contre, le phénomène a été observé à 0°C comme le mentionne le tableau V.

Tableau V : Activation de la polymérisation de C_2H_4 à 0°C en présence du système ternaire $\text{Cp}_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2/\text{BEM}/\text{PhCH}_2\text{COPh}$

Activant PhCH_2COPh	T°C	Masse PE (g)	Activité (g PE / mmol Sm / h)
0	0	0,47 ^a	57
1 éq. / Nd	0	1,81 ^b	420

Conditions: Alkylation $\text{Cp}^*\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1 mmole) par BEM ($\text{Mg}/\text{Nd} = 3$) 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), tps de réaction 300 s^a, 155 s^b

Une interprétation du mode d'activation serait de considérer qu'il existe une réaction entre la fonction cétone de la déoxybenzoïne et le BEM, pour produire l'alcoolate correspondant (schéma 13). De ce fait, nous avons poursuivi l'étude en utilisant un alcoolate ROM^+ en tant qu'agent activant, en polymérisation de l'éthylène.

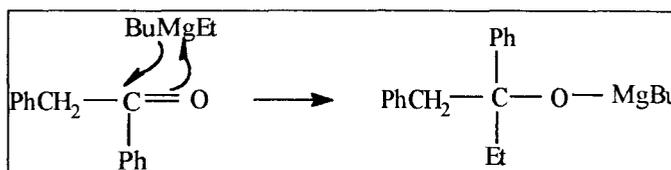


Schéma 13 : Réaction de la déoxybenzoïne sur le dialkylmagnésien

^{11 a} W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffman, F.H. Kowaldt, U. Krüschner, B. Limbäcker, F. Sistig, *Organometallics*, **5**, 2356, (1986) ^b W. Keim, *New J. Chem.*, **11**, 7, 531, (1987) ^c W. Keim, *J. Mol. Cat.*, **52**, 19, (1989)

B-I-2- Etude du système $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/BEM/tBuONa$ en homopolymérisation de l'éthylène

Nous avons donc testé ce nouveau système ternaire $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / BEM / tBuONa$ en polymérisation de l'éthylène à 0°C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI où pour un rapport Mg/Sm variable, une quantité équimolaire de tBuONa a été additionnée.

Tableau VI : Homopolymérisation de C_2H_4 à 0°C en présence de tBuONa

Tests*	Mg / Sm	tBuONa / Sm	Temps de Réaction (s)	Rendement (g/mmol Sm)
7	2	-	125	20
8	5	-	330	21
9	10	-	65	2
10	2	1	290	50
11	5	1	900	46
12	10	1	3800	85

Conditions: * Arrêt par rupture d'agitation Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) par BEM 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml)

Les résultats obtenus répondent parfaitement à ce que nous attendions. Il y a une activation du système catalytique dès qu'il est mis en présence d'un alcoolate.

*En conclusion, tous ces tests mettent bien en évidence que les rendements catalytiques (en homopolymérisation de l'éthylène) des systèmes ternaires obtenus par ajout d'un ylure de phosphore, d'un dérivé monocétonique ou d'un alcoolate, sont bien meilleurs qu'avec le système binaire initial $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2/BEM$ (dans des conditions de température précises). De ce fait nous avons envisagé l'étude du système ternaire $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / BEM / tBuONa$ en homopolymérisation du MAM à 0°C.*

B-II- POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE PAR LE SYSTEME TERNAIRE $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 / BEM / tBuONa$

B-II-1- Etude du comportement du BEM/tBuONa en homopolymérisation du MAM

Tout comme nous l'avons fait dans la partie A, où nous avons démontré que l'agent alkylant BEM pouvait initier la polymérisation du MAM, nous nous devons de regarder

qu'elle était l'activité engendrée par le couple BEM/tBuONa. Il est à noter que dans nos conditions, aucune polymérisation du MAM n'a pu être observée lorsque seul le tBuONa était présent.

Tableau VII : Etude du système BEM/tBuONa

Tests	BEM <i>mmole</i>	tBuONa <i>mmole</i>	Mn 10^{-3}	PDI	Conversion %	Tacticité %		
						rr	mr	mm
13 ^a	0,06	0,104	45	2,9	32	20	34	46
14 ^a	0,13	0,26	51	3	30	19	37	44
15 ^a	0,133	0,65	63	1,86	67	31	34	35
16	0,2	0,12	<i>nd</i>	<i>nd</i>	29	18	33	49
17	0,33	0,12	<i>nd</i>	<i>nd</i>	21	19	38	43

Conditions: nd = non déterminé car très peu soluble - BEM et tBuONa maintenus sous agitation durant 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmol, Mn théo = 50 000, T° = 0°C, tps de réaction = 3h,^a solution (BEM = tBuONa) jaune et solution de polymérisation très visqueuse

La microstructure des PMMA obtenus est particulièrement intéressante car il y a une inversion de tacticité par rapport aux essais effectués sans alcoolate (Tableau II). En général, les dialkylmagnésiens comme nous l'avons déjà mentionné ne génèrent que des polymères syndiotactiques en milieu toluénique. La polymérisation isospécifique dans le toluène a rarement été observée pour les MgR_2 , excepté avec le dibenzylmagnésium¹². Une seconde remarque émerge de cet ensemble de résultats: il y a un effet activant de l'alcoolate. Il ressort clairement de cette étude que le rendement est amélioré lorsque le rapport tBuONa/Mg est supérieur à 2. Par ailleurs, les analyses GPC des essais 13 et 15, attestent d'une monomodalité, la bimodalité observée en l'absence de tBuONa (test 4) a disparu.

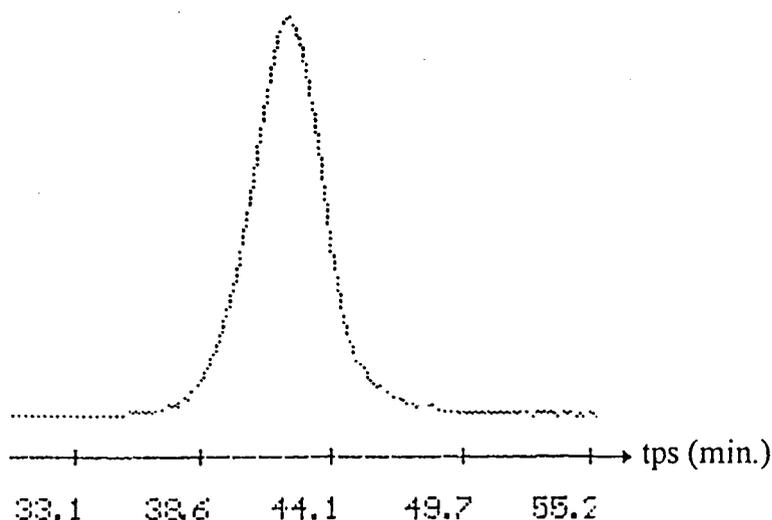


Schéma 14 : Profil GPC de l'essai 15

¹² A. Soum, N. d'Accorso, M. Fontanille, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **4**, 471, (1983)

Discussion

Afin de comprendre l'action du tBuONa sur la polymérisation du MAM à 0°C par le BEM, trois hypothèses peuvent être émises:

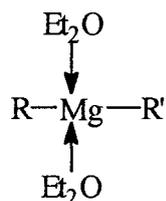
① Echange entre groupements alkyle / alcoolate

Cette première hypothèse est initialement due à une observation du milieu réactionnel BEM + tBuONa. En effet, dès que le rapport tBuONa / Mg est supérieur ou égal à 1, une coloration jaune avec présence d'un léger précipité est remarquée. Est-il correct d'envisager une telle réaction ?



② Dissociation du BEM par tBuONa

Les références bibliographiques décrivent le BEM sous forme solide à l'état pur. Il se trouve sous forme oligomérique en solution dans les hydrocarbures. Toutefois, en présence d'éther diéthylique, les dialkylmagnésiens forment des complexes monomères de type :



Hatada *et al.*^{9,10} ont aussi mentionné que la polymérisation du MAM dans le toluène à -78°C par tBuMgBr préparé dans le diéthyl éther, ne provoquait aucune réaction secondaire du fait d'une meilleure dissociation du magnésien.

L'hypothèse selon laquelle l'alcoolate agirait de la même façon qu'un éther par dissociation des dialkylmagnésiens garde ainsi toute sa crédibilité. En effet, l'accessibilité par le monomère sur le centre métallique Mg non associé étant facilitée, le rendement final ne peut qu'en être amélioré.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué un essai mettant en présence 0,1 mmole de BEM et un excès (4 ou 5 éq.) de diéthyléther. Le résultat obtenu est tout à fait

similaire à celui d'une polymérisation initiée par le BEM seul. Nous n'avons pas observé d'amélioration du rendement.

③ Stabilisation de la chaîne en croissance par tBuONa

Cette dernière hypothèse semble la plus appropriée. Lochmann *et al.*¹³ montrèrent, au cours de leurs travaux concernant la polymérisation du MAM, que l'addition d'alcoolates au système de base constitué d'un α -métalloester ($\text{Me}_2\text{CLi}^+\text{COOEt}$) permettait de ralentir les réactions de terminaison et par conséquent d'améliorer le rendement. Par la suite, il a été montré que les alcoolates de sodium se coordinaient à la chaîne polymère en croissance¹⁴.

En polymérisation anionique, la chaîne en croissance peut être représentée sous deux formes limites, soit d'un simple carbanion (1), soit d'un énolate (2).

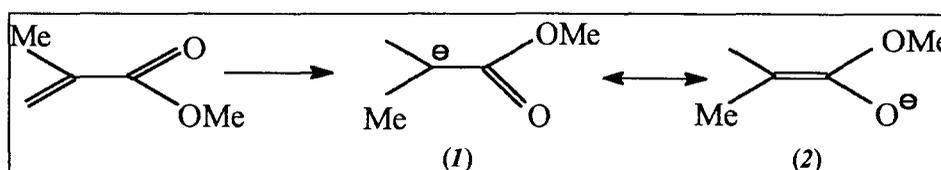
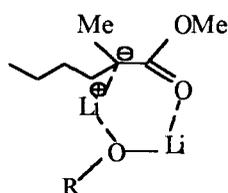


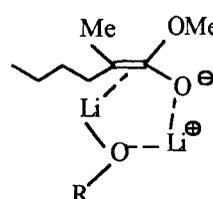
Schéma 15 : Représentation des espèces responsables de la polymérisation anionique du MAM

L'action de l'alcoolate a été interprétée selon deux modes d'interactions¹⁵:

* Sur le carbanion



* Sur l'énolate



La structure énolate, décrite comme la plus probable d'après la littérature, peut être correctement envisagée dans notre cas. Lors de la polymérisation du MAM par le système (BEM + tBuONa en excès), on peut supposer la formation d'une espèce à six centres, illustrée dans le schéma 16.

¹³ L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1727, (1979)

¹⁴ L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.*, **182**, 1951, (1981)

¹⁵ R. Jérôme, R. Forte, S.K. Varshney, R. Fayt, Ph. Teyssié in *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspect of Polymerization*, M. Fontanille, A. Guyot, Eds; *NATO ASI Ser. C*, **215**, 101, (1987)

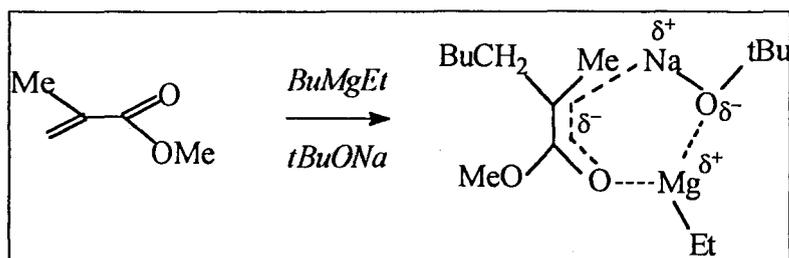


Schéma 16 : Possibilité de mécanisme de polymérisation anionique du MAM en présence de BEM/tBuONa

Ainsi, l'augmentation du rendement final en fonction de la concentration en tBuONa pourrait être expliquée par une stabilisation optimale de l'espèce responsable de la propagation. L'encombrement stérique provoqué par le groupement tBu- de l'alcoolate semble responsable d'une meilleure isospécificité. A moins que la stéréorégulation ne soit associée au pouvoir coordinant de l'ion Na^+ .

A notre plus grande surprise, le système BEM + tBuONa est très actif en polymérisation anionique du MAM. Bien que la température de la réaction de polymérisation ne permette pas d'isoler un PMMA hautement stéréospécifique, nous retiendrons que l'isotacticité (environ 45%) prévaut sur les autres tacticités. Par ailleurs, le mode d'action du tBuONa sur le BEM est difficilement interprétable. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle le tBuONa pourrait induire à la fois une dissociation et/ou une stabilisation de l'espèce en cours de propagation, nous semble assez correcte.

B-II-2- Etude du système ternaire $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / BEM / tBuONa

Les tests de polymérisation ont été réalisés à 0°C . La synthèse du catalyseur s'est faite en deux étapes. Tout d'abord, nous avons effectué une alcoxylation du précurseur chloré par l'alcoolate durant 1 heure, suivie de l'alkylation de ce prémélange par le BEM durant 1 heure.

Tableau VIII : Influence de tBuONa sur le système $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ / BEM

Tests	Mg / Sm	tBuONa / Sm	Mn 10^{-3}	PDi	Tacticité %			Conversion %
					rr	mr	mm	
18	0,6	1	40	5,5	73	16	11	40
19 *	1	1	nd	nd	60	10	30	67
20 *	1	4	65	3,8	14	25	61	100
21 *	1	5	70	3,5	10	36	54	100
22 *	1	6	69	3,6	21	26	53	100
23	2,6	1	nd	nd	40	16	44	27
24	3,3	1	nd	nd	45	17	38	21

Conditions : * prise en masse - nd = non déterminé car difficilement soluble - Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) + tBuONa durant 1 heure à 20°C dans 20 ml de Toluène, addition du BEM et réaction durant 1 heure - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, \bar{M}_n théo = 50 000, $T^\circ = 0^\circ C$, tps de réaction 3 heures

Nous constatons qu'à concentration constante en BEM, dès que la concentration en tBuONa augmente, il y a une inversion de la tacticité et une amélioration du rendement. Par contre, à concentration en tBuONa constante, lorsque la concentration en BEM augmente, bien qu'il y ait conservation d'un certain caractère syndiotactique, il y a diminution du rendement.

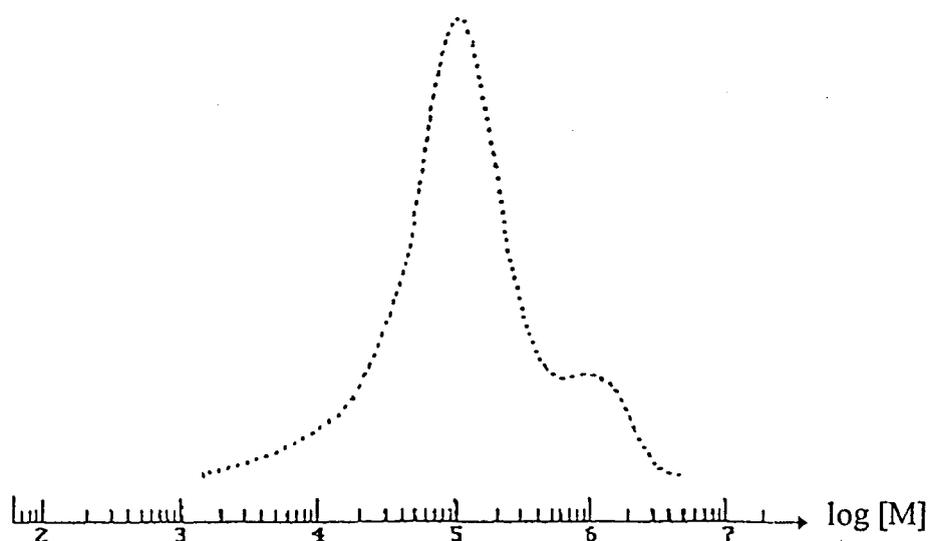
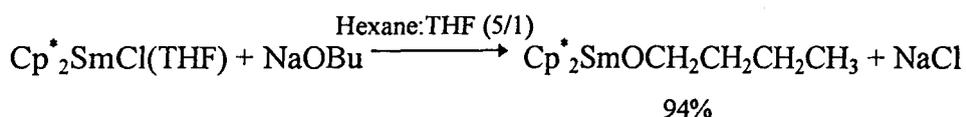


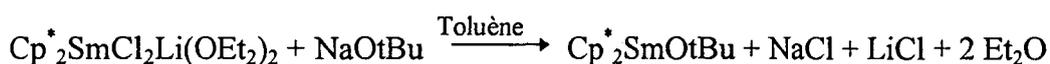
Schéma 17 : Profils GPC de l'essai 18

Discussion

La réaction du précurseur catalytique $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ avec le tBuONa doit conduire à l'alcoolate de samarium. En effet, Evans *et al.*¹⁶ ont étudié la réactivité de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}(\text{THF})$ envers NaOBu . Le complexe $\text{Cp}^*_2\text{SmOBu}$ a été isolé et caractérisé par RMN ^1H .



Il est fortement probable que le même type de complexe soit généré lors de notre réaction :



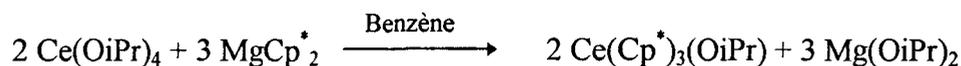
Ainsi, lors de tous les tests décrits dans le tableau VIII, nous pouvons supposer que dans un premier temps nous formons l'alcoolate de samarium. Cette réaction s'accompagne d'un changement de couleur du milieu réactionnel. Ce dernier initialement orangé devient jaune après addition de l'alcoolate. Ensuite, après addition du BEM, un second changement de coloration de la solution catalytique est observé. D'une solution jaune, nous passons à une couleur orangée qui laisse supposer une nouvelle interaction entre le centre métallique et le dialkylmagnésien.

Concrètement, si l'espèce $\text{Cp}^*_2\text{SmOtBu}$ ne réagit pas avec le BEM, cela signifie que la polymérisation ne se fait que par voie anionique, puisque les alcoolates de lanthanides sont inactifs en polymérisation du MAM¹⁷. Dans ce cas l'essai 19 devrait être comparable à l'essai 1 (Tableau II - p. 53) où seul le BEM est responsable de la polymérisation. Cette possibilité semble toutefois exclue car il y a une incohérence des résultats au niveau du rendement. En effet, la polymérisation anionique du MAM par le BEM induit un PMMA à 47% syndiotactique avec un très faible rendement 9% (essai 1), alors que l'essai 19 donne un PMMA à 60% syndiotactique avec une conversion de 67%. Par conséquent, nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle nous sommes en présence d'une espèce catalytique différente du BEM.

¹⁶ W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *Organometallics*, **10**, 134, (1991)

¹⁷ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)

La littérature fait état d'un échange de ligands entre un alcoolate de cérium et un dicyclopentadiénylmagnésium ¹⁸:



Ainsi, dans notre cas, la présence d'un échange de ligands entre -OtBu (de l'alcoolate de samarium) et un groupement R du dialkylmagnésien BEM, illustrée dans le schéma 18, justifierait les résultats obtenus.

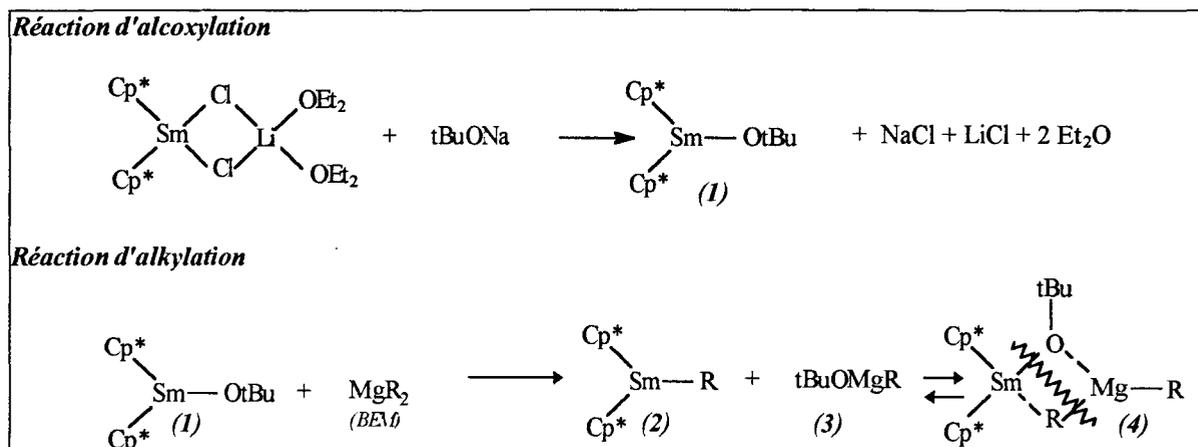


Schéma 18 : Possibilité de formation de diverses espèces actives générées par le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{BEM} / \text{tBuONa}$

Au vu du schéma 18, il existe deux types d'espèces catalytiques d'origine lanthanocénique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-R}$ " et magnésienne " tBuOMgR " aptes à polymériser le MAM.

En vue d'étudier l'influence des alcoolates de magnésium en tant qu'alkylant du précurseur catalytique chloré lors de la polymérisation du MAM, nous avons étudié la réactivité du BOMAG-O (butyloctyl éthylate de magnésium), dont la formule brute est $\text{Bu}_{0,75}\text{Oct}_{0,25}\text{MgOEt}$. Cette étude présente aussi un autre intérêt; celui de s'assurer de l'activation de la polymérisation par l'espèce ROMgR . Nous nous contenterons de reporter seulement la tacticité et la conversion des PMMA obtenus, car les analyses GPC des PMMA synthétisés indiquent des indices de polymolécularités très élevés.

¹⁸ V.A. Schreider, E.P. Turevskaya, N.I. Koslova, N.Ya. Turova, *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L73, (1981)

Tableau IX : Polymérisation du MAM par $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ + BOMAG-O

Tests	Mg / Sm	Tacticité %			Conversion %
		rr	mr	mm	
25	1	-	-	-	0
26	5	54	21	25	5
27	10	52	23	25	4

*Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) + BOMAG-O 1 heure à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, $T^\circ = 0^\circ C$, tps de réaction 3 heures*

Ces résultats sont très proches de ceux obtenus lors de l'alkylation par le BEM (Tableau III - p. 56). Tout comme nous l'avons noté en présence de BEM, un excès de BOMAG-O dans le milieu réactionnel n'améliore pas la conversion. Cette absence de réactivité pourrait être à nouveau assignée d'une part à la formation d'un complexe bimétallique relativement stable entre les espèces "Sm-R" et ROMgR, d'autre part aux enchaînements polymères trop associés du BOMAG-O. Par contre, le PMMA obtenu est à caractère syndiotactique même lorsqu'un excès de BOMAG-O est présent.

Ainsi, nous pouvons confirmer que les deux espèces " Cp^*_2Sm-R " et ROMgR induisent un PMMA syndiotactique. Toutefois, comme la réaction de polymérisation n'est pas parachevée nous pouvons supposer la présence de réactions de terminaison et / ou l'existence d'une espèce catalytique bimétallique trop stable.

Ce premier résultat nous suggère que le rôle de tBuONa dans le système ternaire Sm BEM tBuONa ne se limite pas seulement à générer une nouvelle espèce active de type ROMgR. Incontestablement, la présence de tBuONa est impérative pour atteindre un taux de conversion correct et provoquer une inversion de tacticité.

Nous avons prolongé notre étude (Tableau VIII) en étudiant l'effet de la concentration en tBuONa, dont un mode d'action vis à vis des diverses espèces présentes est proposé dans le schéma 19.

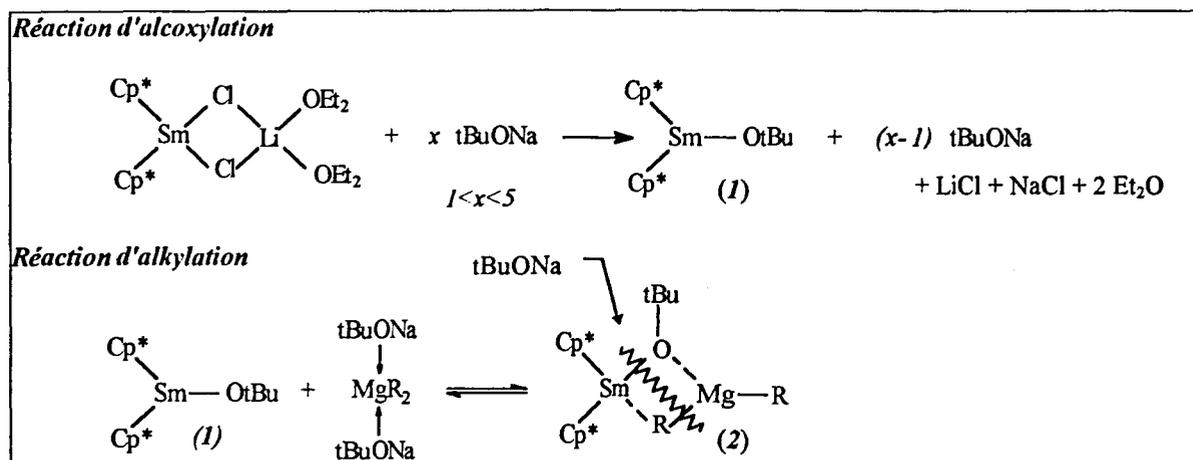


Schéma 19: Formation de diverses espèces actives générées par l'addition d'un excès de tBuONa

Selon le schéma 19 nous pouvons constater que diverses espèces catalytiques sont présentes dans le milieu réactionnel et sont des amorceurs potentiels de polymérisation du MAM. Compte tenu de l'hypothèse selon laquelle le tBuONa favoriserait la dissociation de l'espèce (2) et/ou la stabilisation de l'espèce en propagation, nous devrions être en présence de PMMA isotactiques si l'on augmente la quantité de tBuONa. Effectivement, l'augmentation de cette dernière se traduit par une conversion quantitative et la présence d'un PMMA à prédominance isotactique (61%) dans les essais 20, 21, 22.

Les analyses GPC de ces polymères révèlent des indices de polymolécularités relativement larges, ce qui dénote de la présence d'espèces actives différentes, ou de réactions de terminaisons.

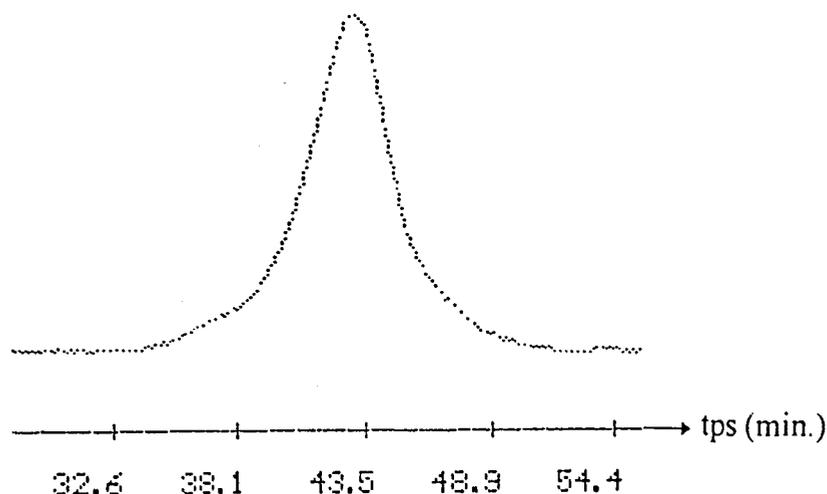


Schéma 20 : Profil GPC de l'essai 20

Les deux derniers essais 23 et 24 du tableau VIII peuvent trouver une interprétation par analyse de la position de l'équilibre existant entre la forme alkylée et l'espèce

bimétallique présente (schéma 8), l'effet se traduit par une tendance à inhiber la réaction de polymérisation.

Afin de mieux cerner ce système ternaire semblant former au moins deux espèces actives, nous avons modifié l'ordre d'addition des réactifs. Ainsi lors de l'essai 28 nous avons fait initialement réagir le couple (BEM + x tBuONa) durant 1 heure, avant de verser cette solution sur le précurseur catalytique chloré $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ dont le temps de réaction est d'aussi 1 heure. Par contre, l'essai 29 consiste en une première alkylation du précurseur chloré par le BEM durant 1 heure suivie de l'addition et de la réaction durant 1 heure d'un excès de tBuONa.

Les résultats sont résumés dans le tableau X auquel nous avons adjoint à titre de comparaison les résultats obtenus précédemment par ajout de tBuONa sur le complexe chloré et ceux notés dans des conditions similaires sans samarium.

Tableau X : Influence de l'ordre d'addition des réactifs *

Tests	Mg / Sm	tBuONa / Sm	Mn 10^{-3}	PDi	Tacticité %			Conversion %
					rr	mr	mm	
28 ^a	1	5,5	58	5	26	29	45	100
29 ^b	1	5	36	6,5	52	21	27	100
21 ^c	1	5	70	3,5	10	36	54	100
	Mg (mmole)	tBuONa (mmole)						
15 ^d	0,1	0,6	63	1,86	31	34	35	67

Conditions : * arrêt par prise en masse Alkylation [^a (BEM (0,1 mmole) + tBuONa (0,55 mmole) 1 heure additionné à $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) 1 heure ^b $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) + BEM (0,1 mmole) 1 heure additionné de tBuONa (0,5 mmole) 1 heure ^c $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) + tBuONa(0,5 mmole) 1 heure additionné de BEM (0,1 mmole) 1 heure ^d (BEM + tBuONa) 1 heure] à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, T°C = 0,^{a-c} tps de réaction 10 min. car arrêt par prise en masse - ^d tps de réaction 3 h

Nous pouvons constater que les essais 28 et 29 se différencient au niveau de l'analyse RMN ¹H. Dans le cas où le couple (BEM + tBuONa) est additionné sur le précurseur chloré, le caractère isotactique est marqué. Par contre, l'alkylation du précurseur chloré par le BEM suivie de l'ajout de tBuONa conduit à un PMMA syndiotactique.

Deux schémas réactionnels peuvent être envisagés. Tout d'abord, nous pouvons supposer que la présence d'un excès de tBuONa peut favoriser une meilleure dissociation de l'espèce BEM, donc engendrer une meilleure alkylation du précurseur catalytique (schéma 21).

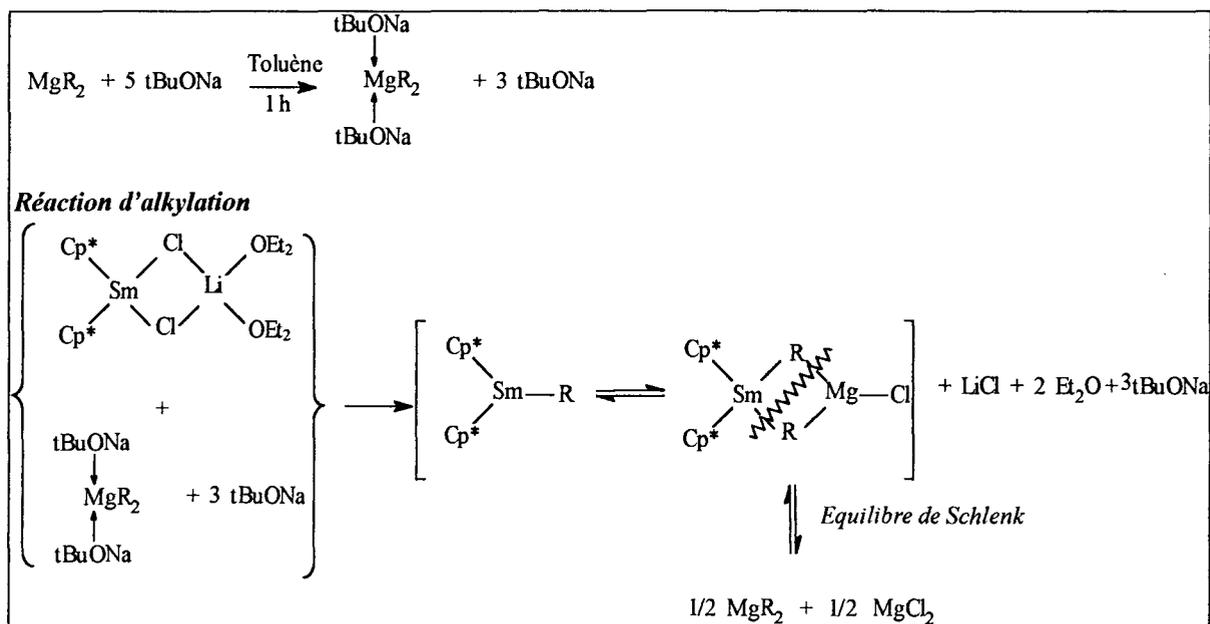


Schéma 21: Formation de diverses espèces actives générées lors d'une inversion d'ordre d'addition des réactifs $(MgR_2 + tBuONa) + Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ et non $(Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2 + tBuONa) + MgR_2$

La présence de l'espèce " Cp^*_2Sm-R " devrait induire un PMMA à tendance syndiotactique. Or, de par l'existence de l'équilibre de Schlenk et de l'excès de $tBuONa$, nous pouvons supposer que les deux espèces MgR_2 et $RMgCl$ induisent un PMMA isotactique avec une réactivité plus élevée que " Cp^*_2Sm-R ". Nous ne pouvons pas affirmer que seul le système BEM/ $tBuONa$ est à l'origine de la polymérisation, rappelons qu'un rendement maximum de 67% a été relevé en présence de ces deux réactifs (Tableau VII), de plus une prise en masse du milieu réactionnel a lieu en 10 minutes. De ce fait, pour expliquer une conversion de 100%, nous devons tenir compte de toutes les espèces présentes dans le milieu.

L'autre schéma réactionnel que nous pouvons envisager est de considérer que la réaction d'alcoxylation est beaucoup plus rapide que celle d'alkylation. Le schéma 22 est alors voisin du schéma 20.

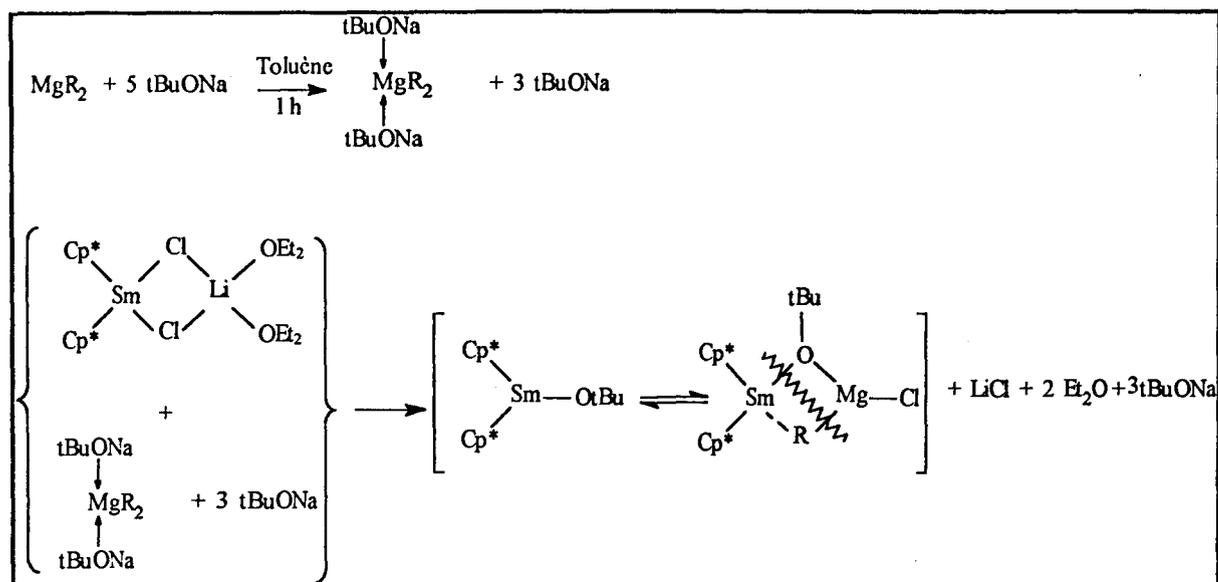


Schéma 22: Deuxième hypothèse mécanistique envisagée lors d'une inversion d'ordre d'addition des réactifs ($\text{MgR}_2 + \text{tBuONa}$) + $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ et non $(\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 + \text{tBuONa}) + \text{MgR}_2$

Ainsi la prédominance isotactique du polymère trouve une interprétation plus plausible.

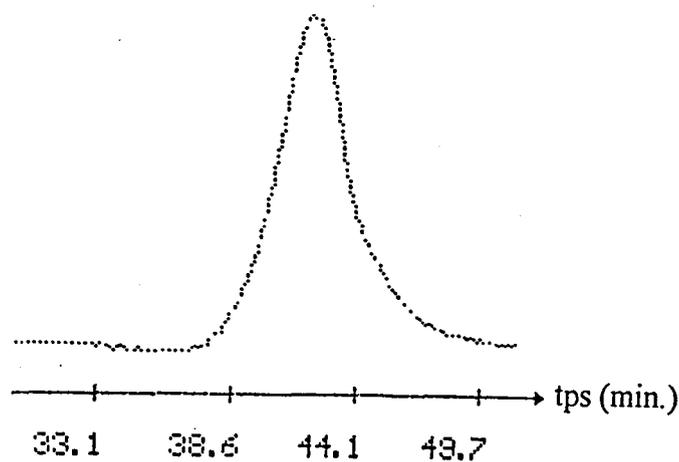


Schéma 23 : Profil GPC de l'essai 28

Dans le cas de l'essai 29, si le schéma 24 proposé ci-dessous est respecté, il y a formation de l'espèce alkylsamarium en équilibre avec l'espèce bimétallique. En supposant à nouveau que l'ajout de tBuONa se caractérise par la dissociation de l'espèce bimétallique, nous favorisons essentiellement la formation de " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-R}$ " et la génération de l'espèce BEM activée par l'excès de tBuONa.

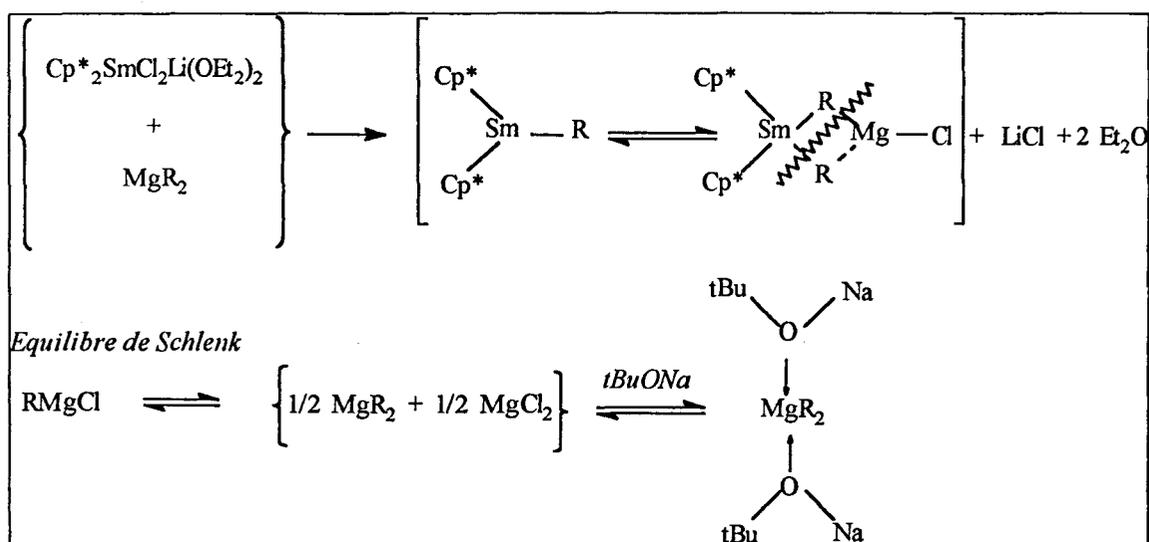


Schéma 24: Formation de diverses espèces actives générées lors d'une inversion d'ordre d'addition des réactifs ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{MgR}_2$) + tBuONa et non ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{tBuONa}$) + MgR_2

La bimodalité observée lors de l'analyse GPC semble confirmer la présence de deux espèces capables de polymériser le MAM et dont la réactivité est quasiment identique.

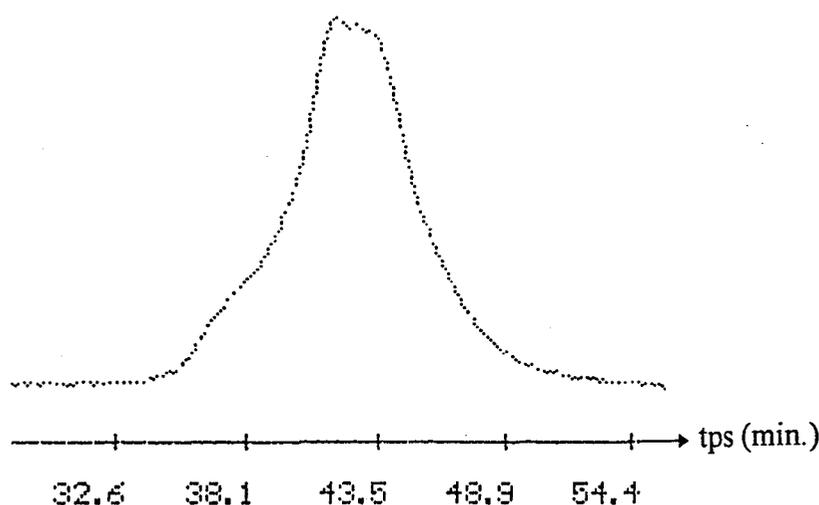


Schéma 25 : Profil GPC de l'essai 29

L'analyse de cette étude, concernant l'activation du système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2/\text{BEM}$ par tBuONa , ne peut nullement être conclue au bénéfice d'une polymérisation exclusivement due au mélange ($\text{BEM} + \text{tBuONa}$). En effet, des rendements quantitatifs ont été observés, ce qui n'est pas le cas lorsque l'espèce alkylanthanide est absente. Cependant, ce système ne remplit pas l'objectif que nous nous étions fixé, à savoir de définir un système catalytique responsable d'une polymérisation vivante et

stéréospécifique du MAM. C'est pourquoi dans la partie suivante, nous allons étudier l'influence d'un lithien en tant qu'autre agent alkylant.

PARTIE C

POLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE PAR LE SYSTEME $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / RLi

Face au système complexe rencontré lors de l'alkylation de $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ par le BEM, nous avons orienté notre travail vers la recherche d'un système plus actif et plus stéréospécifique en homopolymérisation du MAM. Pour cela, nous avons choisi l'alkylation par des lithiens.

Ici encore, notre but n'est pas d'isoler une espèce alkylsamarocène comme déjà décrite dans la littérature, mais de générer l'espèce catalytique *in situ*. Autrement dit, nous procéderons tout d'abord par l'alkylation du précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ par le n-butyllithium dans 20 ml de toluène, avant que d'utiliser cette solution catalytique en polymérisation du MAM à 0°C. Le choix de cet alkylant est en partie dû au fait que dans la littérature seules les espèces $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$, $\text{Cp}^*_2\text{LnMe}(\text{THF})$ et $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ont été décrites pour être actives en polymérisation du méthacrylate de méthyle². Ainsi, à la fois la procédure d'alkylation et la génération de l'espèce catalytique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ ", nous permettaient de nous démarquer des travaux existants.

Tout comme nous l'avons fait dans les parties A ou B, nous allons dans un premier temps considérer la polymérisation du méthacrylate de méthyle à 0°C par le réactif n-butyllithium, puis nous étudierons le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / BuLi. Nous conserverons une température réactionnelle de 0°C lors de tous nos essais de polymérisation afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux établis par Yasuda².

C-I- ETUDE DU SYSTEME CATALYTIQUE $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / RLi EN HOMOPOLYMERISATION DU METHACRYLATE DE METHYLE

C-I-1- Initiation d'une polymérisation anionique

C-I-1-1- Rappel bibliographique

Rappelons que les deux facteurs qui affectent profondément la polymérisation anionique du MAM tant au niveau de la tacticité que du rendement sont: la nature du solvant et la température de réaction.

La microstructure du PMMA est influencée par la polarité du solvant. Si ce dernier est polaire tel que le THF, la polymérisation à -78°C par un lithien encombré donne un PMMA hautement syndiotactique par effet de solvation du cation Li^+ . Par contre, si un solvant non polaire (donc peu solvantant des espèces ioniques) tel que le toluène est utilisé, dans les mêmes conditions, un PMMA isotactique est isolé¹⁹.

Généralement, en présence de lithiens, la polymérisation s'effectue à une température réactionnelle de -78°C dans le but d'éviter les réactions secondaires. La plus classique consiste en l'attaque nucléophile du groupe carbonyle, limitant ainsi la conversion du monomère. Tout comme pour les magnésiens, ces réactions parasites sont minimisées si l'initiation est provoquée par des alkyllithiums très encombrés (comme le diphenylhexyllithium). Nous mentionnerons aussi que l'addition de sels (LiCl^{20} , alcoolate²¹) ou autres additifs tendant à stabiliser l'espèce responsable de la propagation permet de minimiser les réactions parasites.

C-I-1-2- Résultats et discussion

L'essai décrit dans le tableau XI correspond à la polymérisation du MAM à 0°C par l'amorceur n-BuLi.

Tableau XI : Polymérisation anionique du MAM à 0°C par le n-BuLi

Test	n BuLi <i>mmole</i>	Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %	Tacticité %		
					rr	mr	mm
30	0,4	12	2,7	7	25	26	49

Conditions: Solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000 (100% conv.), tps de réaction 2h

Conscients que nous ne sommes pas dans des conditions favorables de polymérisation vivante, ce test nous permet toutefois d'étudier la stéréospécificité induite par le lithien. Conformément à la littérature, le polymère isolé est à prédominance isotactique (49%).

La faible conversion et la présence d'un indice de polymolécularité élevé proviennent sans doute des conditions de réaction et du phénomène d'aggrégation des lithiens dans les

¹⁹ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.* **18**, 1037, (1986)

²⁰ S.K. Varshney, J.P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **23**, 2618, (1990)

²¹ L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1727, (1979)

hydrocarbures²². Ce dernier se traduit par un affaiblissement de l'efficacité du lithien et le Mn calculé est par conséquent plus élevé que le Mn théorique. La température de polymérisation étant de 0°C, l'espèce sous forme d'anion énolate responsable de la propagation est soumise à des réactions secondaires. La fonction carbonyle peut subir l'attaque nucléophile du n-Bu⁻ illustrée dans le schéma 26. Ce mode de terminaison a été évoqué lors de la polymérisation du MAM par le BEM (partie A - schéma 3). Nous pouvons également signaler qu'il a été décrit que la moitié de l'amorceur n-BuLi réagissait sur la fonction carbonyle, permettant ainsi de quantifier la quantité d'alcoolate formé²³.

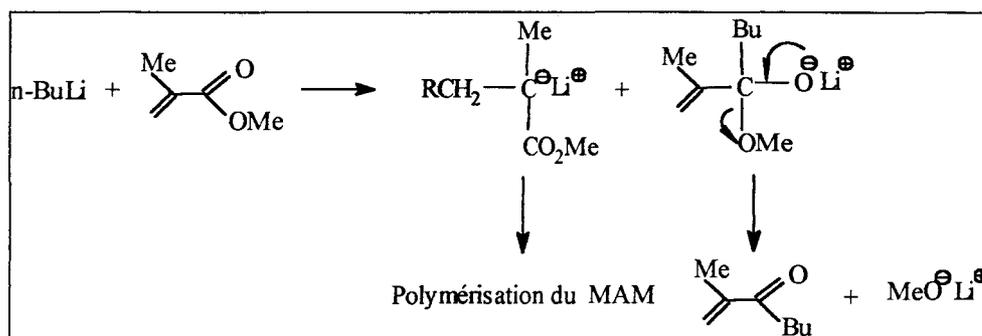


Schéma 26 : Réaction secondaire en polymérisation du MAM par le n-BuLi

Cet essai montre que le n-BuLi seul induit la formation d'un PMMA à tendance isotactique. En contre - partie, la polymérisation vivante est difficilement envisageable à 0°C du fait de la présence de réactions secondaires. Ces renseignements auront tout leur intérêt pour l'exploitation de nos futurs résultats.

C-I-2- Polymérisation du méthacrylate de méthyle par le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{RLi}$

C-I-2-1- Etude de l'influence du rapport n-BuLi/Sm

C-I-2-1- α - Rapport $1 < n\text{-BuLi} / \text{Sm} < 2$

Cette étude se rapproche de celle effectuée en présence de l'agent alkylant BEM (Partie A-I-3). Elle est nécessaire afin d'éviter de provoquer une polymérisation anionique parallèlement à celle souhaitée sur le catalyseur métallocénique.

²² T. Kitayama, T. Shinozaki, Y. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada. *Makromol. Chem., Supplement* **15**, 167, (1989)

Nous avons donc testé diverses solutions catalytiques pour des rapports n-BuLi/Sm variables. Les résultats sont regroupés dans le tableau XII.

Tableau XII: Influence du rapport RLi/Sm sur le Mn et la tacticité

Tests	n-BuLi / Sm	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
31	1	77	17	6	50	4,3	23
32	1,25	84	13	3	122	2,5	100
33	1,5	86	12	2	93	2	100
34	1,75	80	15	5	80	2	100
35	2	80	14	6	67	2	100

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ (0,1 mmole) par n-BuLi durant 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, T° = 0°C, tps de réaction 1h*

A première vue, nous pouvons noter une très nette différence de comportement du système $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ / RLi en homopolymérisation du MAM, comparativement au système catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ / BEM décrit dans les parties A et B.

Tout d'abord, une conversion quantitative est observée, dès que le rapport BuLi/Sm est supérieur à 1,25. Ensuite, ce système permet la synthèse syndiospécifique d'un PMMA dont l'indice de polymolécularité est relativement étroit.

Plus précisément, l'exploitation de ces résultats met en évidence que la stéréospécificité est fortement marquée lorsque un rapport RLi/Sm est inférieur à 2. Par ailleurs, si le rapport RLi/Sm demeure inférieur à 2, nous remarquons qu'il y a une diminution de l'*efficacité catalytique* correspondant au rapport $\overline{Mn}_{théo} / \overline{Mn}_{obs}$, puisque le \overline{Mn}_{obs} augmente.

L'essai rapportant l'utilisation d'un rapport RLi/Sm égal à 1 montre les limites d'utilisation du système $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$ / RLi. Les principales causes de la faible conversion peuvent être imputées aux conditions de réactions et à la présence d'impuretés.

Discussion

Il semble évident que la synthèse d'une espèce " Cp^*_2Sm-Bu " dans ces conditions ne soit pas aussi simple. En comparant les profils GPC, nous pouvons supposer que l'alkylation du précurseur catalytique chloré n'est pas purement stoechiométrique.

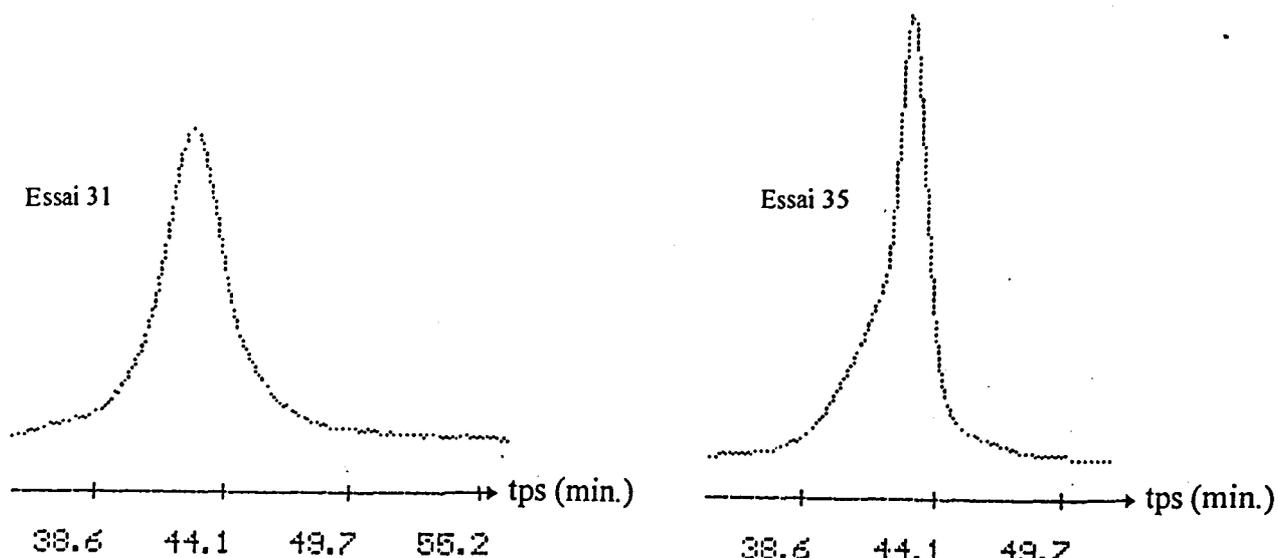


Schéma 27 : Profil GPC des essais 31 et 35

La littérature nous apprend que d'une manière générale, les complexes alkylanthanides peuvent être isolés sous forme dimérique $[\text{Cp}^*_2\text{LnR}]_2$ ou sous forme monomère $\text{Cp}^*_2\text{LnR(L)}$. Dans ce dernier cas, ces composés insaturés à 14 électrons se comportent comme des acides de Lewis extrêmement forts. Ils ne pourront être stabilisés qu'en présence de bases de Lewis telles que le THF, Et_2O ou de sels tels que LiCl ou NaCl . Néanmoins, si le groupement alkyle est encombré, des complexes comme Cp^*_2YR ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ou $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) ont pu être caractérisés sous forme monomère. La synthèse de complexes épurés de solvants a été mentionnée par Watson *et al.*²³ Le schéma ci-dessous décline les différentes étapes nécessaires à cette synthèse.

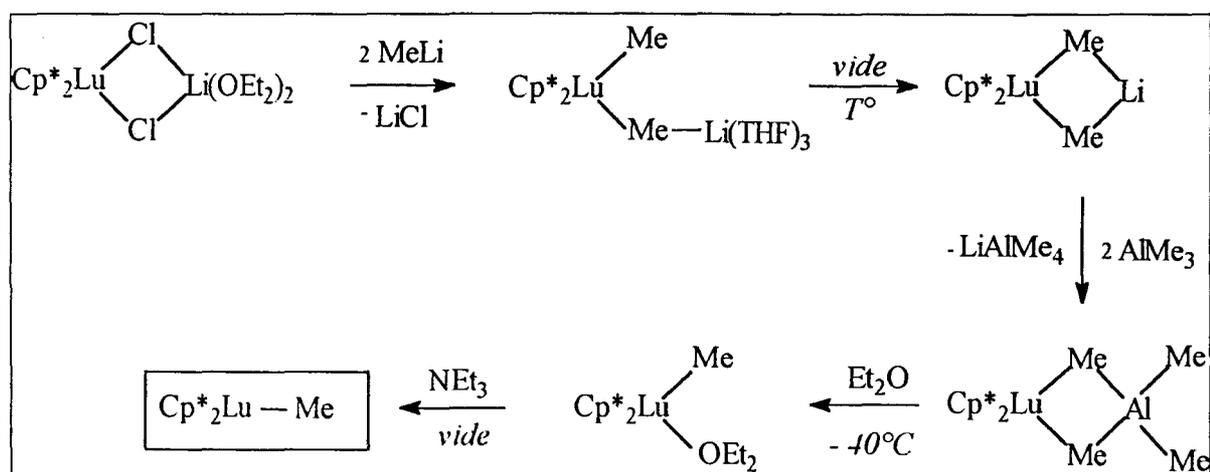


Schéma 28 : Synthèse d'un dérivé lanthanocénique monomère non stabilisé par des molécules de solvant

²³ P.L. Watson, T. Herskovitz, *ACS, Symp. Ser.*, 212, 459, (1983)

Cette série de réactions met bien en évidence les difficultés à isoler un complexe monomère. Dans le même ordre d'idée, Teuben²⁴ a étudié en détails l'alkylation de $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ par 1 ou 2 équivalents de MeLi. Deux complexes, représentés dans le schéma 29, ont été identifiés par IR et RMN.

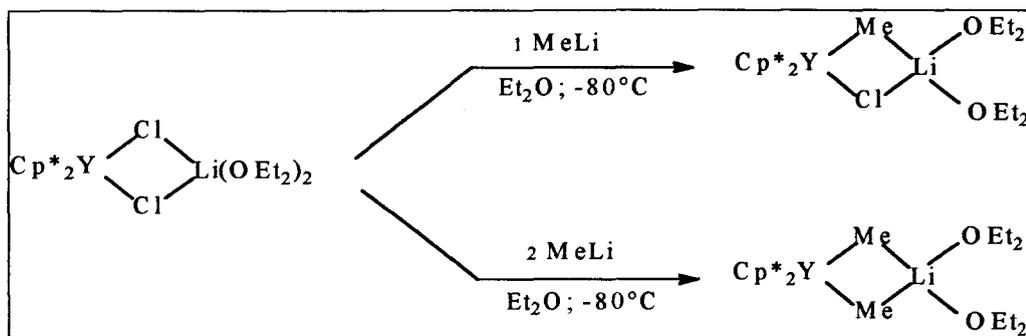


Schéma 29 : Espèces observées par alkylation du complexe $\text{Cp}^*_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$

Par analogie avec ces résultats, nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle nous générons deux espèces catalytiques ou précurseurs catalytiques alkylés, suivant que le rapport RLi/Sm est proche de 1 ou de 2.

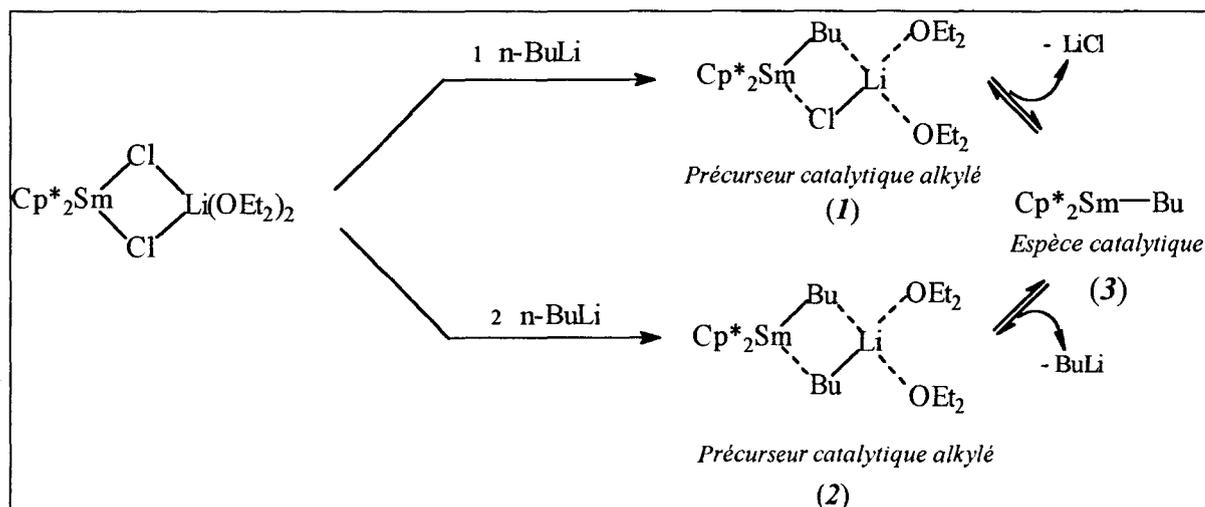


Schéma 30 : Possibilité de génération de deux précurseurs alkylés différents selon le rapport RLi/Sm

Bien que les espèces (1) et (2) génèrent toutes les deux la même espèce active en polymérisation du MAM (3), elles se distinguent par leur efficacité catalytique et la stéréospécificité qu'elles induisent.

²⁴ K.H. Den Haan, Y. Wielstra, J.J.W. Eshuis, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **323**, 181, (1987)

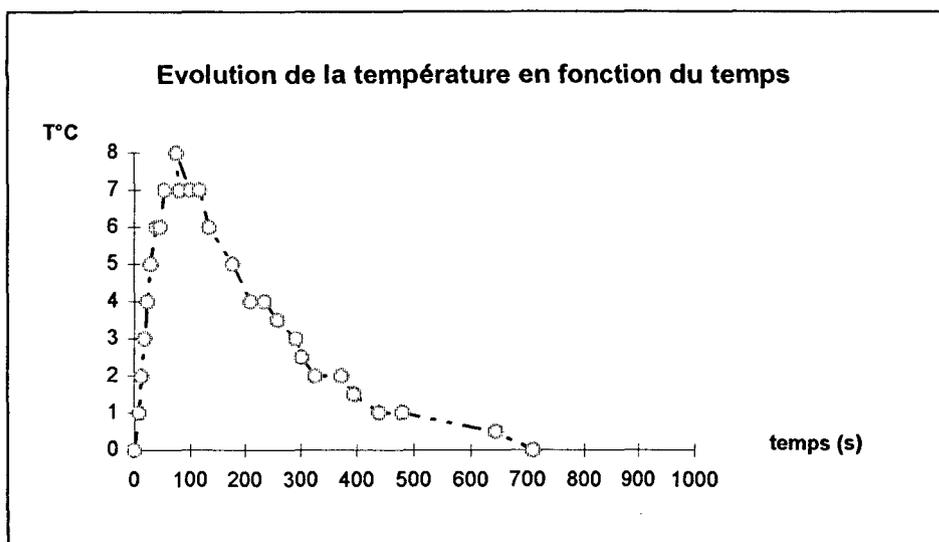
Lorsque nous travaillons avec un rapport RLi/Sm légèrement supérieur à 1 (1,25 et 1,5) nous pouvons raisonnablement supposer que nous générons le précurseur alkylé (1). Celui-ci est très réactif puisque nous obtenons une conversion totale avec une valeur élevée du \overline{M}_n . Ce résultat peut être imputé à l'effet complexant du sel LiCl qui semble stabiliser l'espèce alkylanthanide (3) et cause de ce fait, une diminution de l'efficacité du catalyseur. Ainsi, la vitesse d'initiation est plus lente que celle de la propagation, ce qui ne permet pas à l'ensemble du catalyseur de participer quantitativement à la polymérisation et se traduit par une augmentation du \overline{M}_n .

Lorsque le rapport 2 est atteint, l'efficacité du catalyseur est bien plus proche de la réalité. Le \overline{M}_n observé se rapproche du \overline{M}_n théorique. Nous pouvons suggérer que le BuLi en excès, bien que susceptible de stabiliser l'espèce (2), a un effet beaucoup moins complexant que le LiCl parce que plus encombrant stériquement. L'espèce (2) se dissocie plus facilement pour conduire à l'espèce (3) qui devient plus accessible par le monomère. De fait, l'efficacité du complexe ne peut qu'en être améliorée.

Une explication plausible de la diminution de la syndiotacticité pourrait être octroyée au faible excès de n-BuLi. Cela semble compréhensible puisque nous avons montré au début de ce chapitre que le n-BuLi générerait un PMMA à tendance isotactique. De ce fait, plus le rapport RLi/Sm est proche de 1, plus la syndiotacticité est marquée. Par contre, dès que ce rapport augmente, la syndiotacticité diminue au profit de l'isotacticité.

Pour un rapport RLi/Sm variant de 1,5 à 2, les analyses GPC ne permettent pas d'identifier deux espèces catalytiques. Toutefois, même si une unimodalité est notée, la présence d'une traînée vers les hautes masses est malgré tout soupçonnée (essai 35).

Par la suite, nous avons effectué un essai en mesurant l'exothermicité de la réaction de polymérisation au cours du temps. Nous observons la courbe illustrée ci - après.



Nous pouvons noter que la réaction de polymérisation est extrêmement rapide puisque au bout de 100 secondes une exothermicité de 8°C est constatée. Cette observation est très intéressante pour les études développées dans le chapitre III concernant l'ajout d'agents de transferts de chaînes. Certains réactifs seront donc additionnés en début de réaction au bout de une minute.

Nous venons de définir un système catalytique très actif en homopolymérisation du MAM à 0°C. Pour une conversion quantitative, une forte syndiospécificité a été remarquée lorsque le rapport RLi/Sm était voisin de 1,5. Par ailleurs, le profil GPC du PMMA synthétisé dans ces conditions, est unimodal avec un indice de polymolécularité relativement étroit.

Enfin, nous relèverons que la synthèse d'un PMMA hautement syndiotactique ne peut être envisagée qu'au détriment d'une faible efficacité catalytique.

C-I-2-1-β Rapport $n-BuLi / Sm > 2$

Nous avons ensuite examiné l'influence d'un excès de $n-BuLi$ lors de l'alkylation du précurseur chloré. Les résultats sont résumés dans le tableau XIII.

Tableau XIII : Présence d'un excès de n-BuLi

Tests	n-BuLi / Sm	Tacticité %			Mn 10^3	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
36	1,5	86	12	2	84	2,3	100
37	5,6	51	29	20	23	10	100
38	10	41	21	38	14	20	100

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1 mmole) par n-BuLi durant 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, T° = 0°C, tps de réaction 1h*

Nous remarquons que lorsque le rapport n-BuLi / Sm augmente, la tacticité et les caractéristiques GPC sont modifiées. La syndiotacticité diminue au profit de l'isotacticité et l'indice de polymolécularité devient plus large. Ceci se caractérise par la présence d'un épaulement plus ou moins important vers les hautes masses ($\bar{M}_p = 10^6$).

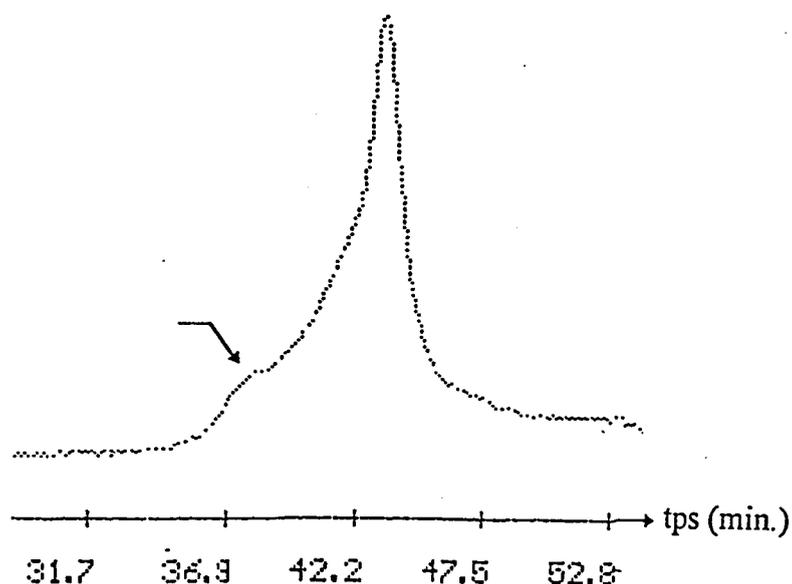


Schéma 31 : Profil GPC d'un PMMA obtenu en présence d'un excès de n-BuLi

Discussion

Dans un premier temps, afin de justifier cet épaulement, nous avons supposé que nous étions en présence d'une réaction secondaire. Comme l'espèce " Cp^*_2Sm-Bu " est susceptible de provoquer une β -H élimination, nous avons pensé que deux espèces catalytiques " Cp^*_2Sm-Bu " et " Cp^*_2Sm-H " étaient présentes. L'hydrure de samarium est une espèce très réactive mais aussi très sensible. Elle favorise la formation d'un polymère à longues chaînes polymères et donc à haut poids moléculaire.

Afin de s'affranchir de cette éventuelle réaction parasite, nous avons envisagé de travailler en présence d'un excès de méthyllithium MeLi (5 équivalents). Nous mentionnerons

auparavant que la polymérisation du MAM à 0°C, initiée par "Cp*₂Sm-Me" issu de la réaction de préalkylation de Cp*₂SmCl₂Li(OEt)₂ par le MeLi, donne des résultats identiques à ceux obtenus lorsque nous utilisons le n-BuLi comme agent alkylant. Un excès de MeLi lors de l'alkylation génère une polymérisation identique à celle observée en présence d'un excès de n-BuLi. Un PMMA à 65% syndiotactique a été isolé quantitativement. L'analyse GPC atteste à nouveau de l'existence d'un épaulement sur les hautes masses.

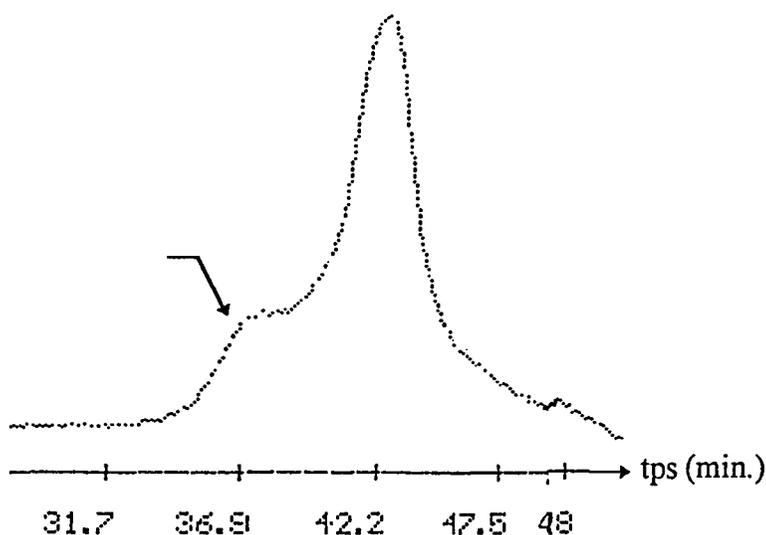


Schéma 32 : Profil GPC d'un PMMA synthétisé par "Cp*₂Sm-Me" / MeLi (excès)

Donc, nous pouvons affirmer que le polymère présentant une haute masse provient d'un excès de n-BuLi ou de MeLi et non d'une β -H élimination. Ainsi, la baisse de syndiotacticité trouve son interprétation de par la présence d'un PMMA isotactique généré par le lithien en question.

C-I-2-2- Mise en évidence d'une réaction parallèle

Afin de mieux caractériser l'origine de l'épaulement présent sur les hautes masses, nous avons réalisé des prélèvements de la solution de polymérisation au cours du temps. Les résultats sont consignés dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Evolution du \overline{Mn} en fonction du temps

Tests	Temps de polymérisation (s)	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi
		rr	mr	mm		
39	40	71	13	16	29	5
40	90	75	13	12	43	4,6
41	150	83	12	5	70	3
42	360	81	12	7	75	2,9
43	640	81	12	7	77	2,6

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1 mmole) par n-BuLi (2 éq.) durant 1 h à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, $T^\circ = 0^\circ C$, tps de réaction 15 min.*

Ces essais sont particulièrement intéressants car les analyses RMN 1H de chacun des prélèvements au cours du temps nous signalent une évolution croissante en syndiotacticité et décroissante en isotacticité. Ces variations semblent confirmer la présence d'une polymérisation anionique induite par le n-BuLi. De plus, les analyses GPC des divers PMMA isolés indiquent qu'il y a une croissance du Mn et une diminution de l'indice de polymolécularité. En effet, dès le début de la polymérisation, il y a formation d'un polymère à haut poids moléculaire (épaulement sur les hautes masses). Par contre, lorsque le temps de polymérisation augmente, le polymère ayant une masse inférieure devient prédominant et efface quasiment l'épaulement. Nous pouvons supposer que celui-ci est dû au léger excès de n-BuLi qui polymérise *très rapidement* le MAM par voie anionique. Sa proportion est relativement faible car à 0°C les réactions de terminaisons sont importantes comme nous l'avons étudié au début de la partie C.

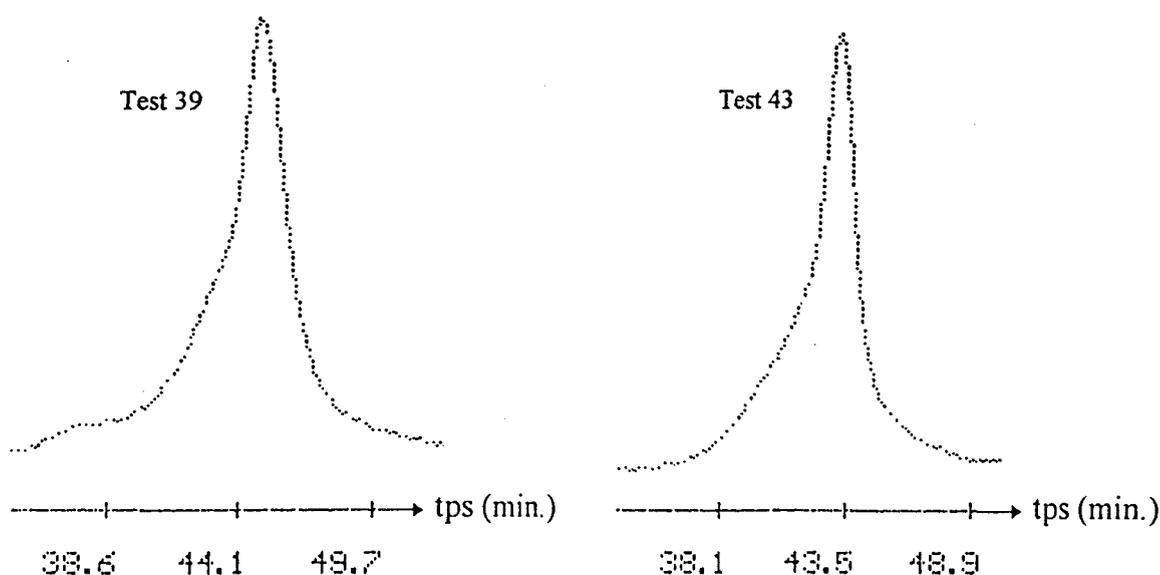


Schéma 33 : Profils GPC des PMMA isolés en début et fin de polymérisation

Outre la mise en évidence de la présence d'une réaction parallèle, cette série d'essais nous a permis de déterminer la vitesse de la réaction de polymérisation. Pratiquement, il ne faut que 15 minutes pour la parachever. Le schéma 33 représente l'évolution du \bar{M}_n en fonction du temps. Nous nous apercevons que la croissance du \bar{M}_n est quasi linéaire en début de polymérisation, pour atteindre un palier en fin de polymérisation.

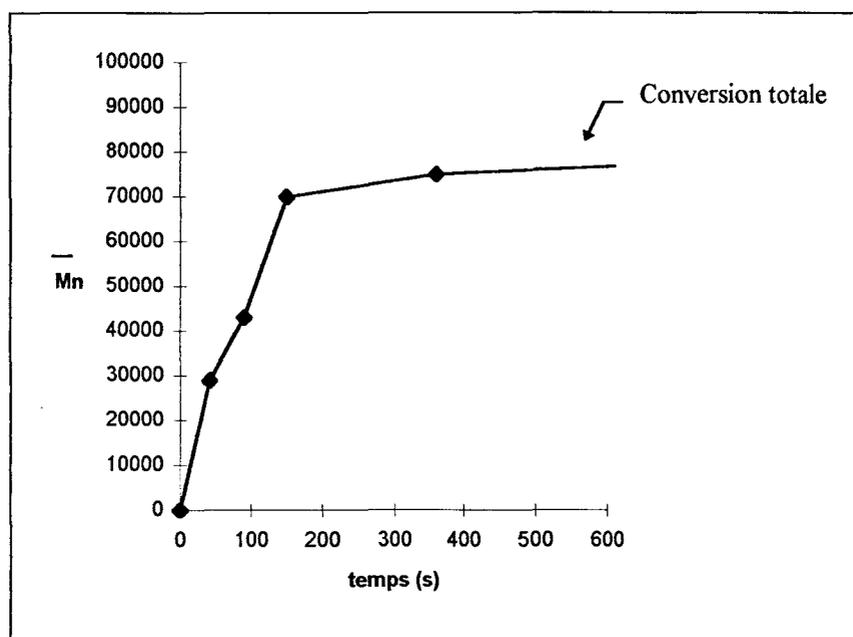


Schéma 33 : Evolution du \bar{M}_n en fonction du temps

C-I-2-3- Influence de la durée d'alkylation

Cette étude a été effectuée dans le but de vérifier que le maintien de la solution catalytique durant 1 heure à température ambiante (temps d'alkylation que nous nous sommes initialement imposés) ne pouvait pas entraîner une décomposition partielle du catalyseur. Manifestement, toutes les valeurs des \bar{M}_n notées dans le tableau XV ci-après sont supérieures à la théorie, ce qui permet de confirmer que l'efficacité du catalyseur n'est pas à son maximum. Ceci pourrait être attribué au fait que nous nous sommes imposés un rapport $RLi/Sm = 1,5$ afin de ne pas être en excès de lithien.

Tableau XV : Influence de la durée d'alkylation

Tests	Temps (min)	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
44	8	82	11	7	46	8	100
45	20	82	12	6	120	5,5	100
46	30	84	13	3	116	4	100
47	45	85	12	3	96	2,9	100
48	60	86	12	2	93	2	100

*Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1 mmole) par $n-BuLi$ (1,5 éq) à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000, $T^{\circ} = 0^{\circ}C$, tps de réaction 1h*

Nous pouvons constater que les solutions catalytiques sont toutes actives en polymérisation. Au bout de 8 minutes d'alkylation, l'analyse GPC donne un profil bimodal ce qui se traduit par un indice de polymolécularité élevé avec un fort épaulement sur les hautes masses. Au fur et à mesure que le temps d'alkylation augmente, nous notons une diminution du Mn pour atteindre une valeur approchant celle de la théorie.

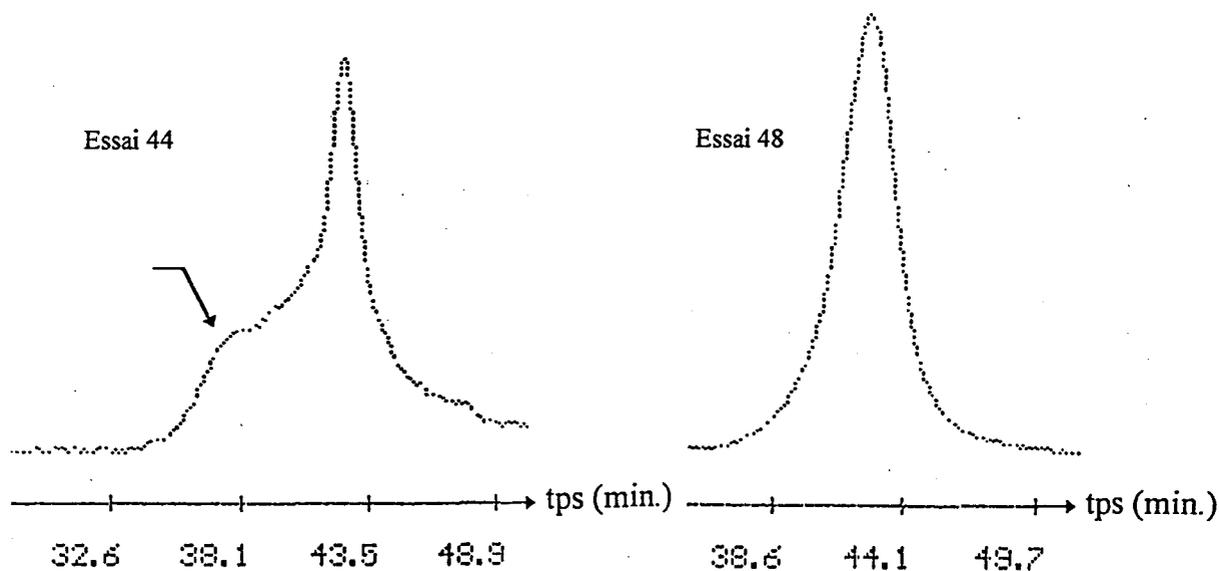


Schéma 34 : Profils GPC des essais 44 et 48

Outre le fait que le temps d'alkylation a une forte influence sur l'indice de polymolécularité, nous remarquons aussi son impact au niveau de la tacticité. Plus le temps d'alkylation augmente, plus la syndiotacticité augmente et plus l'isotacticité diminue. Nous pouvons supposer que ce phénomène est dû à la présence de $n-BuLi$ libre, n'ayant pas entièrement réagi sur le précurseur catalytique. La présence d'un épaulement sur les hautes masses semble confirmer cette hypothèse.

Nous déduisons de cette étude, qu'il est impératif d'observer un temps d'alkylation d'une heure en vue d'isoler un polymère hautement syndiotactique avec un faible indice de polymolécularité.

Nous venons de mettre en évidence que la génération d'une espèce alkyl-lanthanide active en polymérisation syndiospécifique du MAM à 0°C est étroitement liée au rapport RLi/Sm mais aussi au temps d'alkylation. Nous retiendrons que si nous voulons une bonne efficacité du catalyseur un rapport RLi/Sm compris entre 1,5 et 2 doit être respecté ainsi qu'un temps d'alkylation d'une heure.

C-I-2-4- Mise en évidence d'une polymérisation "pseudo - vivante" ou *contrôlée*

La définition d'une polymérisation vivante a été évoquée lors du chapitre I, nous n'en rappellerons que les deux principaux caractères.

Tout d'abord, le \overline{Mn} du polymère synthétisé augmente linéairement en fonction de la conversion alors que l'indice de polymolécularité (généralement compris entre 1,02 et 1,05) ne varie pas au cours de la réaction. Ensuite, aucune réaction de transfert ou de terminaison n'étant présente, il est possible de réinitier la polymérisation par ajout d'une seconde dose de monomère. Comme la concentration initiale en centres actifs reste inchangée, il y a une augmentation du \overline{Mn} proportionnellement à la quantité de monomère introduite.

Les essais que nous avons réalisés afin de caractériser la polymérisation *contrôlée* ont consisté à mettre en évidence le second critère, c'est à dire une reprise de la polymérisation. Nous avons opéré par double injection de monomère.

Tableau XVI : Mise en évidence d'une polymérisation *contrôlée* par double injection

Tests	MAM mmoles	Tacticité %			Mn théo (10 ⁻³)	Mn calc (10 ⁻³)	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm				
49	50	85	10	5	50	65,3	1,85	100
50	2 * 50	85	11	4	100	157	1,65	100

Conditions: Alkylation Cp^{}SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1 mmole) par n-BuLi (2 éq.) à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), 2^{ème} injection au bout d'1 heure, T° = 0°C, tps de réaction 2 * 1h*

Nous remarquons que ce soit pour l'essai 49 de référence, ou pour l'essai 50 de caractérisation d'une polymérisation *contrôlée*, les conversions sont totales et les syndiotacticités restent inchangées, tout comme l'indice de polymolécularité. Par contre, les \overline{M}_n observés sont supérieurs à la théorie. Comme nous l'avons déjà expliqué, la présence d'impuretés et l'efficacité du catalyseur (\overline{M}_n théo / \overline{M}_n obs) en sont les principaux responsables. Mis à part cette différence, nous nous apercevons aussi que lors de la double injection, le \overline{M}_n du polymère a pratiquement doublé. Ces observations montrent clairement que notre catalyseur " Cp^*_2Sm-Bu " généré *in situ* induit une polymérisation *contrôlée*.

Une dernière série d'essais attestant d'une polymérisation *contrôlée* a été menée en examinant l'évolution linéaire du \overline{M}_n en fonction de la quantité de monomère initialement injectée, tout en conservant une concentration en centres actifs constante. Ce type d'essais a été décrit par Yasuda², le tableau XVII en donne quelques caractéristiques.

Tableau XVII : Evolution du \overline{M}_n en fonction de la quantité de MAM

MMA/Sm (mol/mol)	\overline{M}_n (10^{-3})	PDi	% rr	Conversion %
500	58	1,02	82,4	99 (1h)
1500	215	1,03	82,9	93 (2h)
3000	563	1,04	82,3	98 (3h)

Conditions (Cp^*_2SmH)₂ = 0,1 mmole, solvant: toluène, [Monomère] / solvant = 5 (vol / vol)

Dans notre cas, nous avons obtenu des PMMA possédant tous la même syndiotacticité (80%). L'étude de l'évolution du \overline{M}_n en fonction de la concentration en MAM que nous avons établie, est représentée ci-dessous.

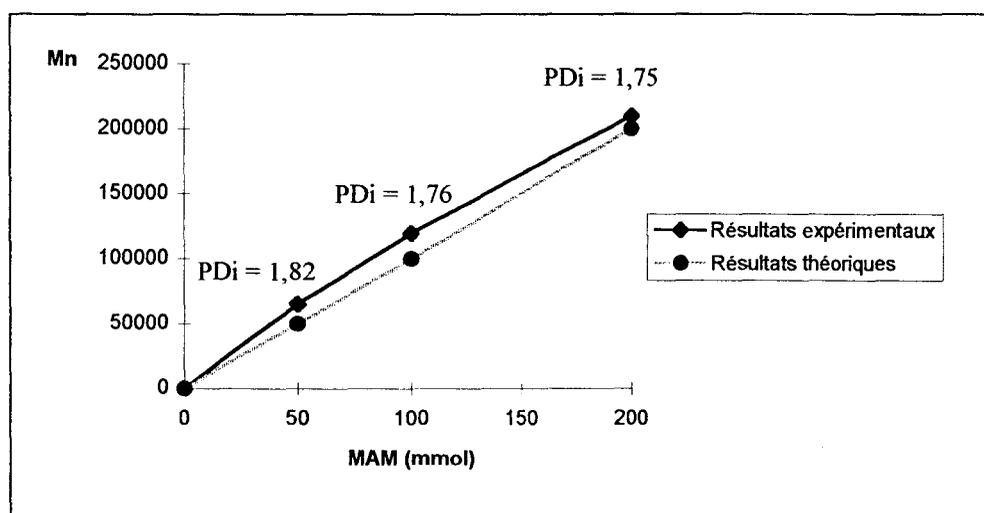


Schéma 35 : Mise en évidence d'une polymérisation contrôlée : $\overline{M}_n = f[MAM]$ en présence de 0,1 mmole de catalyseur

C-I-3- Conclusion

L'étude du système $\text{Cp}^* \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{RLi}$ en homopolymérisation du MAM nous a permis de mesurer l'influence de chacun des paramètres réactionnels (rapport RLi/Sm , et durée d'alkylation) sur la réactivité et la microstructure des polymères.

La détermination d'un rapport RLi/Sm égal à 2 nous a amenés à définir (après une étude des masses molaires des polymères) un système ayant une efficacité catalytique relativement correcte ($M_n \text{ théo} / M_n \text{ obs}$), à condition de maintenir un temps d'alkylation d'au moins une heure. Par la suite, l'étude détaillée de la réaction de polymérisation nous a conduits à conclure que nous étions en présence d'une polymérisation *contrôlée*.

Toutefois, afin d'amender notre système catalytique en le rendant plus stéréosélectif et plus efficace, nous avons fait évoluer certains paramètres réactionnels, dont l'étude est rapportée ci-après.

C-II- AMELIORATION DU SYSTEME CATALYTIQUE

C-II-1- Addition d'un complexant du lithien

Comme nous l'avons expliqué précédemment, un léger excès de $n\text{-BuLi}$ par rapport au samarium est nécessaire à la génération d'un catalyseur actif en polymérisation du MAM.

L'inconvénient de cette condition est qu'il peut y avoir une polymérisation du MAM que l'on peut qualifier de parallèle, initiée par voie anionique (présence des épaulements sur les hautes masses lors des analyses GPC).

Ainsi, afin de privilégier une meilleure alkylation et de diminuer le rapport RLi/Sm , sans pour autant abaisser l'efficacité catalytique du système, nous avons envisagé d'ajouter un réactif chélatant le cation Li^+ . A cet effet, nous avons utilisé la N,N,N',N' tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).

La chélation de Li^+ par le TMEDA a déjà été examinée pour contrôler la polymérisation du MAM initiée par le diphénylhexyllithium (DPHLi)²⁵. Par contre, il est rapporté que lorsque le TMEDA est employé en conjonction avec le $n\text{-BuLi}$ en polymérisation du MAM dans le toluène à 0°C , l'activité du lithien n'est pas améliorée puisque une faible fraction de PMMA a été isolée.

²⁵ D. Baskaran, S. Chakrapani, S. Sivaram, *Macromolecules*, **28**, 7315, (1995)

Suite à ces remarques, il nous semblait que l'utilisation du TMEDA ne pouvait que renforcer la polymérisation métallocénique ou bien par une meilleure alkylation du précurseur catalytique, ou encore par une inhibition de la polymérisation par le n-BuLi en excès. Nous avons donc effectué divers essais en faisant varier et la quantité de ce réactif chélatant et son ordre d'addition par rapport au catalyseur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVII.

Tableau XVIII : Effet de chélation du cation Li⁺

Tests	TMEDA / BuLi	Tacticité %			Conversion %
		rr	mr	mm	
51	0	80	14	6	100
52 ^a	1	45	30	25	6
53 ^a	2	50	30	20	6
54 ^b	1	77	19	4	100

Conditions: Alkylation^a Cp^{}₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1 mmole) par [n-BuLi (2ég.) + TMEDA],^b [Cp^{*}₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1 mmole) par n-BuLi (2ég.)] + TMEDA à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), T° = 0°C, tps de réaction 1h*

Les tests 52 et 53 ont été effectués par réaction du TMEDA sur le n-BuLi avant de procéder à l'alkylation du précurseur catalytique. Dans ces conditions, la conversion de la réaction et la tacticité du polymère sont considérablement affectées. En fait, ce résultat pourrait être imputé à la polymérisation anionique parallèlement initiée par le n-BuLi. Il semblerait que le catalyseur métallocénique ait été totalement dégradé ou que l'alkylation soit inhibée par la présence du complexant.

En outre, si le TMEDA est versé sur la solution d'alkylation (Cp^{*}₂SmCl₂Li(OEt)₂ + n-BuLi), bien que la conversion soit totale le caractère syndiotactique du polymère a légèrement diminué (essai 54). Ceci pourrait être attribué à une interaction entre le TMEDA et le n-BuLi. L'analyse GPC ne met pas en évidence l'amélioration du système catalytique. En effet, il y a la présence d'un épaulement sur les hautes masses.

L'addition d'un réactif chélatant ne favorise donc pas une meilleure alkylation du précurseur catalytique.

Gardant pour objectif de définir un meilleur système catalytique, nous avons additionné un sel (LiCl) lors de la polymérisation. L'effet du LiCl en polymérisation

anionique du MAM est connu pour abaisser l'indice de polymolécularité, par stabilisation de l'espèce en cours de propagation²⁶.

Nous avons donc rajouté du LiCl à notre système réactionnel, mais aucune modification des caractéristiques des polymères isolés n'a été remarquée.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux températures d'alkylation et de polymérisation.

C-II-2- Influence des températures réactionnelles

C-II-2-1- Influence de la température d'alkylation

Les lithiens sont des agents très réactifs qui peuvent provoquer des réactions secondaires s'ils ne sont pas additionnés à basse température. Tous nos essais d'alkylations ont été jusqu'à présent réalisés à température ambiante. Cette étude rapporte l'influence de la température d'alkylation sur la polymérisation. L'influence de ce paramètre est décrite dans le tableau XIX.

Tableau XIX : Influence de la température d'alkylation

Tests	T°C	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
55	0	50	30	20	24	9	51
56	0 \nearrow 20	80	13	7	67	2	100
57	20	80	14	6	67	2	100
58	40	45	30	25	15	6,7	13

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1 mmole) par $n-BuLi$ (2ég.) dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), $T^\circ = 0^\circ C$, tps de réaction 1h*

L'exploitation de ces résultats nous confirme que la température d'alkylation jusqu'à présent respectée est tout à fait justifiée.

Le fait d'alkyler à basse température n'améliore ni la qualité de l'alkylation ni celle de la polymérisation. Le processus d'alkylation est incomplet. Il en est de même à 40°C, à cette température, il se pourrait qu'il y ait une décomposition partielle par $\beta-H$ du catalyseur

²⁶ R. Jérôme, R. Forte, S.K. Varshney, R. Fayt, Ph. Teyssié in *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspect of Polymerization*, M. Fontanille, A. Guyot, Eds: NATO ASI Ser. C, 215, 101, (1987)

puisque la réaction est menée durant une heure. De ce fait, il y aurait formation de l'hydrure de samarium beaucoup trop sensible aux impuretés et donc rapidement dégradé.

Les profils GPC dont les indices de polymolécularité sont extrêmement larges, présentent une bimodalité, voire une trimodalité.

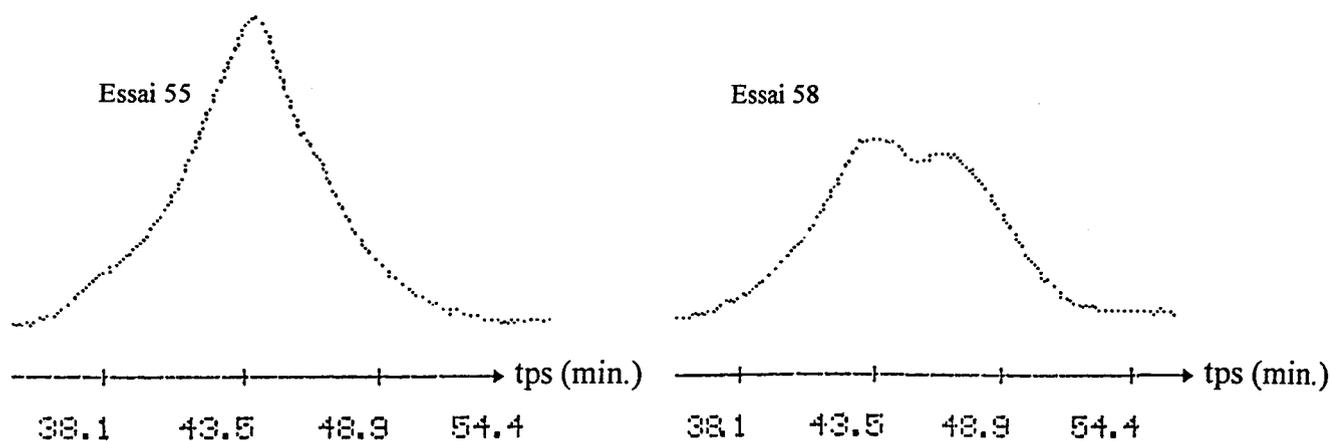


Schéma 36 : Profils GPC des essais 55 et 58

Par contre, l'essai 56 décrivant une alkylation évoluant de 0°C à 20°C prouve que cette dernière température est la plus favorable pour parvenir à une polymérisation stéréospécifique et quantitative.

L'influence de la température d'alkylation ayant été étudiée, nous avons ensuite examiné le rôle de la température de polymérisation.

C-II-2-2- Influence de la température de polymérisation

D'après les travaux effectués par Yasuda², nous devons nous attendre à ce que la syndiotacticité augmente en baissant la température. Ses résultats sont consignés dans le tableau XX.

Tableau XX : Influence de la température sur les caractéristiques d'un PMMA synthétisé par $(Cp^*_2SmH)_2$

Temp. (°C)	MMA/Sm (mol/mol)	Mn (10^{-3})	PDi	% Syndio.	Conversion %
40	500	55	1,03	77,3	99 (1h)
0	500	58	1,02	82,4	99 (1h)
-78	500	82	1,04	93,1	97 (18h)
-98	1000	187	1,05	95,3	82 (60h)

Conditions : solvant: toluène, [Monomère] / solvant = 5 (vol / vol)

Nous avons étudié deux températures de polymérisation. Les résultats observés sont rapportés dans le tableau XXI.

Tableau XXI : Influence de la température de polymérisation

Tests	T°C	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
59	-78	55	22	23	10	16	4
60	-20	77	11	12	24	8	60
61	0	80	14	6	67	2	100
62	20	73	21	6	70	2,9	100

Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1 mmole) par *n*-BuLi (2éq.) à 20°C dans 20 ml de Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), tps de réaction = 3h

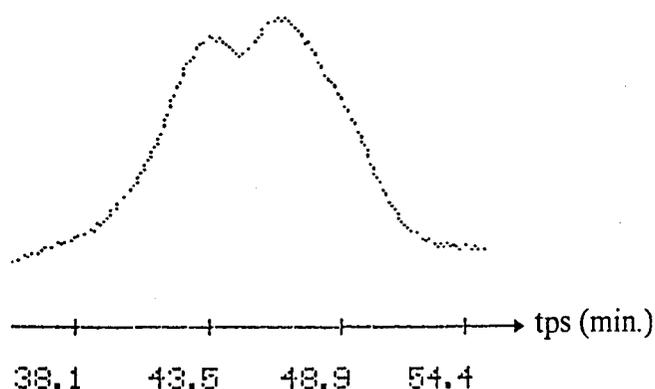


Schéma 35 : Profil GPC de l'essai 59

Contrairement à ce que nous espérions, lorsque la polymérisation est envisagée à basse température, il n'y a pas d'amélioration de la syndiospécificité ou du profil GPC. Bien au contraire, non seulement nous perdons quelques points au niveau de la syndiotacticité, mais nous nous retrouvons aussi avec une conversion amoindrie. Nous pouvons interpréter ceci par la mauvaise solubilité du précurseur alkylé bimétallique (schéma 30) engendrant une

diminution de sa réactivité à basse température, par opposition aux systèmes mieux définis de Yasuda.

C-II-2-3- Conclusion

L'influence des températures réactionnelles de polymérisation et d'alkylation est clairement mise en évidence lors de cette étude. Il transparaît également que notre système catalytique est assez versatile suivant les conditions de réactions dans lesquelles il est utilisé. Nous ne pouvons polymériser quantitativement et syndiospécifiquement le MAM qu'à 0°C en ayant pris soin d'alkyler notre système à température ambiante durant 1 heure.

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Le premier système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / BEM avec ou sans activant, pourtant très actif en homopolymérisation de l'éthylène, s'est révélé inadéquat en homopolymérisation du MAM. Par contre, le second système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / RLi nous a permis de définir un catalyseur efficace et syndiospécifique en homopolymérisation du MAM.

Les différences d'activité observées entre les deux systèmes ["Sm" / BEM] et ["Sm" / BuLi], ont été interprétées par la présence d'un complexe bimétallique trop stable dans le premier cas ne permettant pas d'envisager une initiation rapide de la polymérisation, condition nécessaire à l'obtention d'un système à caractère *contrôlé*.

L'étude détaillée du second système ["Sm" / BuLi], nous a permis de cerner les différents paramètres régissant une polymérisation *contrôlée* du MAM. Tout d'abord, nous avons constaté qu'il était impératif d'alkyler à température ambiante notre précurseur catalytique, avec un rapport RLi / Sm égal à 2. Si ce dernier est compris entre 1,25 et 2, nous avons observé que la syndiotacticité était améliorée au détriment de l'efficacité catalytique ($\overline{\text{Mn}}_{\text{théo}} / \overline{\text{Mn}}_{\text{obs.}}$). Cette polymérisation ne peut pas être menée à une température de réaction inférieure à 0°C, faute de voir une diminution d'activité et de sélectivité probablement dues à une insolubilité partielle et / ou une stabilité des précurseurs catalytiques alkylés à basse température (schéma 30).

*Cependant, l'objectif de ce travail était non seulement de définir un système catalytique stéréospécifique en homopolymérisation du MAM, mais également d'améliorer sa productivité. C'est pourquoi nous allons, dans le chapitre III, étudier le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / RLi en présence d'agents de transfert de chaîne.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Cat.*, **1-2**, 75, (1992)
- ² H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokoya, S. Miyake, A. Nakurama, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4908, (1992)
- ³ Y. Joh, Y. Kotake, *Macromolecules*, **3**, 337, (1970)
- ⁴ K. Matsuzaki, H. Tanaka, T. Kanai, *Makromol. Chem.*, **182**, 2905 (1981)
- ⁵ K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)
- ⁶ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, T. Kitayama, Y. Okamoto, *Polym. J.*, **17**, 977, (1985)
- ⁷ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)
- ⁸ P.E.M. Allen, B.O. Bateup, *Eur. Polym. J.*, **14**, 1001, (1978)
- ⁹ K. Matsuzaki, H. Tanaka, T. Kanai, *Makromol. Chem.*, **182**, 2905, (1981)
- ¹⁰ WO. Patent to *ECP EniChem Polymères France*, 94 09044, (1994)
- ¹¹ ^a W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffman, F.H. Kowaldt, U. Krüschner, B. Limbacher, F. Sistic, *Organometallics*, **5**, 2356, (1986) ^b W. Keim, *New J. Chem.*, **11**, **7**, 531, (1987) ^c W. Keim, *J. Mol. Cat.*, **52**, 19, (1989)
- ¹² A. Soum, N. d'Accorso, M. Fontanille, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **4**, 471, (1983)
- ¹³ L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1727, (1979)
- ¹⁴ L. Lochmann, J. Trekoval, *Makromol. Chem.*, **182**, 1951, (1981)
- ¹⁵ R. Jérôme, R. Forte, S.K. Varshney, R. Fayt, Ph. Teyssié in *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspect of Polymerization*, M. Fontanille, A. Guyot, *Eds; NATO ASI Ser. C*, **215**, 101, (1987)
- ¹⁶ W.J. Evans, T.A. Ulibarri, J.W. Ziller, *Organometallics*, **10**, 134, (1991)
- ¹⁷ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)
- ¹⁸ V.A. Schreider, E.P. Turevskaya, N.I. Koslova, N.Ya. Turova, *Inorg. Chim. Acta*, **53**, L73, (1981)
- ¹⁹ K. Hatada, K. Ute, T. Tanaka, Y. Okamoto, T. Kitayama, *Polym. J.*, **18**, 1037, (1986)
- ²⁰ S.K. Varshney, J.P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **23**, 2618, (1990)
- ²¹ L. Lochmann, J. Kolarik, D. Doskocilova, S. Vozka, J. Trekoval, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1727, (1979)
- ²² T. Kitayama, T. Shinozaki, Y. Sakamoto, M. Yamamoto, K. Hatada, *Makromol. Chem., Supplement* **15**, 167, (1989)
- ²³ P.L. Watson, T. Herskovitz, *ACS. Symp. Ser.*, **212**, 459, (1983)
- ²⁴ K.H. Den Haan, Y. Wielstra, J.J.W. Eshuis, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **323**, 181, (1987)
- ²⁵ D. Baskaran, S. Chakrapani, S. Sivaram, *Macromolecules*, **28**, 7315, (1995)
- ²⁶ R. Jérôme, R. Forte, S.K. Varshney, R. Fayt, Ph. Teyssié in *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspect of Polymerization*, M. Fontanille, A. Guyot, *Eds; NATO ASI Ser. C*, **215**, 101, (1987)



CHAPITRE III

AGENTS DE TRANSFERT

DE CHAINES

Nous venons de mettre en évidence que la synthèse *in situ* d'organolanthanides trivalents " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-R}$ " génère un catalyseur très actif en polymérisation de monomères polaires tels que le méthacrylate de méthyle. De plus, nous avons démontré que nous étions en présence d'une polymérisation de type "pseudo - vivant" ou plus précisément *contrôlée*, permettant ainsi d'obtenir quantitativement des PMMA à hauts poids moléculaires avec un indice de polymolécularité relativement étroit.

Ce système a malgré tout ses limites; à un site catalytique ne correspond qu'une seule chaîne polymère en croissance.

Pour un meilleur contrôle de la polymérisation et une valorisation du catalyseur, nous avons orienté notre recherche vers l'emploi d'agents de transfert de chaînes. Théoriquement, le \bar{M}_n du polymère résultant est fonction de la quantité d'agent de transfert, et non de celle du catalyseur. Ainsi, ce type de réaction se traduit par une fonctionnalisation de la chaîne polymère par l'agent de transfert, en régénérant une espèce catalytique active. L'illustration schématique ci-dessous facilite la compréhension du mécanisme de transfert.

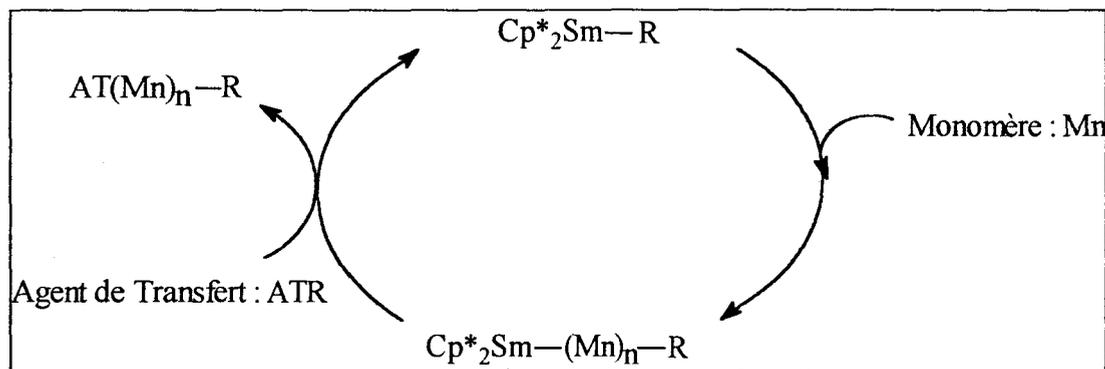
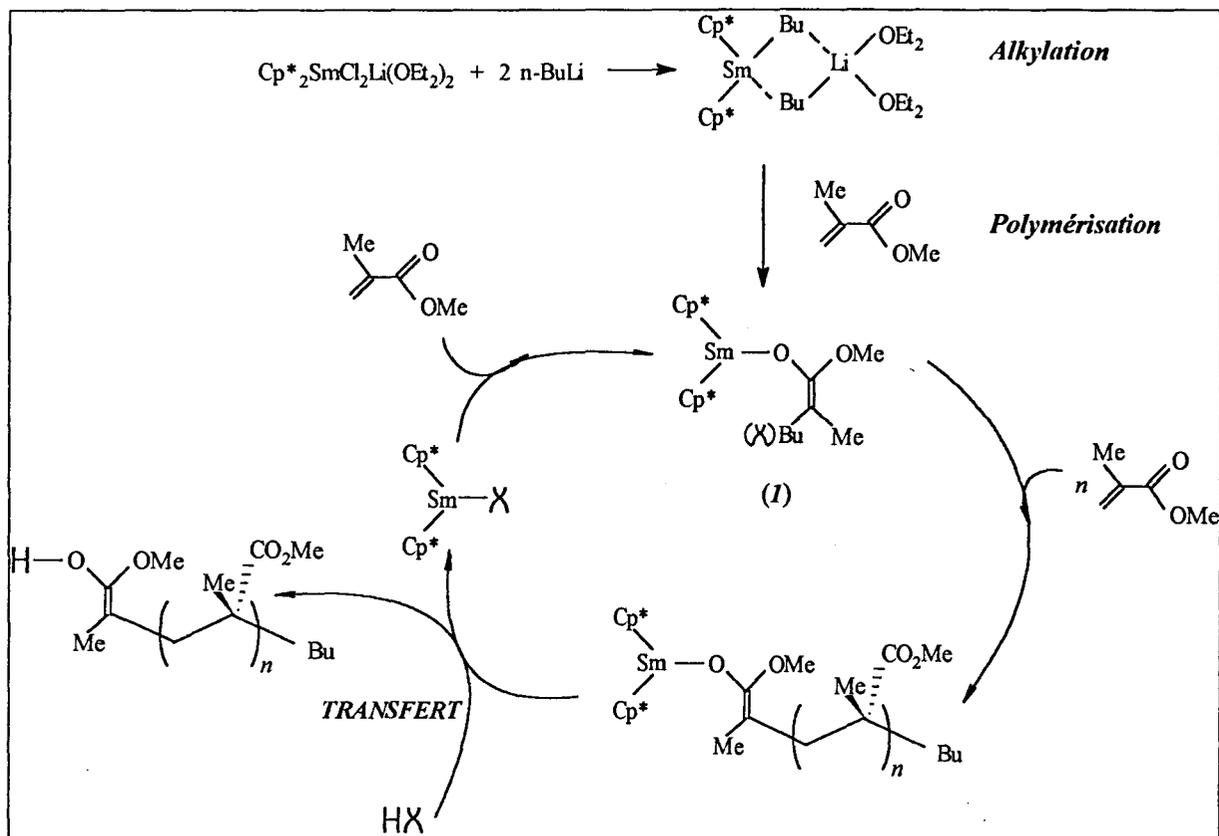


Schéma 1 : Mécanisme Général de Transfert de Chaînes

Le but de cette étude est d'arriver à cliver la liaison Samarium-énolate produite lors de l'addition du méthacrylate de méthyle sur l'espèce "Samarium-Bu" (Chapitre I - Schéma 22). Rappelons que la liaison Samarium-énolate est une liaison extrêmement forte. En effet, lors d'une étude sur la copolymérisation bloc de l'éthylène et des méthacrylates, Yasuda a observé qu'il était impératif de prépolymériser l'éthylène avant d'ajouter le monomère polaire¹. L'addition inverse ne conduit qu'à l'homopolymérisation de ce dernier. Ceci a été en partie expliqué par la faible coordination de l'éthylène comparativement aux monomères polaires.

¹ H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 5115, (1992)

Le mécanisme de transfert de chaîne en polymérisation du MAM que nous adopterons au cours de ce chapitre est détaillé ci-dessous.



Dans tous les cas, si le mécanisme de transfert de chaîne a lieu, il doit se solder par la régénération dans le milieu réactionnel d'un catalyseur actif en polymérisation du MAM.

Dans un premier temps, nous décrivons l'emploi d'agents protolysants (HX) classiquement utilisés en homopolymérisation de l'éthylène tels que l'hydrogène ou les hydrosilanes. Ainsi, les espèces "Sm-alkyle", "Sm-H" pourraient être régénérées. Outre ces deux espèces catalytiques, nous essaierons de régénérer dans le milieu une espèce dont la structure est voisine de l'intermédiaire "Sm-énolate" (I) en additionnant au système catalytique un émol.

Ensuite, nous évoquerons l'addition d'un acétal silylé connu pour être un groupe de transfert en homopolymérisation du MAM.

Une autre voie de transfert décrira l'emploi d'un comonomère susceptible de provoquer un transfert lors de son oligomérisation et de restituer une espèce "Ln-H".

Enfin, nous étudierons aussi l'addition de composés organométalliques tels que les magnésiens ou les lithiens.

I- ETUDE DE TRANSFERT DE CHAÎNE EN PRESENCE DE H₂

I-1- Rappels bibliographiques

Les hydrures de lanthanides ($\text{Cp}^*_2\text{LnH}_2$) obtenus par hydrogénation des complexes alkyles correspondants se sont révélés être des catalyseurs extrêmement actifs en polymérisation de l'éthylène^{2,3}. Toutefois, ce type de réaction a une durée de vie très courte. La réaction s'arrête rapidement soit par précipitation du polymère, soit par destruction des espèces hydrure de lanthanide (obtenues par β -H élimination). De ce fait, il est impossible d'obtenir une productivité efficace pour de tels catalyseurs. L'addition d'hydrogène à ce type de système a néanmoins permis d'améliorer leur efficacité catalytique.

Marks *et al.*⁴ ont étudié le mécanisme d'hydrogénation catalytique des oléfines sur ces mêmes catalyseurs et plus particulièrement l'hydrogénation du hex-1-ène. Il s'est avéré qu'elle était étroitement liée à la pression en H₂ dans le milieu. Comme le montre le schéma 2, si cette pression est relativement élevée, l'hexane est produit quantitativement après réaction d'hydrogénation.

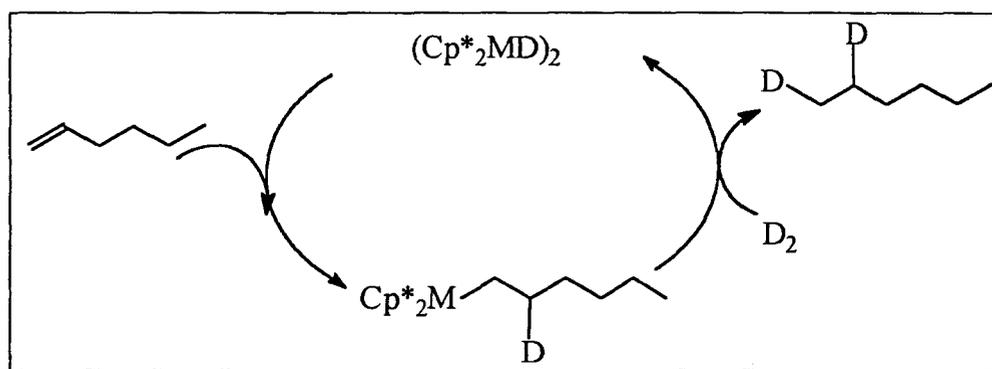


Schéma 2 : Hydrogénation des oléfines sur des catalyseurs à base de lanthanide⁴

Cependant, pour des pressions en hydrogène beaucoup plus faibles, des réactions compétitives sont observées.

² W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 131, (1984)

³ G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)

⁴ G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8111, (1985)

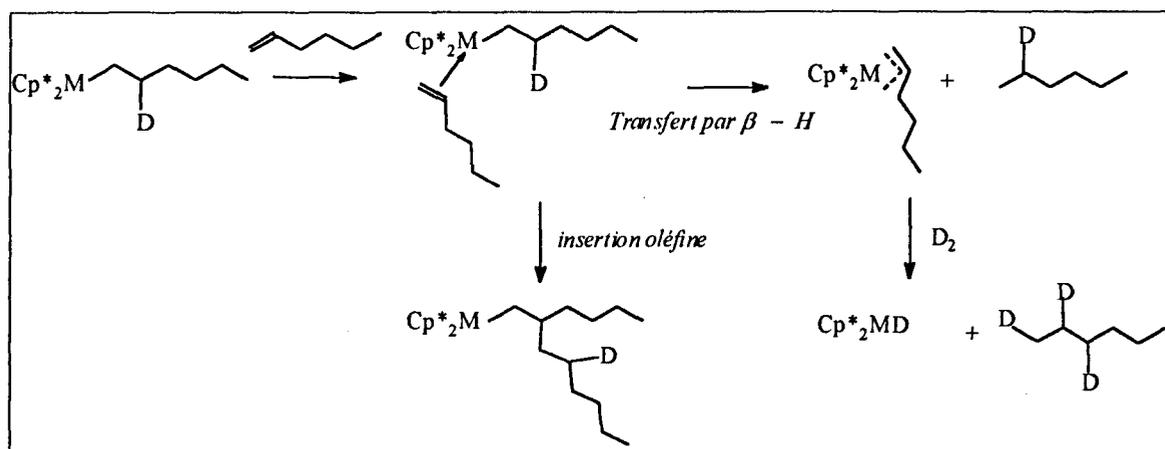


Schéma 3 : Influence de la pression en H_2 : mise en évidence de réactions compétitives

Au travers de cet exemple, nous constatons que ces systèmes lanthanocéniques sont à même de pouvoir hydrogéner une liaison “Ln-polymère” en croissance et de régénérer une nouvelle espèce “Ln-H” apte à réinitier la polymérisation. Le transfert par addition de H_2 et la propagation de chaîne sont donc deux processus élémentaires tout à fait envisageables sur les complexes alkyl lanthanocènes. Cette possibilité a été mise à profit pour modifier les longueurs de chaînes obtenues en polymérisation de l'éthylène par des complexes à base de lanthanide. Deux exemples ont retenu notre attention à cet égard. Le premier publié par Keim⁵, concerne l'oligomérisation de l'éthylène en présence de catalyseurs proches de notre système catalytique puisque synthétisés *in situ* par réaction d'un précurseur chloré avec un lithien. Les résultats de cette étude sont consignés dans le tableau I.

Tableau I : Oligomérisation de l'éthylène par des complexes Cp_2Yb-R

Cp_2YbCl <i>mmol</i>	RLi	C_2H_4 <i>mmol</i>	H_2 <i>bar</i>	<i>t</i> <i>heure</i>	Oligomères %	Polymères %	TON
0,130	CH_3	300	10	15	0	0	0
0,247	$n-C_4H_9$	480	0	18	0	0	0
0,323	$n-C_4H_9$	290	12	3	43,7	56,3	295
0,244	$t-C_4H_9$	270	0	17	0	0	0
0,244	$t-C_4H_9$	370	5	17	0	0	0
0,273	CH_2SiMe_3	428	0	5	0	100	344

$Cp = C_5H_5$, $Cp_2YbCl/RLi = 1/1$, $T^\circ = 80^\circ C$, solvant: 15 ml Toluène

Un cycle catalytique a été envisagé en suggérant, outre le fait que l'hydrogène était un agent de transfert de chaînes, qu'il intervenait aussi dans la transformation du complexe dimérique en hydrure d'ytterbium.

⁵ W. Keim, Z. Chen, Z. Shen, *Catalysis Letters*, **10**, 233, (1991)

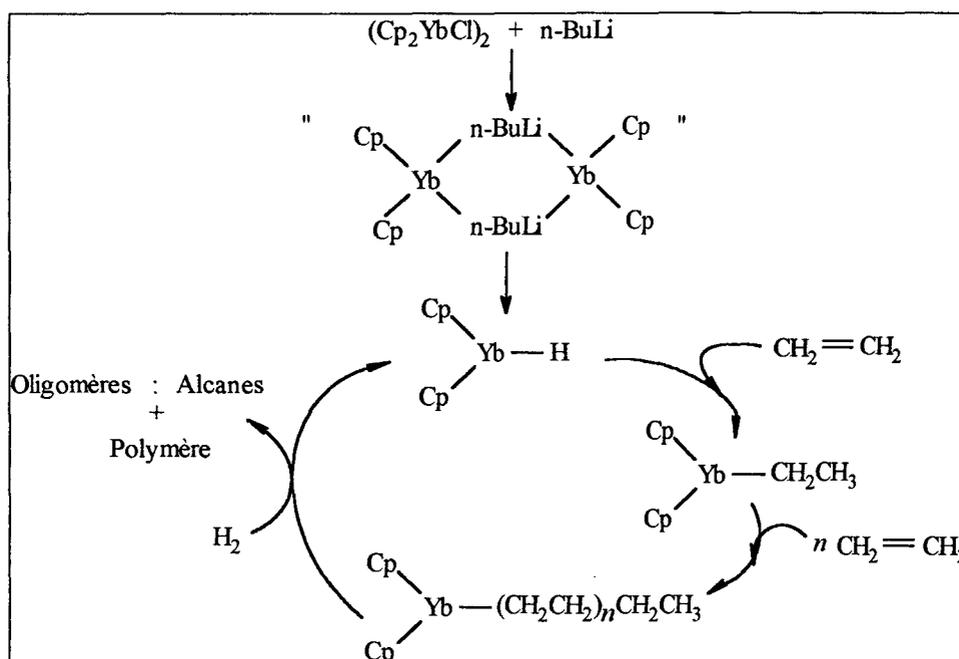


Schéma 4 : Oligomérisation de l'éthylène par des complexes lanthanocéniques

Le second exemple est mentionné dans un récent brevet⁶ rapportant l'étude de l'oligomérisation de l'éthylène catalysée par un système analogue au nôtre. En présence d'hydrogène, il a été démontré que l'activité du système catalytique $(Cp^*NdCl_2Li(OEt)_2 + 1 n-BuLi)$ augmentait comme le résume le tableau II.

Tableau II : Influence de H_2 ⁵

Nd (mmole)	BuLi/Nd	H_2 (bar)	T°C	t (min)	Activité (g PE/g Nd h)	MI
0,047	1	0,07	50	15	12000	-
0,089	1	1,4	50	5	44000	690

MI = Melt Index - indice de fluidité

L'évolution de la productivité en fonction de la pression en hydrogène sur des catalyseurs à base d'yttrium, est également présentée dans le tableau III.

Tableau III : Effet de l'hydrogène sur le système $(Cp^*YCl)_2 / BuLi$ ⁵

H_2 (bar)	Productivité (g. g. h.)	MI
0	1,88	0,04
1,4	1,25	43,1
7	2,96	élevé

$Cp^* = C_5Me_5$, $T^\circ = 80^\circ C$; solvant : Toluène

⁶ T.M. Pettijohn, H.L. Hsieh, U.S. Patent, 5,109,085, (1992)

Lorsque la pression en H_2 croît, l'examen de la productivité montre que dans ces deux cas, il y a à la fois augmentation de l'activité catalytique et de l'indice de fluidité. Ce dernier point est significatif de la présence de réactions de transfert de chaînes.

De cette étude bibliographique émerge une remarque importante: l'oligomérisation de l'éthylène en présence d'hydrogène par des complexes lanthanocéniques se traduit obligatoirement par la régénération dans le milieu réactionnel d'un hydrure de lanthanocène $(Cp^*{}_2LnH)_2$. Rappelons que ce dernier est connu pour être très actif en homopolymérisation du MAM⁷. De ce fait, l'emploi d'hydrogène en tant qu'agent de transfert de chaînes lors de la polymérisation du MAM est tout à fait concevable. Dans ce cas, le mécanisme de transfert devrait se traduire par l'oligomérisation du MAM et la restitution de l'espèce catalytique " $Cp^*{}_2Sm-H$ " capable de réinitier la polymérisation. En effet, en envisageant ce type de réaction de transfert, nous pouvons proposer un cycle catalytique (schéma 5) similaire à celui décrit pour l'oligomérisation de l'éthylène. La différence essentielle réside en ce que l'étape d'hydrogénolyse concerne cette fois une liaison Sm-O (Sm-énolate) et non une liaison Sm-C.

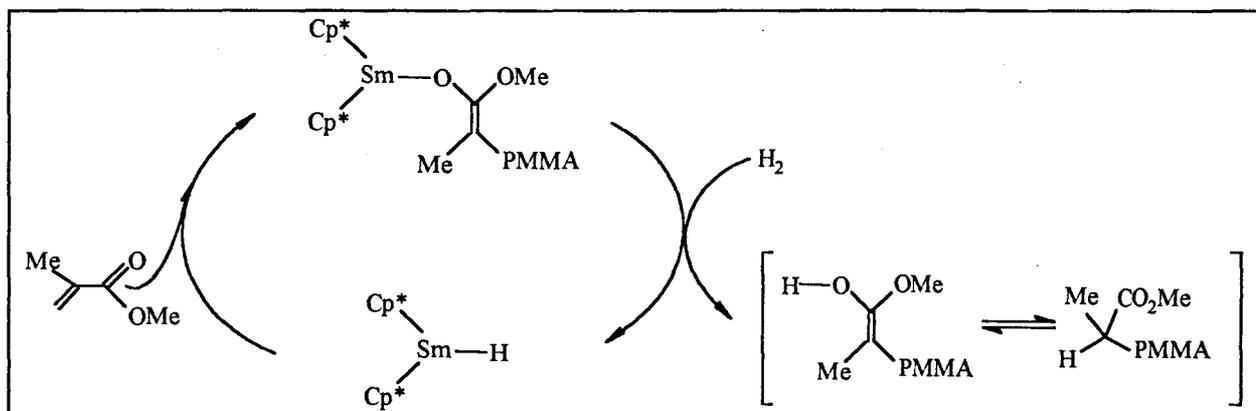


Schéma 5: Description du mécanisme de transfert en polymérisation du MAM en présence d'hydrogène

I-2- Résultats et discussion

Deux séries de tests ont été réalisées, l'une à pression atmosphérique et l'autre sous pression d'hydrogène.

⁷ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokata, S. Miyake, A. Nakurama, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4908, (1992)

Dans un premier temps nous avons fait barboter de l'hydrogène dans la solution toluénique contenant le précurseur catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ alkylé par le n-BuLi. La polymérisation est ensuite conduite sous atmosphère d'hydrogène.

Tableau IV : Essai de transfert de chaîne par le système Sm/BuLi - H₂

Tests	P (H ₂) atm	Tacticité %			Mn 10 ⁻³	PDI	Conversion %
		rr	mr	mm			
1	0	80	14	6	67	2	100
2	1	80	13	7	68	2,4	100

*Conditions: Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par n-BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo déterminé en supposant qu'il n'y a pas de transfert = 50 000, T° = 0°C, tps de réaction 1h*

Nous constatons que ni la conversion, ni la tacticité du polymère isolé ne sont influencées par la présence d'hydrogène. Le PMMA synthétisé sous atmosphère d'hydrogène possède les mêmes caractéristiques qu'un PMMA obtenu dans des conditions classiques de polymérisation (décrites en partie C du chapitre II).

Dans les deux cas, le \overline{Mn} déduit lors de l'analyse GPC est légèrement plus élevé que le \overline{Mn} théorique. Comme nous l'avons souligné lors de l'étude du système catalytique, l'efficacité du catalyseur tel que nous le synthétisons, n'est pas de 100%. Ainsi, la proportion de centres actifs est amoindrie, ce qui engendre la formation d'un polymère à plus longues chaînes.

L'analyse de cette première série d'essais nous confirme qu'aucun transfert de chaîne n'a eu lieu. En effet, ce dernier aurait dû se caractériser par une diminution du Mn suite à la rupture de la liaison "Sm-énolate". Cette observation n'ayant pas été notée, nous avons ensuite envisagé de mener notre travail sous pression d'hydrogène. La mise en oeuvre a consisté à pressuriser le milieu réactionnel et à additionner le monomère par l'intermédiaire d'une pompe.

Tableau V : Polymérisation du MAM sous pression d'H₂

Tests	P (H ₂) atm	MAM/Sm	Mn 10 ⁻³	PDI	Tacticité %			Conversion %
					rr	mr	mm	
3	0	350	80	2,6	82	12	6	100
4	12	350	90	2,8	82	14	4	100
5	50	350	95	2,9	82	15	3	100

*Conditions Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par n-BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100ml), MAM = 35 mmoles, Mn théo déterminé en supposant qu'il n'y a pas de transfert = 35 000, T° = 0°C, tps de réaction 1h*

L'analyse de ces deux tests réalisés sous pression d'hydrogène montre à nouveau que ni la conversion ni la tacticité n'ont été modifiées. Les caractéristiques des trois PMMA sont identiques. Les M_n observés sous pression d' H_2 sont très élevés, nous pouvons penser que la présence d'impuretés lors de la mise en oeuvre (en autoclave) entraîne une dégradation partielle du catalyseur qui se traduit par une soudaine augmentation du M_n .

Cette deuxième série d'essais sous pression d'hydrogène, nous indique qu'il n'y a pas de transfert de chaîne. Si transfert il y avait eu, sa manifestation aurait été claire en analysant les profils GPC des PMMA synthétisés. Nous aurions dû être soit en présence de profils multimodaux si la réaction de transfert avait lieu de manière aléatoire, soit dans le cas idéal, face à une unimodalité permettant de déterminer un M_n beaucoup plus faible que le M_n théorique. Or, les expériences montrent qu'aucune de ces deux hypothèses n'a été vérifiée.

L'aptitude de l'hydrogène à cliver les liaisons Ln-C et donc à agir en tant qu'agent de transfert de chaînes en polymérisation de l'éthylène, ne peut être observée lors de la polymérisation du MAM. Il est fort probable que la stabilité de la liaison Sm-O (énolate) (créée lors de la polymérisation du MAM) déjà soulignée par Yasuda⁷, soit à l'origine de cette absence de transfert.

Lors de la polymérisation des oléfines par les systèmes catalytiques type Ziegler-Natta ou métallocénique, la masse moléculaire des polymères peut être contrôlé par addition d'hydrogène. Par contre, l'utilisation de cet agent de transfert lors de la polymérisation du MAM, n'est pas la voie à adopter. Il s'avère que sous atmosphère d'hydrogène, la polymérisation du MAM n'est nullement affectée. Cette observation a aussi été rapportée de manière peu détaillée par Yasuda⁸.

La formation de la structure samarium - énolate lors de la polymérisation du MAM associée à l'extrême oxophilie des lanthanides, sont sans doute les deux facteurs principaux entravant l'intervention de l'hydrogène dans la liaison Sm-énolate. Si l'hydrogène ne semble pas capable d'effectuer ce transfert, on peut penser toutefois que d'autres agents réducteurs (susceptibles de régénérer une liaison Sm-H) soient envisageables.

Ainsi, notre attention s'est tournée vers l'emploi d'hydrosilanes. Comme nous allons le développer dans la bibliographie qui suit, les hydrosilanes sont connus avant tout comme des réducteurs par transfert d'hydrogène. Ils donnent également accès à la chimie des silyl-lanthanides.

⁸ H. Yasuda et al., *Macromolecules*, 26, 7134, (1993)

II- LES SILANES EN TANT QU'AGENTS DE TRANSFERT

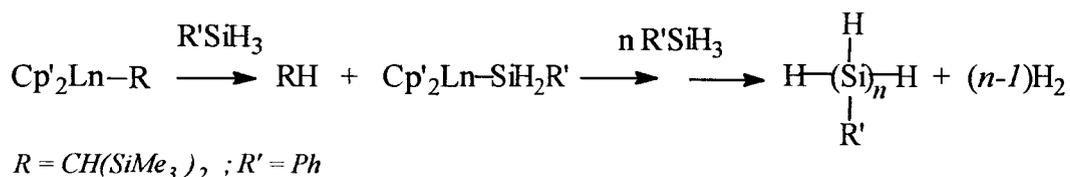
II-1- Rappels bibliographiques

II-1-1- Etude de la réactivité des silanes sur les complexes lanthanocéniques trivalents

La chimie des métaux de transition silylés a évolué grâce à l'étude des métaux du groupe IV. En particulier, il a été observé que les liaisons σ M-Si des métaux d⁰ participaient activement aux réactions d'insertions et aux réactions de métathèse de la liaison σ , par un mécanisme d'addition concertée à quatre centres.

Comme le passage par un état intermédiaire à quatre centres est généralement associé à la chimie des lanthanides⁹, de récents travaux^{10,11,12} ont mis en évidence que les liaisons σ M-Si des éléments f devaient être aussi réactives que les liaisons σ M-Si des métaux d⁰ puisque électroniquement proches. Effectivement, des complexes lanthanocéniques ont été décrits comme des catalyseurs de déshydrogénation des silanes en polysilanes.

Par exemple, dans les solvants hydrocarbonés, Cp'₂Ln-CH(SiMe₃)₂ (Ln = La, Nd, Sm, Y, Lu) réagit très rapidement avec un excès de PhSiH₃ (10 éq.) en éliminant quantitativement H₂C(SiMe₃)₂ et en formant progressivement un oligosilane.



L'étude mécanistique menée par Marks¹¹ l'a conduit à proposer le cycle catalytique représenté ci-après.

⁹ a P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985) ^b G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)

¹⁰ P.L. Watson, F.N. Tebbe, *U.S. Patent*, 4 965 386, (1990)

¹¹ C.M. Forsyth, S.P. Nolan, T.J. Marks, *Organometallics*, **10**, 2543, (1991)

^{12a} T. Don Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 22, (1993) ^b T. Don Tilley, N.S. Radu, J.F. Walzer, H.G. Woo, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **33**, 1237, (1992)

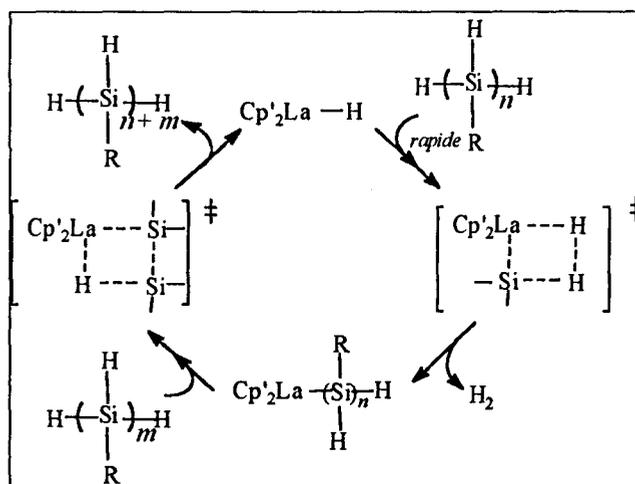
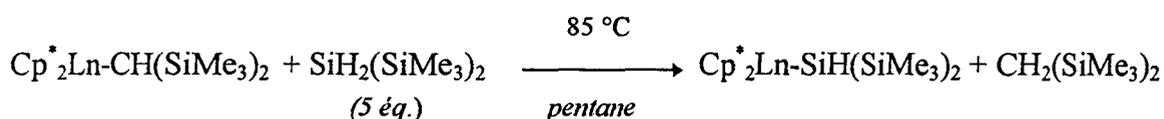


Schéma 6 : Couplage des silanes en présence de complexe lanthanocénique

Par la suite, une variante à ce mécanisme a été suggérée par Don Tilley¹³ lors de l'étude de la synthèse de complexes silylés de type $\text{Cp}^*_2\text{Ln-SiH}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$).



La synthèse de ces complexes requiert un léger excès de silane afin d'éviter une décomposition thermique du catalyseur.

Bien que le mécanisme proposé laisse supposer le passage par un état de transition à quatre centres, aucune interaction directe entre les liaisons Ln-C et Si-H n'a pu être observée. De ce fait, l'intervention d'un processus autocatalytique du second ordre, catalysé par l'hydrogène (schéma 7), permettait d'interpréter les étapes successives impliquées lors de cette synthèse.

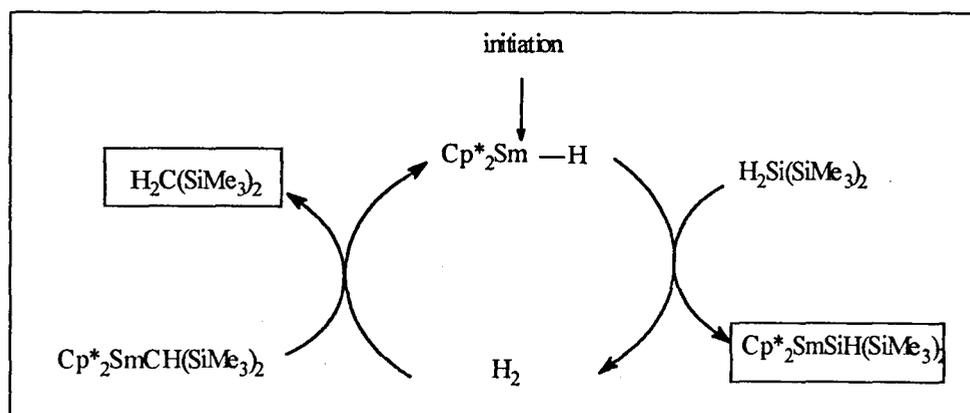
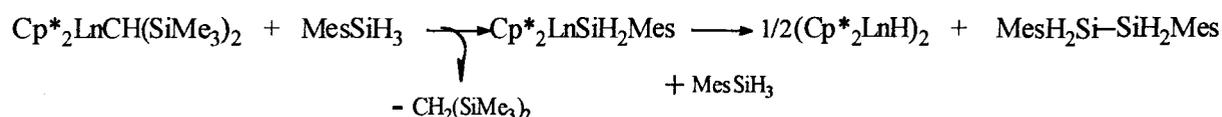


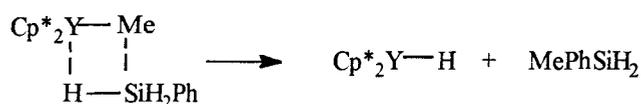
Schéma 7 : Variante mécanistique dans la réaction de couplage des silanes

¹³ N.S. Radu, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8293, (1992)

Ces réactions sont généralement très sensibles aux effets stériques des groupes silylés. En effet, la même réaction réalisée avec $\text{Cp}^*_2\text{Ln}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) et les silanes Ph_3SiH ou Ph_2MeSiH , n'a donné lieu à aucune transformation. Par contre, ce même complexe réagit avec des silanes beaucoup moins encombrés comme MesSiH_3 ($\text{Mes} = \text{mésityle}$) pour former quantitativement $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$ en régénérant $(\text{Cp}^*_2\text{LnH})_2$ et le disilane ($\text{MesH}_2\text{Si}-\text{SiH}_2\text{Mes}$).



Un autre exemple démontrant l'influence des effets stériques a été mentionné par Don Tilley¹⁴. Le complexe $\text{Cp}^*_2\text{YMe}(\text{THF})$ réagit avec PhSiH_3 non pas pour former une nouvelle liaison Y-Si comme dans les mécanismes décrits précédemment, mais pour produire quantitativement l'hydruure d'yttrium et PhMeSiH_2 . Ainsi, lors de l'étape d'insertion par formation d'un état de transition à quatre centres, le groupement silylé est transféré vers le groupement alkyle et non vers l'yttrium. Ce type de transfert a aussi été remarqué par Molander¹⁵ lors de la cyclisation des diènes.



II-1-2- Polymérisation des oléfines en présence de silanes comme agent de transfert de chaînes

II-1-2-1- Réactivité de la liaison M-Si

L'équipe de Don Tilley a également examiné la possibilité d'utiliser des scandocènes silylés en polymérisation de l'éthylène¹⁶. Ainsi, les complexes silylés du scandium ($\text{Cp}_2\text{Sc}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3, \text{THF}$; $\text{Cp}_2\text{Sc}-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Ph}, \text{THF}$; $\text{Cp}_2\text{Sc}-\text{SiPh}_3, \text{THF}$) isoélectroniques de $(\text{Cp}_2\text{MR})^+$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) synthétisés par addition du dérivé silylé sur le complexe chloré (schéma 8), se sont révélés actifs en polymérisation de l'éthylène.

¹⁴ N.S. Radu, T. Don Tilley, A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, **516**, 41. (1996)

¹⁵ G.A. Molander, P.J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4415, (1995)

¹⁶ B. Campion, R. Heyn, T. Don Tilley, *Organometallics*, **12**, 2584. (1993)

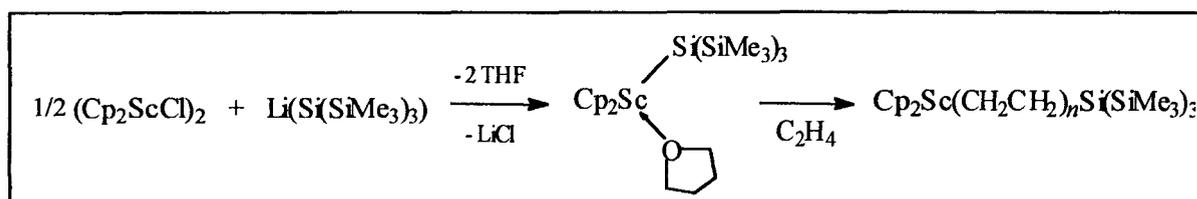


Schéma 8 : Polymérisation de l'éthylène par des silylscandocènes

Ces mêmes auteurs ont ensuite étendu cette étude aux lanthanocènes silylés. Ces derniers se sont révélés actifs en polymérisation de l'éthylène. Par exemple, le complexe $\text{Cp}^*_2\text{Sm-SiH(SiMe}_3)_2$ est un excellent catalyseur de polymérisation de l'éthylène (1 atm, benzène d_6). La réaction est extrêmement rapide (moins de 5 min.).

Ainsi, il semble raisonnable de pouvoir comparer la réactivité d'une liaison Ln-Si avec celle d'une liaison Ln-C.

II-1-2-2- Les silanes en tant qu'agents de transfert de chaînes

La littérature¹⁷ mentionne la propension des silanes à provoquer des transferts de chaînes en polymérisation des oléfines, en présence de complexes d⁰.

La transposition aux alkyl lanthanocènes a conduit Marks¹⁸ à étudier l'aptitude de ces agents de transfert à favoriser un meilleur contrôle du processus de transferts de chaînes en polymérisation des oléfines. En effet, jusqu'à présent, les transferts de chaînes classiques par β -H ou β -alkyl élimination, par transfert au monomère ou par ajout d'hydrogène, étaient généralement non contrôlés.

Les résultats de ce type de polymérisation ainsi que les caractéristiques des polymères synthétisés sont rappelés dans le tableau VI.

¹⁷ ^a R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, 32, 325, (1991) ^b T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 25, 57, (1992) ^c W. Kaminsky, *Catal. Today*, 20, 257, (1994)

¹⁸ P.F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 10747, (1995)

Tableau VI : Polymérisation de l'éthylène en présence de PhSiH_3 ¹⁹

Catalyseur	PhSiH_3 <i>M</i>	<i>t</i> <i>min</i>	Rdt <i>g</i>	Activité <i>kg de PE/mol Ln.atm.h.</i>	Mn^a 10^{-3}	PDi
$(\text{Cp}^*_2\text{SmH})_2$	0,02	3	1,30	897	98,6	1,8
"	0,03	4	1,55	776	75,1	2,1
"	0,05	2	0,69	713	57,0	2,1
"	0,24	2	0,80	827	7,6	4,2
"	0,74	2	0,33	342	4,4	4,3
$(\text{Cp}^*_2\text{LuH})_2$	0,74	4	0,50 ^b	274	2,6 ^c	

Conditions : $2,64 \text{ mM} < [\text{Catalyseur}] < 2,90 \text{ mM}$, ^a par GPC dans le 1,2,4-trichlorobenzène, ^b contient 33 % de fonctions vinyliques terminales, ^c déterminé par RMN¹H

On peut noter que le $\overline{\text{Mn}}$ du polyéthylène obtenu décroît lorsque la concentration en silane PhSiH_3 augmente. Suite à cette observation, à concentration constante en oléfine et en catalyseur, il a été établi que le degré de polymérisation était directement dépendant de la concentration en silane. Ceci est vérifié par les cinq premiers essais. Par contre, pour le dernier essai, Lu^{3+} ayant un rayon ionique inférieur, il y a une compétition entre la β -H élimination et le transfert.

L'étude mécanistique est basée sur les travaux évoqués par Brookhart¹⁹ sur des complexes à base de cobalt. Par analogie, un cycle catalytique (schéma 9) faisant état de la présence de transfert de chaîne par ajout de PhSiH_3 montre que le transfert en présence de silane se solde par la fonctionnalisation du polyéthylène par le groupement silylé^{20,21}.

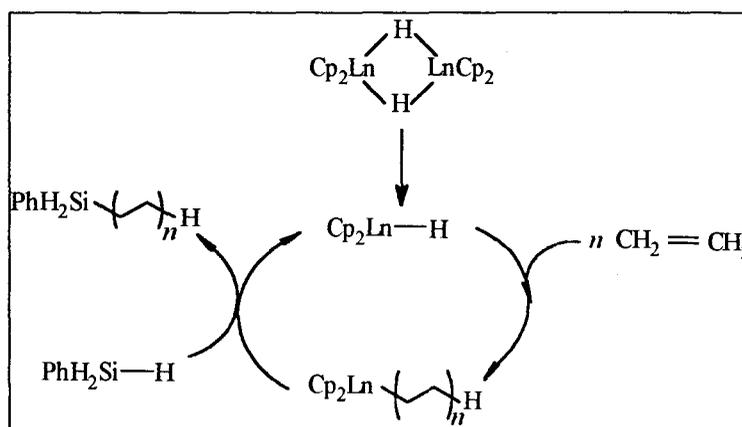


Schéma 9 : Transfert de chaînes de polyéthylène en présence de silanes

¹⁹ M. Brookhart, J.M. DeSimone, B.E. Grant, M.J. Tanncr, *Macromolecules*, **28**, 5378, (1995)

²⁰ T.C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 865, (1988)

²¹ S.P. Nolan, M. Porchia, T.J. Marks, *Organometallics*, **10**, 1450, (1991)

Ce cycle catalytique est en accord avec les études mécanistiques précédentes pour lesquelles il a été montré que les extrémités de chaînes de polyéthylène comportait le groupement silylé²².

II-1-3- Conclusion

Nous pouvons supposer que la réactivité de la liaison "Sm-Si" s'apparente de celle de la liaison Sm-C. Ainsi, si les silanes parviennent à provoquer un transfert de chaînes en polymérisation du MAM, la réinitiation de la polymérisation devrait être possible quel que soit le type de liaison formée (Sm-H ou Sm-Si). Une proposition de cycle catalytique avec transfert de chaînes est reportée dans le schéma 10.

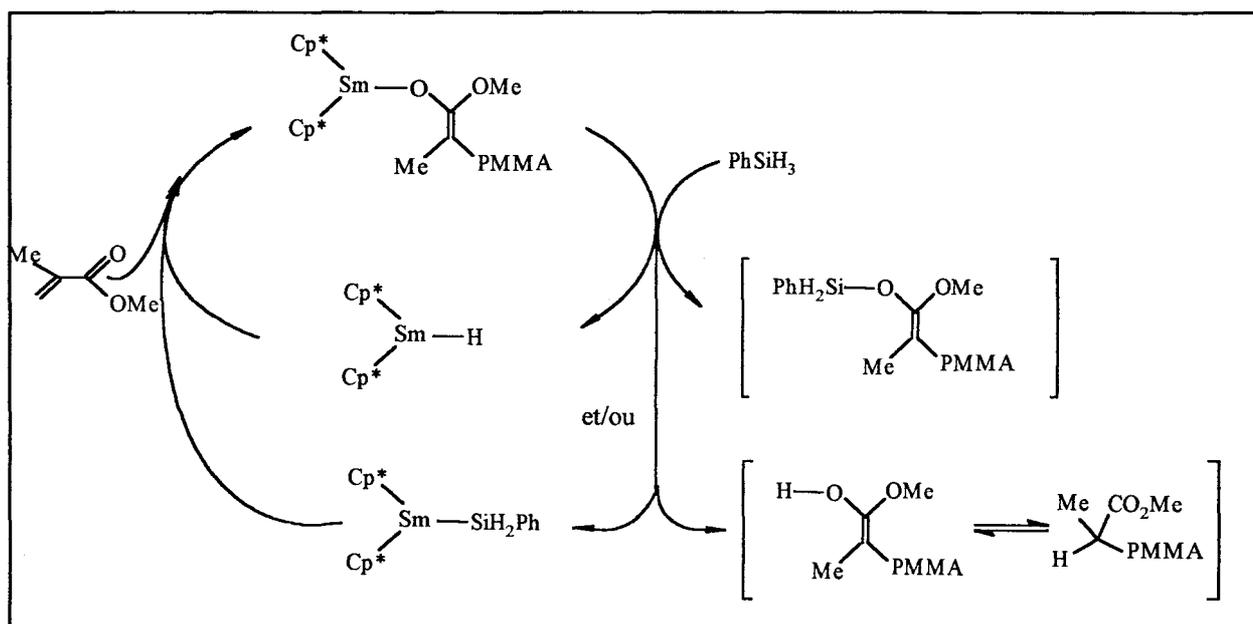


Schéma 10 : Proposition de mécanisme de transfert de chaîne en polymérisation du MAM en présence de silane

II-2- Résultats et discussion

Marks²² ayant rapporté l'utilisation du phénylsilane PhSiH₃ en tant qu'agent de transfert de chaîne en polymérisation de l'éthylène, nous avons décidé d'envisager nos réactions avec ce même réactif.

Une première procédure adoptée a été de faire réagir PhSiH₃ sur l'espèce catalytique "Sm-Bu" durant ¾ d'heure avant d'ajouter le MAM. Le tableau VII résume les résultats obtenus.

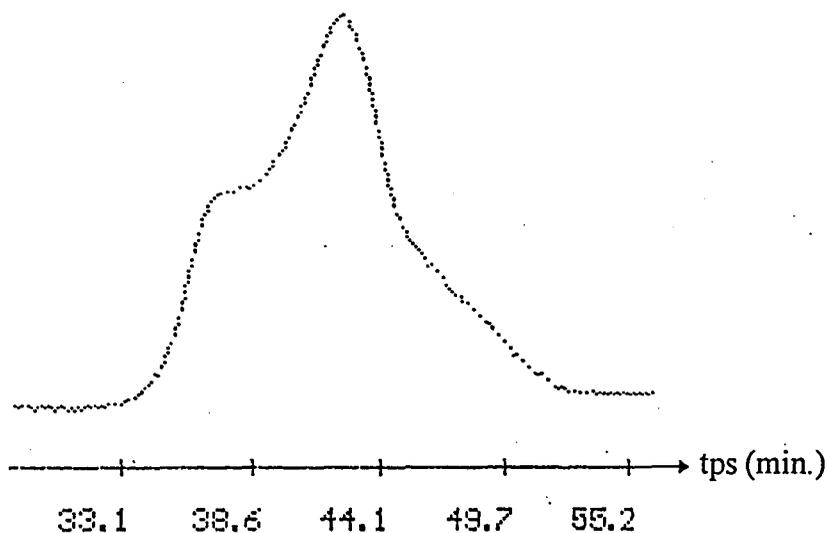
²² P.F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10747, (1995)

Tableau VII: Effet de l'addition de PhSiH_3 en présence de "Sm-Bu"

Tests	PhSiH ₃ /Sm	Tacticité %			Mn	Mn	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm	théo (10 ⁻³)	obs (10 ⁻³)		
6	0	80	16	4	50 ^a	67	2	100
7	8	56	15	29	1,7 ^b	38	13	27
8	80	40	24	36	0,081 ^b	25	15	13

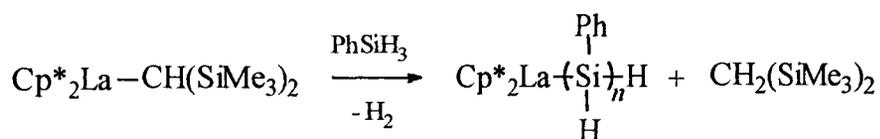
Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmole) par *n*-BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20ml Toluène, PhSiH_3 + "Sm-Bu" $\frac{3}{4}$ h à 20°C - Polymérisation solvant Toluène (100ml), MAM = 50 mmoles, ^a Mn théo = $n \text{ MAM} / n \text{ Sm} * \text{PM (MAM)} * \% \text{ conv.}$, ^b Mn théo = $n \text{ MAM} / n \text{ PhSiH}_3 * \text{PM (MAM)} * \% \text{ conv.}$, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h

Nous pouvons noter que lorsque le rapport PhSiH_3/Sm augmente, la conversion décroît ainsi que la syndiotacticité. Une réaction parasite inhibe donc la polymérisation du MAM. Les profils multimodaux des analyses GPC attestent de la présence de plusieurs espèces catalytiques. En effet, lorsque le rapport PhSiH_3/Sm est égal à 8, nous observons une bimodalité et lorsque ce rapport est dix fois plus important, une trimodalité apparaît.

Schéma 11 : Profil GPC du PMMA synthétisé en présence de PhSiH_3 - test 7

Discussion

Il est important de souligner qu'au cours de la réaction du silane sur l'alkyl-samarium, un violent dégagement gazeux a eu lieu. Ceci a été signalé par Marks¹³ qui a décrit un exemple de réaction entre $\text{Cp}^*_2\text{La-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,04mmole) et PhSiH_3 (9,2 mmoles) à 25°C. Après une courte période d'induction (1 min), un violent dégagement gazeux de H_2 a été observé. Celui-ci cesse au bout de 12 heures et un polysilane est récupéré.



Par conséquent, le dégagement gazeux que nous avons observé pourrait issu d'une réaction similaire, il se pourrait que nous ayons favorisé la polymérisation du silane.

La modification de la tacticité est difficilement interprétable. En effet, une récente étude sur le contrôle stéréochimique du PMMA par des organolanthanides chiraux, a conduit Marks²³ à affirmer que le mécanisme engendrant une stéréorégularité ne dépendait pas du groupement alkyle présent sur le métal. Dans notre cas, quand bien même aurions nous formé $\text{Cp}^*_2\text{Sm}-(\text{SiHPh})_n\text{-H}$, cette nouvelle liaison ne justifie pas la baisse de syndiotacticité. Par contre, lors de l'étude de l'influence du rapport $n\text{-BuLi} / \text{Sm}$ dans le chapitre II (partie C - C-I-2-1-), nous avons mis en évidence la présence d'une réaction parallèle probablement initiée par le $n\text{-BuLi}$ en excès. Celle-ci se caractérise par un épaulement vers les hautes masses sur le profil GPC du polymère isolé en début de polymérisation. De fait, l'épaulement apparaissant sur le profil GPC de l'essai 7, pourrait être dû à la polymérisation anionique initiée par le $n\text{-BuLi}$, ce qui aurait pour conséquence de diminuer le caractère syndiotactique du PMMA synthétisé.

Une autre hypothèse serait l'existence d'une réaction secondaire de métallation entre le $n\text{-BuLi}$ en excès et le silane, qui conduirait à l'anion silylé $\text{PhSiH}_2\text{-Li}^+$. La présence de ce nouvel anion dans le milieu pourrait - elle induire une polymérisation anionique du MAM comme un lithien classique?

Nous pouvons émettre une supposition quant à l'observation d'un faible taux de conversion. Elle pourrait être étroitement liée à la trop longue chaîne de polysilane coordonnée au métal. De ce fait, les centres actifs se retrouvent encapsulés par la chaîne polymère et l'accès de la sphère de coordination au monomère est réduit.

En tout état de cause, ces résultats semblent indiquer qu'aucun transfert de chaînes ne se produit.

Suite à cette première étude, nous avons tenté deux nouveaux essais en veillant à ce que le temps de réaction entre le silane et notre complexe alkylé soit dans un premier temps

²³ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)

quasi inexistant, et dans un second temps de quelques minutes (5 min.) jusqu'à l'observation du dégagement gazeux.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Influence du temps de réaction entre le silane et "Sm-Bu"

Tests	Temps	PhSiH ₃ /Sm	Tacticité %			Mn	Mn	PDi	Conversion %
			rr	mr	mm	théo (10 ⁻³)	obs (10 ⁻³)		
9	0	0	80	16	4	50 ^b	67	2	100
10	a	8 ^a	73	17	10	6,2 ^c	75	3,2	100
11	a'	8 ^{a'}	67	20	13	6,2 ^c	110	4,5	100

Conditions : Alkylation Cp^{*}₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1mmole) par n-BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20ml Toluène, ^a PhSiH₃ additionné rapidement à "Sm-Bu" et polymérisation, ^{a'} PhSiH₃ additionné à "Sm-Bu" attente du dégagement gazeux et polymérisation - Polymérisation solvant Toluène (100ml), MAM = 50 mmoles, ^b Mn théo = n MAM / n Sm * PM (MAM) - ^c si 100% transfert et 100% conversion : Mn théo = n MAM / n PhSiH₃ * PM (MAM), T° = 0°C, tps de réaction 2h

Contrairement à la première série d'essais, nous constatons que dans ce cas, les réactions de polymérisation sont quantitatives. Par contre la modification de la tacticité et l'augmentation de l'indice de polymolécularité laissent supposer qu'il y a existence d'une réaction entre le silane et le centre catalytique et/ou le monomère. Par ailleurs, l'analyse GPC de l'essai 11 atteste d'un épaulement sur les hautes masses.

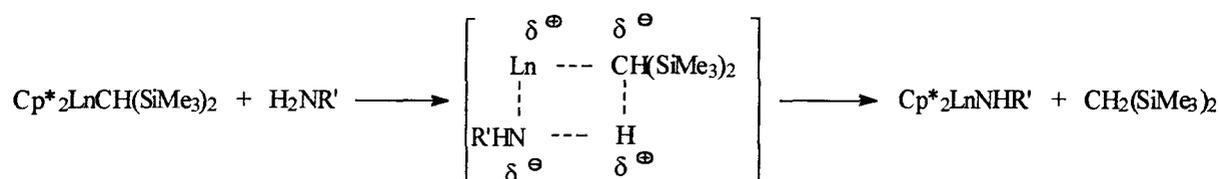
Discussion

Tout en ayant pris soin de ne pas favoriser une polymérisation du silane, aucun transfert n'a pu être mis en évidence car il n'y a pas eu de diminution du Mn. Il semble que lorsque la polymérisation du MAM est initiée, c'est à dire dès que la liaison samarium-énolate est formée, le silane ne soit pas assez oxophile pour permettre le transfert.

N.B. : Un autre silane le Ph₂SiH₂ a aussi été envisagé pour ce type de réaction (en évitant tout dégagement gazeux), les résultats obtenus sont identiques aux précédents. Aucun transfert n'a eu lieu.

Suite à ces résultats, nous avons envisagé l'utilisation d'un autre dérivé silylé en tant qu'agent de transfert: une amine silylée, la triméthylsilyl-diméthyl-amine Me₂N-SiMe₃. En présence de ce réactif, la rupture de la liaison Sm-énolate, si elle a lieu, doit se solder par la formation d'une liaison Ln-Si ou Ln-N.

Nous rappellerons que la réaction des amines $R'NH_2$ sur les complexes lanthanocéniques Cp^*_2Ln-R ($R = H, CH(SiMe_3)_2$; $Ln = La, Sm, Nd, Y$) conduit à des complexes du type complexe amido-lanthanide $Cp^*_2Ln-NHR'$ ²⁴. Le mécanisme réactionnel implique la formation d'un état de transition à quatre centres par transfert rapide et quantitatif du proton provenant du substrat $R'NH_2$ vers le groupement alkyle R.



Si nous nous référons à ce mécanisme, l'addition de $Me_2N-SiMe_3$ sur " Cp^*_2Sm-Bu " peut éventuellement conduire à deux espèces catalytiques différentes, $Cp^*_2Ln-NMe_2$ ou $Cp^*_2Sm-SiMe_3$. Nous avons supposé que les réactivités des liaisons Ln-Si et Ln-C étaient sûrement très proches. Cette analogie ne peut pas être appliquée à la liaison Ln-N. En effet, une étude menée par Marks²⁵ sur le stéréocontrôle de la polymérisation du MAM par des complexes lanthanocéniques présentant une liaison $Ln-N(SiMe_3)_2$, l'a conduit à rapporter l'obtention non quantitative d'un PMMA possédant un indice de polymolécularité très élevé.

Tableau IX : Caractérisation de PMMA issus de la réactivité de la liaison Ln-N

Catalyseur	T°C	Tps (h)	Rdt %	Mn (10^{-3})	PDi
<i>R</i> (-)-néomenthylLaN(TMS) ₂	25	10	29	38	4,1
<i>R</i> (-)-néomenthylLaN(TMS) ₂	0	160	36	50	7,9
<i>R</i> (-)-néomenthylLaN(TMS) ₂	-20	160	77	77	7,5
<i>R</i> (-)-néomenthylLaN(TMS) ₂	-35	160	100	134	6,7
(<i>S</i>)menthylLuN(TMS) ₂	25	10	59	294	1,8
(<i>R</i>)menthylLuN(TMS) ₂	25	20	24	521	3,2

TMS = $CH(SiMe_3)_2$; [Cata.] = 1,2 mM; MMA Cata. , mol/mol = 500; 75 ml Toluène

D'après ce tableau, même si les taux de conversion sont relativement faibles, si la liaison Ln-N est formée après addition de l'agent de transfert $Me_3Si-NMe_2$, la polymérisation du MAM est toutefois possible.

²⁴ M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 275, (1992)

²⁵ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)

Les deux essais envisagés ont été réalisés selon un mode opératoire classique, en injectant l'amine silylée $\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$ en début de polymérisation.

Tableau X : Influence de l'addition d'une amine silylée

Tests	$\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$ /Sm	Tacticité %			Mn	Mn	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm	théo (10^{-3})	obs (10^{-3})		
12	0	80	16	4	50 ^a	67	2	100
13	1,8	80	13	7	28 ^b	68	2,5	100
14	3,5	80	15	5	14 ^b	108	2,8	100

*Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmol) par $n\text{-BuLi}$ (2 éq.) 1h à 20°C dans 20ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100ml), addition de $\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$ au bout de 1 min- MAM = 50 mmoles, ^a Mn théo = $n \text{ MAM} / n \text{ Sm} * \text{PM (MAM)}$, ^b si 100% transfert et 100% conversion Mn théo = $n \text{ MAM} / n \text{ Me}_3\text{Si-NMe}_2 * \text{PM (MAM)}$ - $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h*

D'après ces résultats, il apparaît que l'addition de l'amine silylée n'affecte ni la conversion, ni la tacticité des PMMA isolés. De plus, l'analyse des profils GPC ne démontre aucune diminution du $\overline{\text{Mn}}$ caractérisant un transfert de chaînes. Au contraire, lorsque un excès d'amine est présent, le $\overline{\text{Mn}}$ augmente considérablement. Il se pourrait qu'il y ait un phénomène réduisant l'accès du monomère aux centres actifs, ceci semble être justifié par l'augmentation de l'indice de polymolécularité.

La liaison N-Si n'étant pas assez réactive pour cliver la liaison Sm-énolate, nous avons donc orienté la suite de nos travaux vers l'utilisation d'éther d'énol silylé de structure $\text{MeO}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CMe}_2$ (MTDA). N'oublions pas que l'objectif est de régénérer dans le milieu une espèce catalytique active à base de samarium, capable de réinitier la polymérisation du MAM. L'addition du MTDA pourrait se manifester par la formation d'une nouvelle liaison Sm-Si ou Sm-énolate, toutes deux favorables à la propagation de chaîne.

III- ETUDE DE TRANSFERT DE CHAÎNE EN PRESENCE D'ETHER D'ENOL SILEYLE

III-1- Rappel bibliographique

La polymérisation par transfert de groupe (GTP) permet un contrôle de la polymérisation comparable à celui de la polymérisation anionique classique. Toutefois, une différence notable est à souligner dans la mise en oeuvre d'un tel procédé. En effet, si la polymérisation vivante anionique pour les (méth)acrylates est menée dans un domaine de température relativement bas (-78°C), la GTP permet l'obtention d'un polymère vivant à température ambiante en offrant de nouvelles dimensions dans la construction des chaînes du polymère.

L'amorceur comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique (chapitre I) est un acétal silylé du diméthylcétène ($\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{OSiMe}_3$ ou MTDA). Pour que la polymérisation et le transfert aient lieu, il faut impérativement activer le MTDA par un catalyseur nucléophile. Après activation du MTDA l'amorçage se déroule selon un mécanisme concerté d'addition par transfert du groupe acétal silylé du MTDA vers le MAM²⁶. La propagation se produit de la même manière, la double liaison du cétène acétal constitue le centre actif responsable de la propagation.

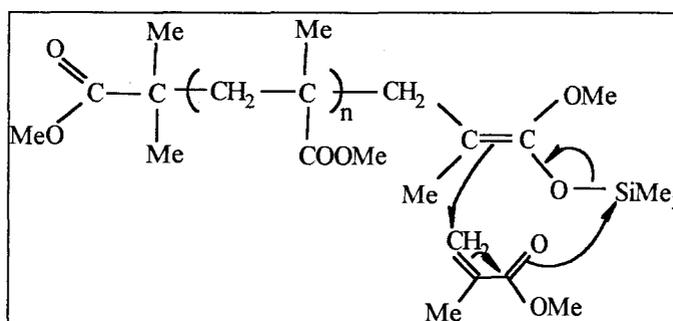


Schéma 11 : Mécanisme de propagation en polymérisation du MAM par groupe de transfert

Tout en respectant ce mécanisme, nous avons pensé que l'emploi d'un tel agent de transfert en présence de notre système catalytique semblait justifié. Un éventuel transfert devrait générer une nouvelle espèce énolate de samarium (présentant les caractéristiques structurales concevables pour amorcer une nouvelle chaîne), ainsi qu'un PMMA fonctionnalisé par le groupement silylé. Le mécanisme envisagé est décrit dans le schéma 12.

²⁶ G. Odian, *Principles of Polymerization* - 3rd Ed., "A Wiley Interscience Publication", 407, (1991)

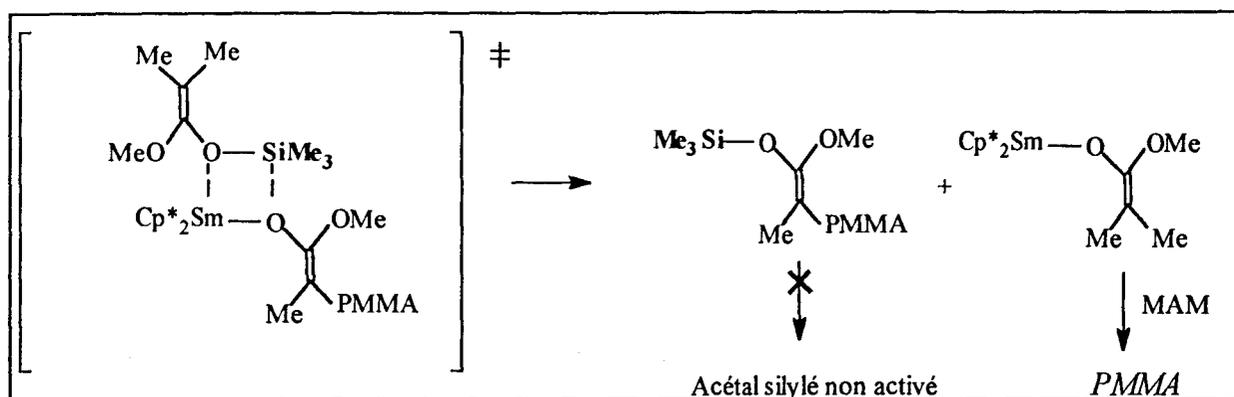


Schéma 12 : Eventuel transfert de chaînes en polymérisation du MAM en présence de MTDA

III-2- Résultats et discussion

N.B. : Certains essais qui vont être décrits ont été effectués à température ambiante car la polymérisation par transfert de groupe est particulièrement active à cette température.

Dans la partie bibliographique (Chapitre I), nous avons mentionné que dans le but de démontrer le mécanisme d'initiation de la polymérisation du MAM en présence de lanthanocènes, Yasuda *et al.*²⁷ ont utilisé le complexe $[(C_5H_4SiMe_3)_2YOCH=CH_2]_2$. Celui-ci leur a permis d'obtenir quantitativement un PMMA syndiotactique. Ainsi, ils en ont conclu que la polymérisation se faisait via la formation d'une liaison samarium-énolate.

Par conséquent, l'un de nos premiers essais a consisté à faire réagir le MTDA sur le précurseur chloré $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2$. Dans ce cas, l'acétal silylé pourrait générer directement un énolate de samarium (Schéma 13).

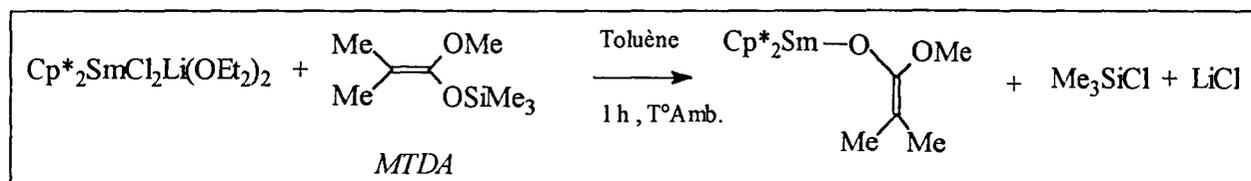


Schéma 13 : Possibilité de formation d'un énolate de samarium

Le test de polymérisation, effectué à température ambiante durant 2 heures, n'a pas permis d'isoler de PMMA. Nous pouvons en déduire que la liaison Sm-Cl du précurseur chloré ne peut s'échanger avec la liaison Si-énolate dans ces conditions expérimentales.

²⁷ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)

La suite des travaux a consisté à faire réagir le MTDA sur le précurseur catalytique $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ alkylé par un lithien. Cette nouvelle série d'essais a été effectuée en présence de l'alkylant MeLi, à 0°C puis à température ambiante. Nous avons souligné au cours du chapitre II que la polymérisation du MAM initiée par le système $(\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + 2 \text{MeLi})$ engendrait un PMMA dont les caractéristiques étaient identiques à celles d'un PMMA synthétisé par le système $(\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + 2 \text{n-BuLi})$.

Tableau XI: Polymérisation du MAM en présence de MTDA

Tests	T°C	MTDA /Sm	Tacticité %			Mn	Mn	PDi	Conversion %
			rr	mr	mm	théo (10^{-3})	obs (10^{-3})		
15	0	0	80	12	8	50 ^a	67	2	100
16	0	14,7	70	20	10	3,4 ^b	78	2,96	100
17	0	49	70	19	11	1 ^b	102	3	100
18	20	0	73	21	6	50 ^a	70	2,9	100
19	20	14,7	65	23	12	3,4 ^b	86	3,2	100

Conditions Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1mmole) par MeLi (2 éq.) 1 h à 20°C dans 20 ml Toluène - *Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, ^a Mn théo = n MAM / n Sm * PM (MAM), ^b Mn théo = n MAM / n MTDA * PM (MAM), tps de réaction 2h*

On remarquera tout d'abord l'influence de la température sur la stéréorégularité du PMMA obtenu. Tout comme le mentionne la littérature, plus la température de polymérisation décroît meilleure est la syndiotacticité. La conversion quant à elle reste inchangée.

Les profils GPC sont tous unimodaux, ce qui nous autorise à penser qu'il n'y a qu'une seule espèce active présente. L'analyse des valeurs Mn nous démontre qu'aucune diminution de ces dernières n'est notable, même en présence d'un large excès de MTDA.

Il ressort de cette étude que la liaison Si-énolate n'est pas réactive à l'égard de la liaison Sm-énolate. Nous l'avons par conséquent activée avec le fluorure d'ammonium NBu_4F défini comme un catalyseur de GTP. Un test représentatif d'une polymérisation par transfert de groupe a d'abord été effectué, selon le protocole expérimental décrit dans la littérature²⁸. Ensuite, nous avons fait réagir notre complexe catalytique alkylé " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " sur le MTDA activé par le fluorure avant d'initier la polymérisation. Ces deux essais ont été réalisés à température ambiante.

²⁸ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, 20, 1473. (1987)

Tableau XII : Polymérisation du MAM en présence de MTDA activé par NBu_4F

Tests	Sm <i>mmole</i>	MTDA <i>mmole</i>	NBu_4F <i>mmole</i>	MAM <i>mmoles</i>	Solvant	Mn <i>théo</i> (10^{-3})	Mn <i>calc</i> (10^{-3})	PDi	Conv. %
20 ^a	0	0,27	$0,21 \cdot 10^{-3}$	75	30 ml THF	27,7	26	1,4	100
21 ^b	0,1	0,27	$0,21 \cdot 10^{-3}$	50	100 ml Tol. + 30 ml THF	4,4	6,3	2,5	24

Conditions : ^a Réaction de NBu_4F + MTDA dans 30 ml Toluène puis polymérisation du MAM à température ambiante - ^b Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmole) par 2 éq. de BuLi 1 h à 20°C dans 20 ml Toluène et addition d'une solution de 30 ml de THF contenant (NBu_4F + MTDA) - Polymérisation solvant 100 ml Toluène, Mn théo = n MAM / n MTDA * PM(MAM) * % conv., tps de réaction = 2h

L'essai 20 est tout à fait en accord avec la littérature, un PMMA a été obtenu quantitativement. De plus, le Mn observé (directement dépendant de la quantité de MTDA introduite) est proche du Mn théorique, il y a bien eu transfert de chaînes. Les tacticités du PMMA isolé sont 58 %rr, 32 %mr, 10 %mm.

Par contre, nous constatons que l'addition sur le système catalytique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " de MTDA activé par le fluorure d'ammonium, s'accompagne d'une réaction parasite puisque la conversion n'atteint que 24%. Les tacticités du PMMA isolé sont 65 %rr, 31 %mr, 4 %mm. L'analyse GPC de cet essai révèle un Mn observé voisin du théorique et un indice de polymolécularité relativement large. Nous ne pouvons cependant affirmer qu'il y a eu un transfert de chaîne puisque la syndiotacticité n'a pas été conservée et la conversion n'est pas totale.

L'activation du MTDA n'a pas favorisé un quelconque transfert. La décroissance du taux de conversion pourrait être due à la présence du THF connu pour être un bon complexant du catalyseur (essai 27 - Tableau XV). Une autre possibilité expliquant la désactivation du système, serait la présence d'une réaction secondaire entre les divers réactifs mis en jeu notamment le fluorure d'ammonium. Cette hypothèse est toutefois peu probable compte tenu de la quantité de fluorure mise en oeuvre (0,2% par rapport au samarium).

La rupture de la liaison samarium-énolate par l'agent de transfert MTDA n'a pas été constatée. Nous n'avons pas réussi à former une nouvelle liaison samarium-énolate capable de réinitier la polymérisation.

En gardant toujours pour objectif de réaliser un transfert de chaînes, nous avons examiné l'addition de composés carbonylés énolisables. Le mécanisme de transfert devrait se traduire par la rupture de la liaison Sm-énolate (issue de la polymérisation du MAM) par échange avec la forme énolique de ces agents de transfert potentiels. Ainsi, cette nouvelle espèce catalytique réinitierait la polymérisation du MAM.

IV- ETUDE DE TRANSFERT DE CHAÎNE EN PRESENCE DE CETONES ENOLISABLES

Les cétones énolisables, selon l'encombrement stérique des groupements qu'elles portent ou bien selon l'encombrement du groupe alkyle présent sur le catalyseur lanthanocénique, peuvent donner lieu à deux réactions différentes. De fait, il sera possible d'obtenir soit l'alcoolate de lanthanide, soit l'énolate de lanthanide. Dans le dernier cas, il est intéressant d'envisager un transfert de chaînes en présence d'une cétone énolisable pouvant générer après réaction un énolate de samarium apte à réinitier la réaction de polymérisation.

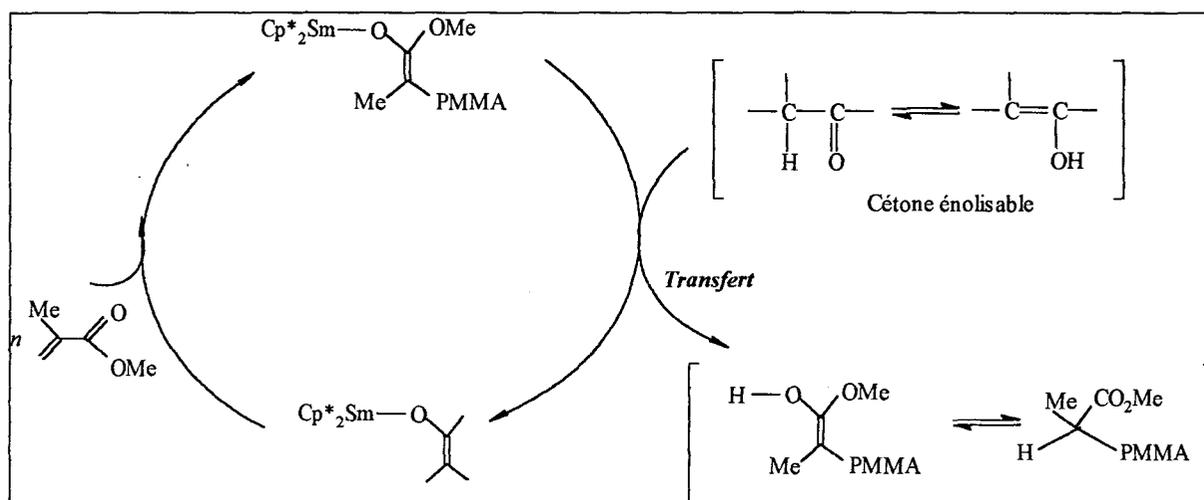


Schéma 14 : Proposition de mécanisme général de transfert en présence d'une cétone énolisable

Avant que de détailler les résultats obtenus, nous allons développer quelques rappels bibliographiques afin de comprendre le mode de réactions des cétones énolisables avec les alkyllanthanides.

IV-1- Rappels bibliographiques

IV-1-1- Formation des alcoolates de lanthanides

Imamoto *et al.*²⁹ ont mentionné que les organocériums préparés à partir de CeX_3 et d'alkyllithium, réagissaient avec une variété de composés carbonylés pour donner le produit

²⁹ ^a T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1042, (1982) ^b T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *Tet. Let.*, 24, N°47, 5233, (1983)

d'addition 1,2 avec de bons rendements. Par exemple, avec les cétones, l'alcool tertiaire correspondant est obtenu quantitativement.

Lors d'une récente étude, Teuben³⁰ a examiné la réactivité des lanthanocènes $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) envers les cétones telles que l'acétone, la 3-pentanone et la di-tert-butyl cétone. La réactivité de ces complexes est assez versatile puisque étroitement liée à l'encombrement stérique du ligand alkyle porté par le métal, et aux groupements présents sur la cétone. En effet, en mettant en présence le complexe $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) et la di-tert-butyl cétone, aucune réaction n'a été observée en raison des répulsions stériques existant entre le ligand fortement encombré et le groupement di-tert-butyle. Par contre, lorsqu'un excès de di-tert-butyl cétone est additionné à l'hydruure de lanthanocène (Cp^*_2LaH)₂, une réaction très rapide se fait pour conduire à un nouvel adduit de lanthanide $\text{Cp}^*_2\text{La-OCH}(\text{tBu})_2\text{O}=\text{C}(\text{tBu})_2$ (*I*).

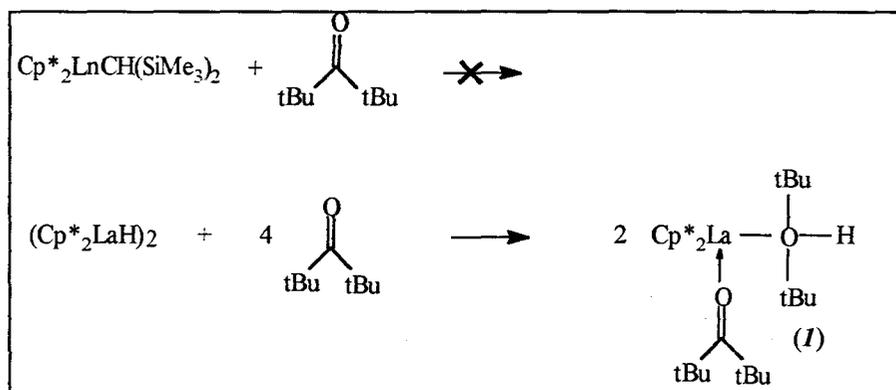


Schéma 15 : Influence de l'encombrement stérique provoqué par une cétone et le groupement alkyle ou hydruure du lanthanide

L'analyse RMN du composé (*I*) a permis d'affirmer qu'il y avait une insertion de la fonction carbonyle dans la liaison La-H. L'étude I.R. a mis en évidence la coordination de l'excès de cétone sur le centre métallique se comportant comme un acide de Lewis³¹.

Par la suite, la réduction des esters par les hydruures de lanthanide (Cp^*_2LnH)₂ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$) fut étudiée³². Par exemple, l'acétate d'éthyle est réduit en alcoolate correspondant.

³⁰ H.J. Heeres, M. Maters, J.H. Teuben, *Organometallics*, **11**, 350, (1992)

³¹ K.H. Den Haan, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **322**, 321, (1987)

³² B.J. Declman, F. Wierda, M. Meetsma, J.H. Teuben, *Applied Organometallic Chemistry*, **9**, 483, (1995)

IV-1-2- Formation des énolates de lanthanides

La réactivité de $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ est cependant très différente lorsque la réaction est menée en présence de cétones énolisables telles que l'acétone ou la 3-pentanone³⁰. Lorsque deux équivalents d'acétone réagissent sur $\text{Cp}^*_2\text{CeCH}(\text{SiMe}_3)_2$ un seul composé d'organocérium est formé avec libération quantitative de $\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)_2$.

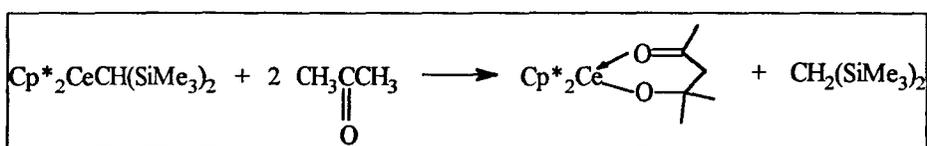


Schéma 20 : Condensation aldolique de l'acétone en présence d'alkyllanthanide

Les deux molécules d'acétone se sont couplées par réaction de condensation aldolique. Il est à noter que cet adduit peut être obtenu par réaction de la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone sur $\text{Cp}^*_2\text{CeCH}(\text{SiMe}_3)_2$.

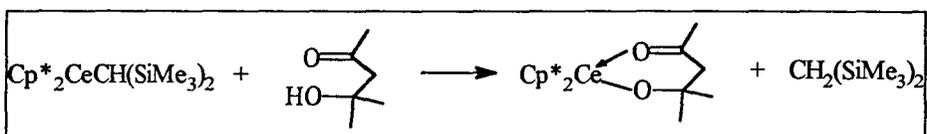


Schéma 21 : Synthèse directe

Le mécanisme proposé pour ce type de couplage s'effectue en deux étapes et se résume à un transfert d'hydrogène générant l'aldolate ou l'énolate de lanthanide. La première consiste en la formation de l'énolate de lanthanide $[\text{Cp}^*_2\text{Ln-OC}(\text{R})=\text{CH}(\text{R}')_n]$ (1) ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$). La seconde étape se caractérise par la coordination d'une seconde molécule d'acétone sur le centre métallique suivie d'un couplage C-C avec l'énolate (3) pour conduire à l'aldol.

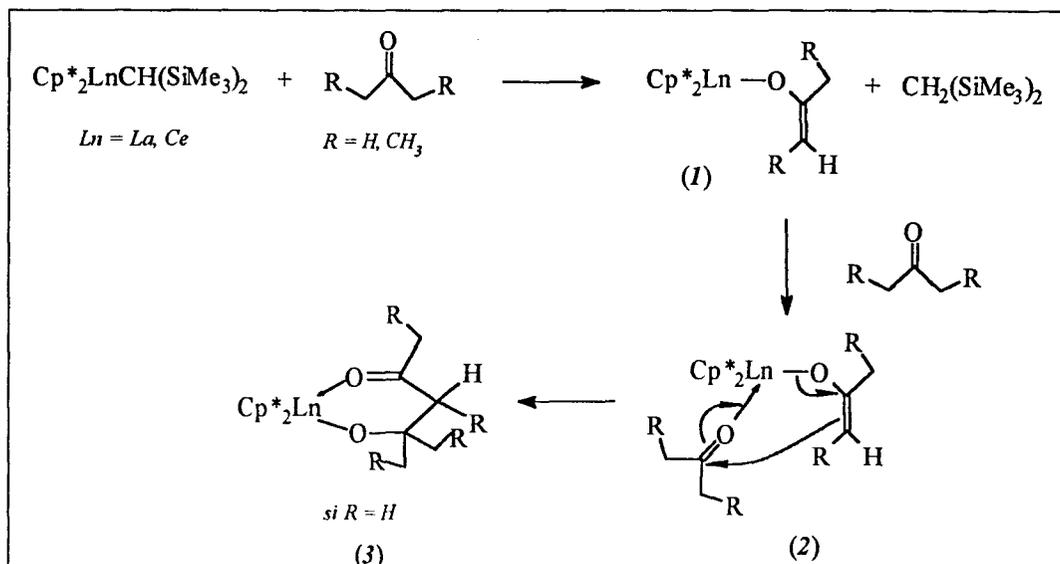


Schéma 22 : Mécanisme de condensation aldolique en présence d'alkyllanthanide

Par contre, la réactivité de la 3-pentanone est différente. L'étude RMN du produit final ne montre la présence que de l'énolate de lanthanide (*1*). La seconde molécule de pentanone est seulement coordonnée au centre métallique (*2*), il n'y a pas eu de réaction de couplage aldolique. En essayant de synthétiser le produit d'aldolisation attendu par réaction de la 4-méthyl-5-hydroxy-5-éthyl-3-heptanone sur $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$, au lieu de former l'aldolate correspondant (comme décrit en présence de la 4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone) une coupure de la liaison C-C s'est produite pour conduire au composé (*1*) figurant dans le schéma 23.

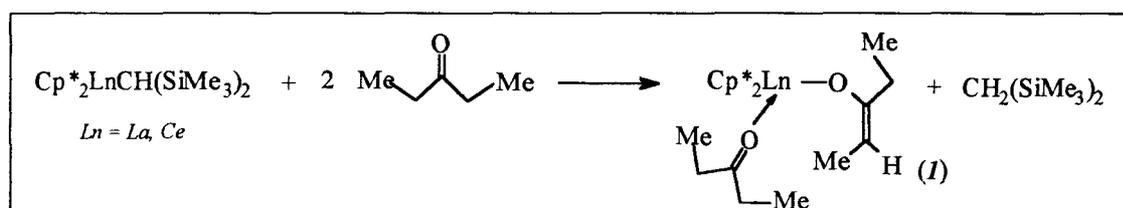


Schéma 23 : Réaction de la pentanone avec un alkyl lanthanide

L'équipe de Teuben³⁰ continua son étude de réduction des esters en utilisant un complexe à base d'yttrium, chélaté par un ligand stériquement plus encombré: $\text{Cp}^*_2\text{Y}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$. Sa réactivité envers l'acétate d'éthyle est différente de celle des hydrures de lanthanide. Ce complexe aryloxy se comporte cette fois-ci comme une base en arrachant un proton énolisable. Le mécanisme décrit dans ce cas est assimilable à la réaction de condensation aldolique mentionnée précédemment³² lorsque $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ et l'acétone sont mis en présence.

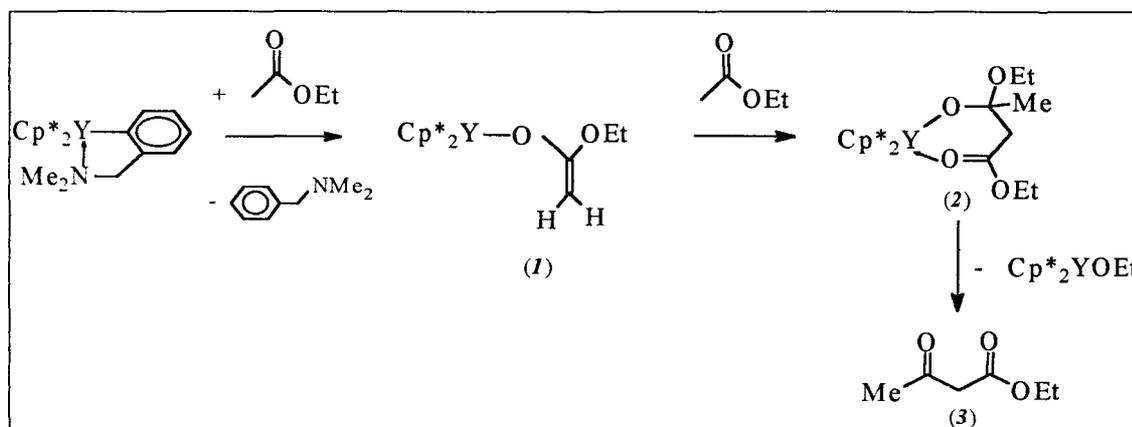
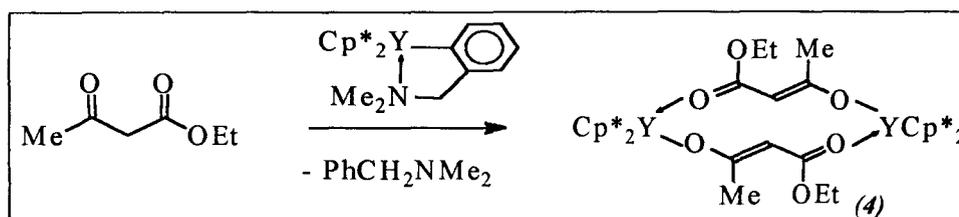


Schéma 24 : Mécanisme de réduction des esters par des alkyl lanthanides stériquement encombrés

La condensation du produit (*2*) conduit au β -cétoester (*3*) (schéma 24) qui s'énolise en (*4*) (schéma 25).

Schéma 25 : Réaction d'énolisation d'un β -cétoester

La réaction de $\text{Cp}^*_2\text{Y}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)$ sur un ester stériquement plus encombré (présentant un proton acide) le méthyl-2-propanoate d'éthyle (schéma 26), a permis d'isoler le composé $\text{Cp}^*_2\text{Y-OC(Ar)=CMe}_2$ ($\text{Me}_2\text{CHCOOEt}$) et non le premier intermédiaire réactionnel (I) comme décrit dans le schéma 24 à savoir l'énolate $\text{Cp}^*_2\text{Y-OC(OEt)=CMe}_2$. Le mécanisme proposé fait état d'une première insertion de la fonction carbonyle dans la liaison Y-aryle, suivie de l'élimination du groupe EtO^- et de la formation d'une cétone qui pourra ensuite être réduite.

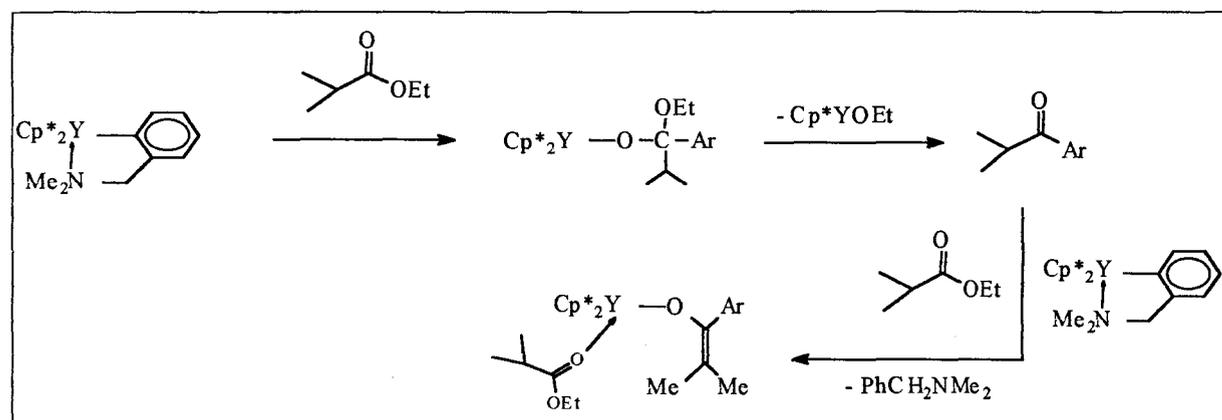


Schéma 26 : Réduction d'un ester stériquement encombré

En conclusion, la réactivité des composés carbonylés vis à vis des organolanthanides est fortement régie par des facteurs stériques.

Les esters, les cétones non énolisables et les aldéhydes réagissent par une insertion de la fonction carbonyle dans la liaison Ln-R en formant l'alcoolate de lanthanide correspondant. Par contre, les cétones énolisables et les esters peu encombrés conduisent à la formation de la liaison Ln - énolate par abstraction du proton acide et élimination de RH. Cette dernière observation nous a entraînés à évaluer l'intérêt des dérivés cétoniques énolisables en tant qu'agents de transfert.

IV-2- Résultats et discussion

IV-2-1- Essai de transfert de chaîne en présence d'une cétone

Ces premiers essais ont consisté à utiliser une cétone énolisable, la déoxybenzoïne PhCH_2COPh comme agent de transfert. L'addition de cet éventuel agent de transfert est effectuée dès l'initiation de la polymérisation.

Tableau XIII : Etude de l'addition de PhCH_2COPh

Tests	PhCH ₂ COPh / Sm	Tacticité %			Mn 10 ⁻³	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
22	0	80	16	4	67	2	100
23	1	76	16	8	94	2,05	96
24	10	73	16	11	78	3,6	90
25	60	71	15	14	24	7,9	78

*Conditions : Alkylation Cp*₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1mmole) par n-BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 50 000 si 100% de conv. et pas de transfert, addition de PhCH₂COPh au bout de 1 min. après injection de 50 mmoles de MAM, T° = 0°C, tps de réaction 2h*

L'exploitation de ces résultats montre que plus la quantité de cétone augmente, plus la conversion et la tacticité du polymère sont affectées. Par ailleurs, les analyses GPC montrent un élargissement assez important des profils, lorsque le rapport PhCH₂COPh / Sm augmente. Nous pouvons constater la présence d'une forte traînée sur les hautes masses.

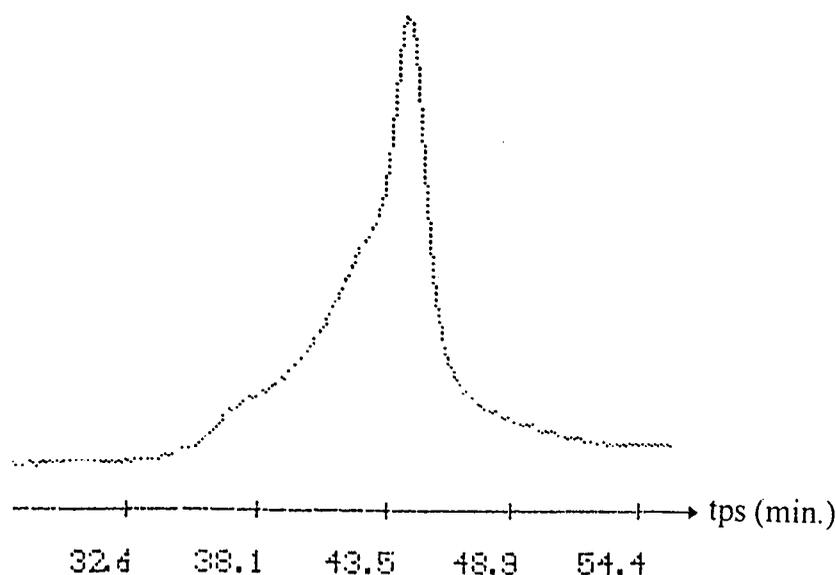


Schéma 27 : Profil GPC de l'essai 25

Discussion

Cette discussion a pour but de tenter d'éclaircir la diminution du taux de conversion.

L'analyse RMN ^1H (dans le toluène d^8) de la déoxybenzoïne montre qu'elle ne se présente pas sous sa forme énolique ($\text{PhCH}=\text{C}(\text{OH})\text{Ph}$). Ainsi, le mécanisme de transfert que nous supposons rencontrer ne pouvait se traduire que par l'abstraction du proton énolisable comme le présente le schéma 28.

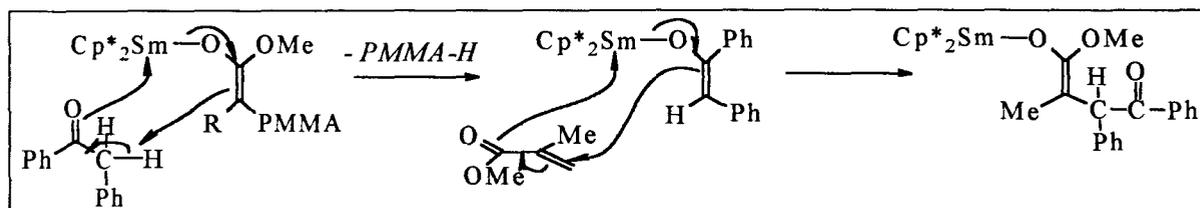


Schéma 28 : Hypothèse de mécanisme de transfert en présence d'une cétone énolisable

Les analyses GPC confirment que nous ne sommes pas en présence de ce phénomène de transfert puisque le M_n observé est supérieur au M_n théorique. Par contre, la diminution du rendement final montre la sensibilité du système à l'ajout de déoxybenzoïne. Si nous tenons compte de la bibliographie détaillée précédemment, nous pouvons considérer deux types de réactions parasites:

1) Condensation de la déoxybenzoïne et formation de l'alcoolate

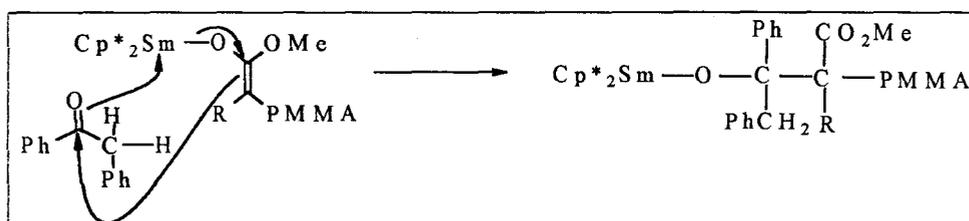


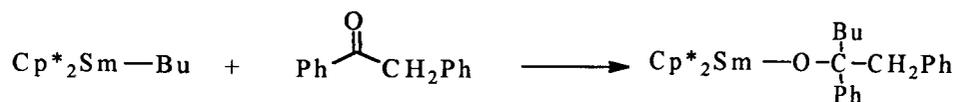
Schéma 29 : Formation d'un alcoolate de samarium

Si nous nous trouvons dans ce premier cas, nous sommes obligés de considérer que la vitesse d'insertion de la déoxybenzoïne est relativement lente comparée à celle de l'insertion du monomère. En effet, le rendement n'est que faiblement affecté pour des rapports $\text{PhCH}_2\text{COPh} / \text{Sm}$ inférieurs à 10. Dès que celui-ci est important, le taux de conversion diminue. De ce fait, nous pouvons supposer que nous sommes dans des conditions favorables à la formation de l'alcoolate. D'après la littérature³³, nous savons que les alcoolates de

³³ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)

lanthanides ne permettent pas d'initier la polymérisation du MAM. Par conséquent, ceci se traduirait dans notre cas par un arrêt de la polymérisation.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons additionné en quantité stoechiométrique la déoxybenzoïne directement sur le précurseur catalytique alkylé $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ avant d'initier la polymérisation.



Le résultat de cette réaction est décrit dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Polymérisation du MAM par la solution " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " + PhCH_2COPh

Test	MAM / Sm	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
26	200	80	16	4	61	2,3	100

*Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène, addition PhCH_2COPh (0,1 mmole) et réaction durant 1 h à 20°C - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), Mn théo = 20 000, T° = 0°C, tps de réaction 2h*

A notre grande surprise la polymérisation a eu lieu. Bien que le $\overline{\text{Mn}}$ soit extrêmement élevé, la syndiotacticité a été conservée. Nous pouvons en déduire qu'il n'y a pas eu formation de l'alcoolate.

Toutefois, il semblerait que la liaison " Sm-Bu " ait un comportement différent de la liaison Sm-énolate lorsqu'elle est mise en présence de PhCH_2COPh . Effectivement, au cours de la réaction nous avons noté une évolution de coloration de la solution, passant de l'orange au rouge dès l'addition de la cétone, puis au jaune après 1 heure de réaction (schéma 30). La coloration rouge pourrait être attribuée à la complexation de la cétone (1) (coloration observée lors des tests évoqués dans le tableau XIII). La coloration jaune est généralement caractéristique de la présence d'une liaison Ln-O. A ce stade, il est impossible de concevoir une liaison samarium-alcoolate puisque 100 % de polymère ont été obtenus, par contre une liaison samarium-énolate peut être envisagée comme mentionnée dans la littérature³⁴. Ainsi, la formation de cette nouvelle liaison (2) pourrait permettre l'initiation de la polymérisation. Cependant, la diminution de la tacticité dès que la concentration en déoxybenzoïne augmente (tableau XIII), ne trouve aucune explication en considérant cette réaction.

³⁴ H.J. Heeres, M. Maters, J.H. Teuben, *Organometallics*, **11**, 350, (1992)

Tableau XV: Influence du THF en polymérisation du MAM

Test	MAM / Sm	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
27	200	65	26	9	14	2,5	43

*Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant THF (100 ml), Mn théo = 20 000, $T^{\circ} = 0^{\circ}C$, tps de réaction 2h*

Ce résultat semble confirmer que les diminutions de réactivité et de tacticité en présence d'un excès de déoxybenzoïne, peuvent être imputées à un phénomène de solvation de l'organosamarium.

Le schéma ci-après représente le profil GPC du polymère isolé.

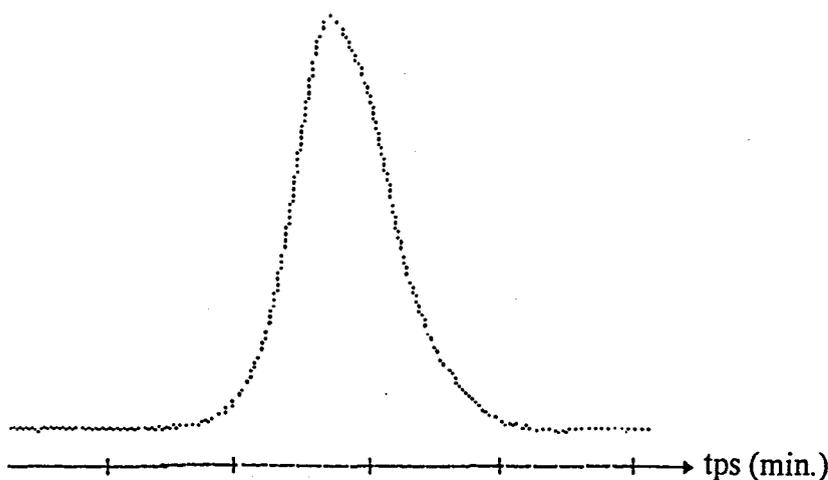


Schéma 32 : Profil GPC de l'essai 27

Nous ne pouvons conclure de manière définitive en faveur d'une des deux hypothèses émises, bien que la présence d'une complexation du centre métallique par la déoxybenzoïne semble la plus probable.

Le point essentiel qui émerge de cette étude est que l'utilisation d'une cétone énolisable telle que la déoxybenzoïne en tant qu'agent de transfert dans ces conditions expérimentales, n'est pas appropriée. Nous avons donc examiné la réactivité de dérivés présentant un fort pourcentage de forme énolique.

IV-2-2- Essai de transfert de chaîne en présence de composés à méthylène actif

Au cours de ces essais, trois réactifs ont été utilisés, une β -dicétone (acétyl acétone), un β -cétoester (acétoacétate de méthyle) et un ester malonique (malonate de diméthyle). Le pourcentage de la forme énolique dans le toluène est résumé dans le tableau ci-dessous :

Composé	% Enol
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	77
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$	8
$\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_3$	$8 \cdot 10^{-3}$

Nous avons donc additionné ces éventuels agents de transfert en début de polymérisation, tout comme nous l'avons fait en utilisant la déoxybenzoïne. Les résultats sont représentés dans le tableau XVI.

Tableau XVI : Influence de l'addition de composés à méthylène actif

Tests	Dérivé Dicétonique / Sm	Tacticité %			Mn théo 10^{-3}	Mn obs 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm				
Acétylacétone								
28	1	63	18	19	23	26	2,4	46
29	3	68	13	19	29	30	2,6	58
Acétoacétate de Méthyle								
30	1	69	14	17	26	37	2,9	52
Malonate de Diméthyle								
31	1	77	15	8	30	62	2,2	60

Conditions : Alkylation $\text{Cp}^ \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmole) par $n\text{-BuLi}$ (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant 100 ml Toluène, addition du dérivé dicétonique au bout de 1 min. après injection de 50 mmoles de MAM, Mn théo = n MAM / n Sm * PM (MAM) * % con., $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h*

On remarquera que l'addition du dérivé à méthylène actif quel qu'il soit inhibe la réaction de polymérisation puisque la réaction n'est pas parachevée. Le $\overline{\text{Mn}}$ observé des trois premiers essais est relativement proche du $\overline{\text{Mn}}$ théorique. Par contre, le dernier essai révèle un Mn anormalement supérieur au Mn théorique. Dans tous les cas, l'indice de polymolécularité est assez large car il y a une forte traînée du polymère sur les hautes masses. De plus, nous notons que la syndiotacticité des PMMA isolés a légèrement diminué: de 80 % de syndiotactique dans le cas d'une polymérisation classique, nous passons par exemple à une syndiotacticité de 63 % en présence d'acétylacétone.

Discussion

Le mécanisme de transfert auquel nous nous attendons en rajoutant l'acétylacétone ou l'acétoacétate de méthyle, peut se définir par la formation d'une espèce monomère (1) éventuellement en équilibre avec l'espèce dimère (2) (Schéma 33).

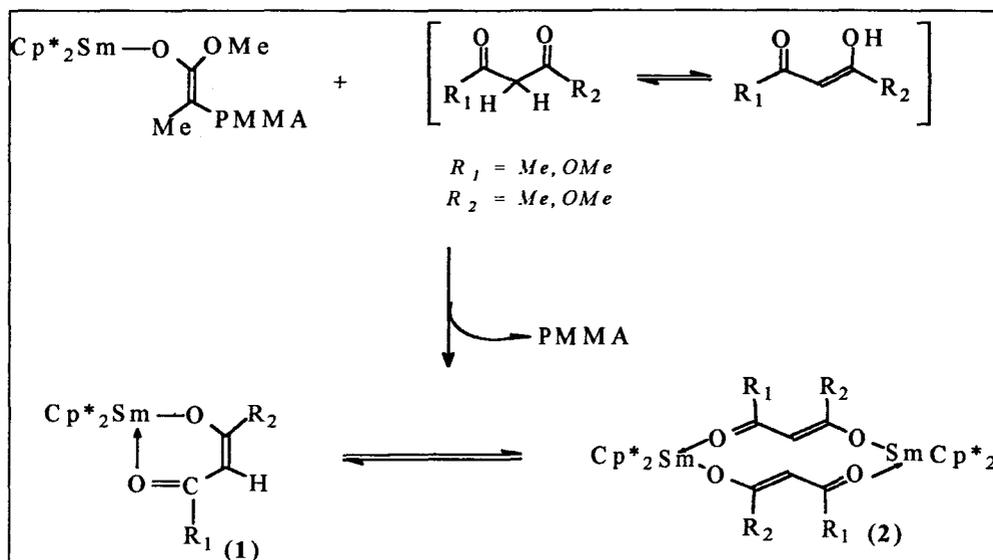


Schéma 33 : Possibilité de mécanisme de transfert en présence de dérivés dicétoniques énolisables

Quelle que soit la structure envisagée, nous sommes en présence d'un énolate de lanthanide particulier, susceptible de réinitier la polymérisation. L'arrêt de la réaction nous laisse supposer que si les composés chélatés (1) ou (2) sont effectivement formés, ils sont fortement stabilisés et ne permettent plus au monomère de réagir. Plus précisément, nous pouvons remarquer que la forme énolate chélatée (1) obtenue à partir de l'acétylacétone, n'est rien d'autre qu'un acétylacétonate de lanthanide. La stabilité de ce dernier est suffisamment connue pour pouvoir concevoir qu'initier une polymérisation sur ce type de réactif est illusoire. Par contre les formes "ouvertes" dans les dimères de type (2) pourraient probablement mieux se prêter à une réaction avec le MAM.

Une autre hypothèse serait de considérer que les dérivés dicétoniques génèrent plutôt une liaison Sm-alcoolate et non une liaison Sm-énolate. Ainsi, l'insertion d'une fonction carbonyle du dérivé dicétonique dans la liaison Sm-énolate devrait conduire à l'alcoolate de lanthanide (schéma 34), justifiant de ce fait l'arrêt de la polymérisation.

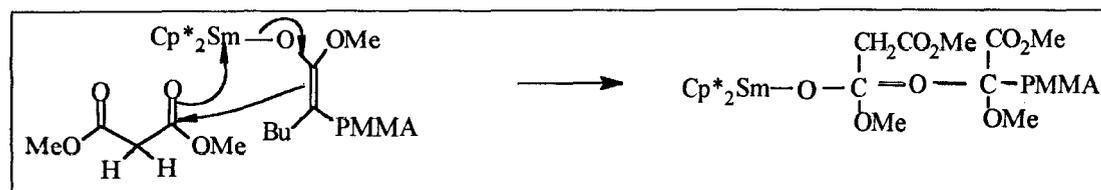


Schéma 34 : Réaction possible entre l'espèce "Sm-énolate" et le malonate de diméthyle

Nous pouvons citer un exemple d'insertion de la fonction carbonyle dans la liaison Sm-énolate en rappelant les travaux de Yasuda³⁵. Ce dernier a décrit la fonctionnalisation du PMMA par un aldéhyde.

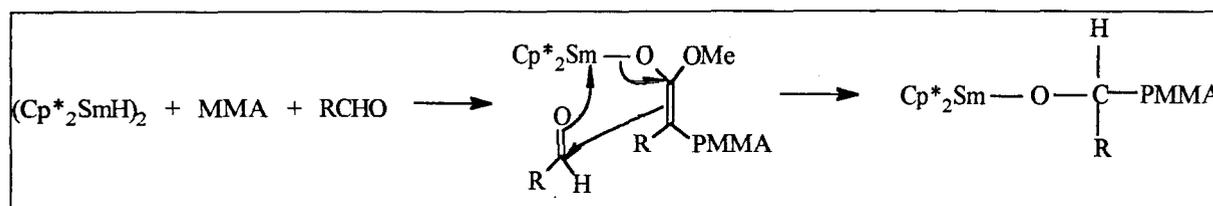


Schéma 35 : Réaction d'un aldéhyde avec la liaison "Sm-énolate"

L'addition de dérivés à méthylène actif inhibe la réaction de polymérisation. L'inhibition est non instantanée, mais l'effet d'empoisonnement est constaté d'autant plus rapidement que le composé est acide. Ceci permet d'interpréter les écarts importants qu'il y a entre le Mn théorique et le Mn observé. Une dernière série d'essais a été menée afin de confirmer l'arrêt de la polymérisation. Nous avons procédé différemment: dans un premier temps nous avons polymérisé 10 mmoles de MAM, puis nous avons additionné le réactif dicétonique avant de polymériser une seconde dose (50 mmoles) de MAM.

Tableau XVII : Double injection de MAM en présence de dérivés dicétoniques

Tests	Dérivé Dicétonique / Sm	Tacticité %			Mn 10 ⁻³	PDi	m PMMA g (Rdt%)
		rr	mr	mm			
Acétylacétone							
32	1	60	20	20	15	2,5	1 g - (16%)
Acétoacétate de Méthyle							
33	1	62	24	14	19	2,7	1 g - (16%)

Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), polymérisation de 10 mmoles de MAM durant 30 min., addition du dérivé dicétonique, seconde polymérisation de 50 mmoles de MAM, T° = 0°C, tps de réaction 2h

³⁵ E. Ihara, M. Taguchi, H. Yasuda, *Applied Organometallic Chemistry*, 2, 427, (1995)

Ces deux tests prouvent bien que les dérivés dicétoniques bloquent la polymérisation du MAM. Seule la première dose de monomère a été polymérisée. De plus, au niveau de la syndiotacticité des PMMA synthétisés, nous constatons le même phénomène que celui précédemment observé; il y a une légère diminution. Contrairement à l'étude menée en présence de déoxybenzoïne, où nous avons suggéré que la tacticité du PMMA isolé était sans doute modifiée en raison d'une probable coordination de la cétone sur le métal, nous pouvons ici émettre une autre hypothèse. La diminution de syndiotacticité est sûrement due à la présence d'une polymérisation parallèle initiée par le n-BuLi, comme déjà décrite au cours du chapitre II (partie C - C-I-2-1-). En effet, nous avons mentionné qu'en tout début de polymérisation, l'indice de polymolécularité du polymère isolé ainsi que sa tacticité étaient affectés, en raison du n-BuLi présent.

Malgré les deux hypothèses émises concernant la réactivité des composés à méthylène actif à savoir formation de structures chélatées ou d'un alcoolate de lanthanide, nous ne sommes pas en mesure de déterminer la cause réelle de l'inhibition de la réaction de polymérisation.

L'addition de dérivés énolisables ne privilégie pas une réaction de transfert de chaîne. La recherche d'un agent de transfert sous la forme énol bloqué dans laquelle la forme cétone est inexistante dans le milieu, nous a amenés à utiliser un énol $R^1R^2C=C(OH)R^3$, dont la structure est très proche de celle du MAM.

V- ETUDE DE TRANSFERT DE CHAÎNE EN PRESENCE D'UN ENOL

V-1- Rappels bibliographiques

L'emploi d'un énol en tant qu'agent de transfert, est à nouveau justifié par les travaux de Yasuda²⁷ relatifs à l'initiation de la polymérisation du MAM par un énolate d'yttrium $[(C_5H_4SiMe_3)_2YOCH=CH_2]_2$. Cette information nous a incités à orienter nos travaux vers la synthèse d'un énol stable, en vue de l'utiliser en tant que réactif sur la chaîne Sm - énolate en croissance.

Il est connu que la réaction des alcools sur les alkylanthanides conduit à la formation d'un alcoolate de lanthanide³⁶. Un exemple de réaction est donné ci-dessous.

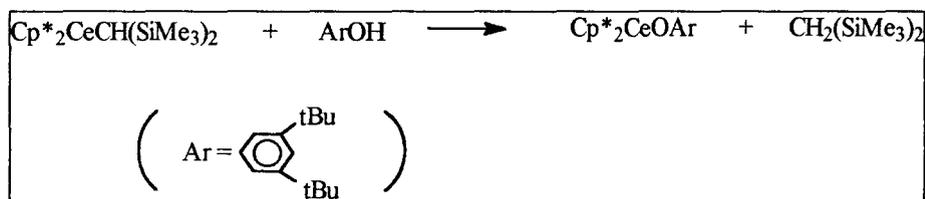


Schéma 36 : Synthèse d'un phénolate de lanthanide

De fait, il en est sûrement de même lorsque, avant que de précipiter le PMMA, nous versons quelques gouttes d'éthanol afin de neutraliser le catalyseur. La réaction suivante peut alors être écrite.

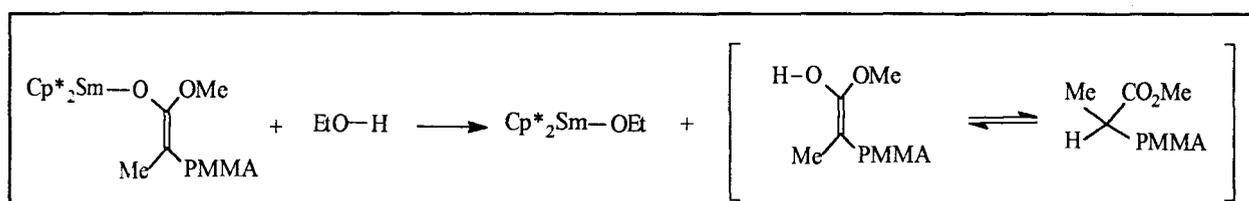


Schéma 37 : Neutralisation de la réaction de polymérisation du MAM

Ceci nous permet de considérer un mécanisme de transfert de chaîne en présence d'un énol, représenté par le cycle catalytique évoqué dans le schéma 38.

³⁶ H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 87, (1989)

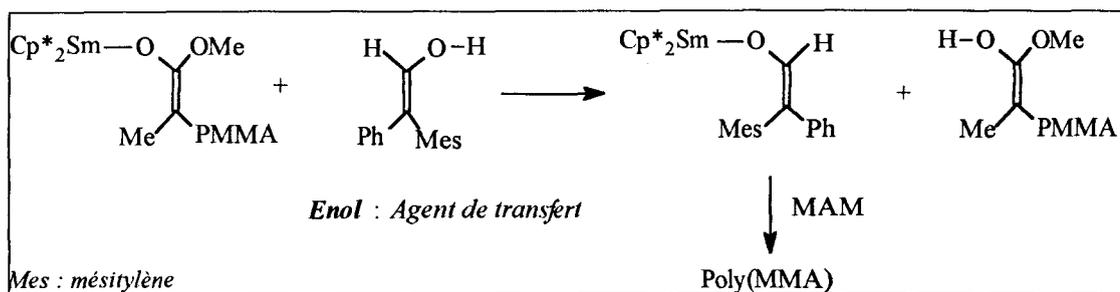


Schéma 38 : Hypothèse de transfert par protolyse en présence d'un énol

Généralement, les énols sont en équilibre avec leur forme tautomérique. Toutefois, il en existe qui peuvent être synthétisés et isolés sans que leur forme cétonique ou aldolique soit présente. C'est ainsi que nous avons synthétisé le Mes(Ph)C=C(OH)H, en vue de l'utiliser en tant qu'agent de transfert.

V-2- Résultats et discussion

La mise en oeuvre de la réaction de transfert est classique. Nous initiions la polymérisation, puis nous injectons l'agent de transfert. Le résultat de cette expérience est résumé dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII: Influence de l'addition d'un énol

Test	Tacticité %			Mn théo 10^{-3}	Mn obs 10^{-3}	PDi	Conversion %
	rr	mr	mm				
34	76	12	12	33	32	4,2	66

*Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant 100 ml Toluène, MAM = 50 mmoles, Mn théo = $n\ MAM / n\ Sm * PM(MAM) * \% conv.$, addition de l'énol (1éq. / Sm) au bout de 1 min. de polymérisation, T° = 0°C, tps de réaction 2h*

Cet essai nous montre que le polymère isolé après addition de l'énol possède une syndiotacticité inférieure à 80%. De plus, nous pouvons constater une forte augmentation de l'indice de polymolécularité. Le taux de conversion nous renseigne sur l'effet provoqué par l'ajout de l'agent de transfert: il y a eu arrêt de la polymérisation.

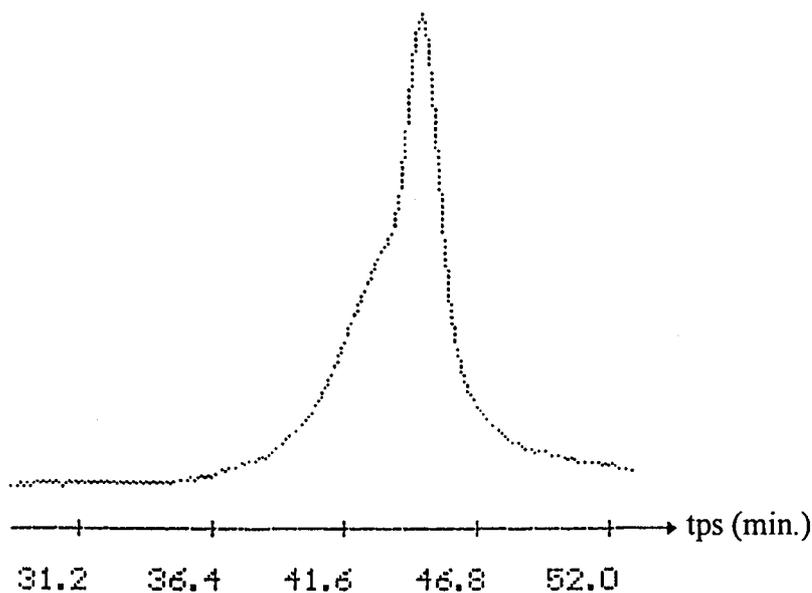


Schéma 39 : Profil GPC de l'essai 34

En tenant compte du mécanisme de protolyse évoqué dans le schéma 38, il est difficilement concevable d'envisager une autre réaction en présence de l'énol. De fait, nous pouvons supposer que l'arrêt de la polymérisation est dû à la protolyse de l'énolate de samarium par l'énol. L'inhibition de la réaction de polymérisation serait alors en partie imputée à l'encombrement stérique occasionné par l'énol.

Nous avons alors tenté de faire réagir l'énol directement sur l'espèce alkylée "Cp^{*}₂Sm-Bu", afin de vérifier si la polymérisation pouvait être initiée. Le résultat figure dans le tableau XIX.

Tableau XIX: Réaction de l'énol sur "Cp^{*}₂Sm-Bu"

Test	Tacticité %			Mn théo 10 ⁻³	Mn 10 ⁻³	PDi	Conversion %
	rr	mr	mm				
35	83	13	3	27	77	4	55

Conditions : Alkylation Cp^{}₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1 mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène suivie de l'addition de l'énol (1 éq. / Sm) - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = n MAM / n Sm * PM(MAM) * % conv., T° = 0°C, tps de réaction 2h*

L'analyse de cet essai met en évidence que la conversion de la réaction de polymérisation a été affectée. Nous constatons aussi que la valeur du \overline{Mn} observée est bien supérieure à celle du \overline{Mn} théorique. De plus l'indice de polymolécularité est élevé.

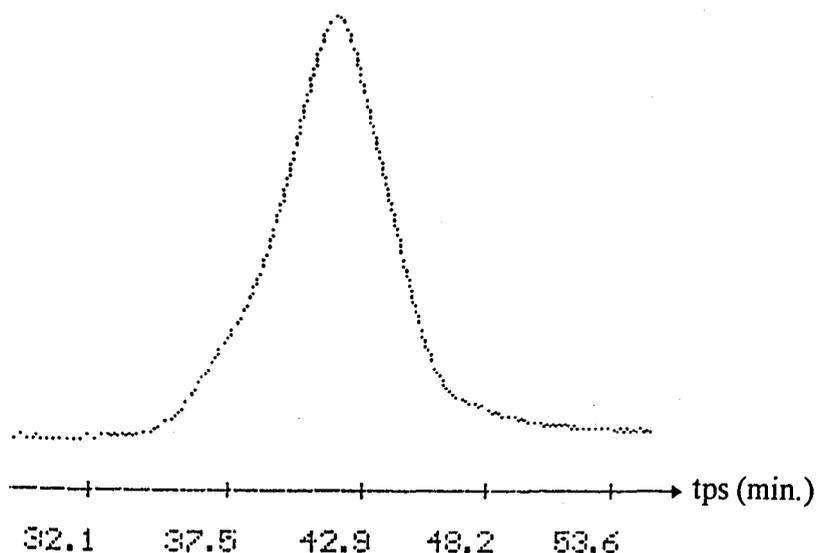


Schéma 40 : Profil GPC de l'essai 35

Lors de la mise en présence de l'espèce alkylée " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " et de l'énol, une évolution de coloration de la solution catalytique est observée. Nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle il y a eu une réaction, et que l'espèce Sm-énolate a été synthétisée. La diminution de la conversion pourrait être attribuée non pas à l'encombrement stérique (comme nous l'avons supposé précédemment) mais plutôt à la présence d'une espèce catalytique beaucoup moins active.

Nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'un transfert de chaîne en utilisant un énol en tant qu'agent de transfert.

La suite de notre recherche s'est ensuite orientée vers l'utilisation d'une cétone α - β insaturée apte à former une liaison Sm - énolate et à provoquer une réaction de transfert.

VI- ETUDE DE TRANSFERT DE CHAÎNE EN PRESENCE D'UNE CETONE α - β INSATUREE

VI-1- Rappel bibliographique

L'activité catalytique du complexe $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}$), en oligomérisation de la 2-cyclopentén-1-one ou de la 2-cyclohexén-1-one, a été rapportée par Teuben³⁷.

Une analyse des oligomères isolés a permis d'identifier un groupement carbonyle α - β insaturé à un bout de chaîne, et un groupement carbonyle non conjugué à l'autre bout. Un mécanisme a alors été proposé, faisant intervenir un transfert de chaîne.

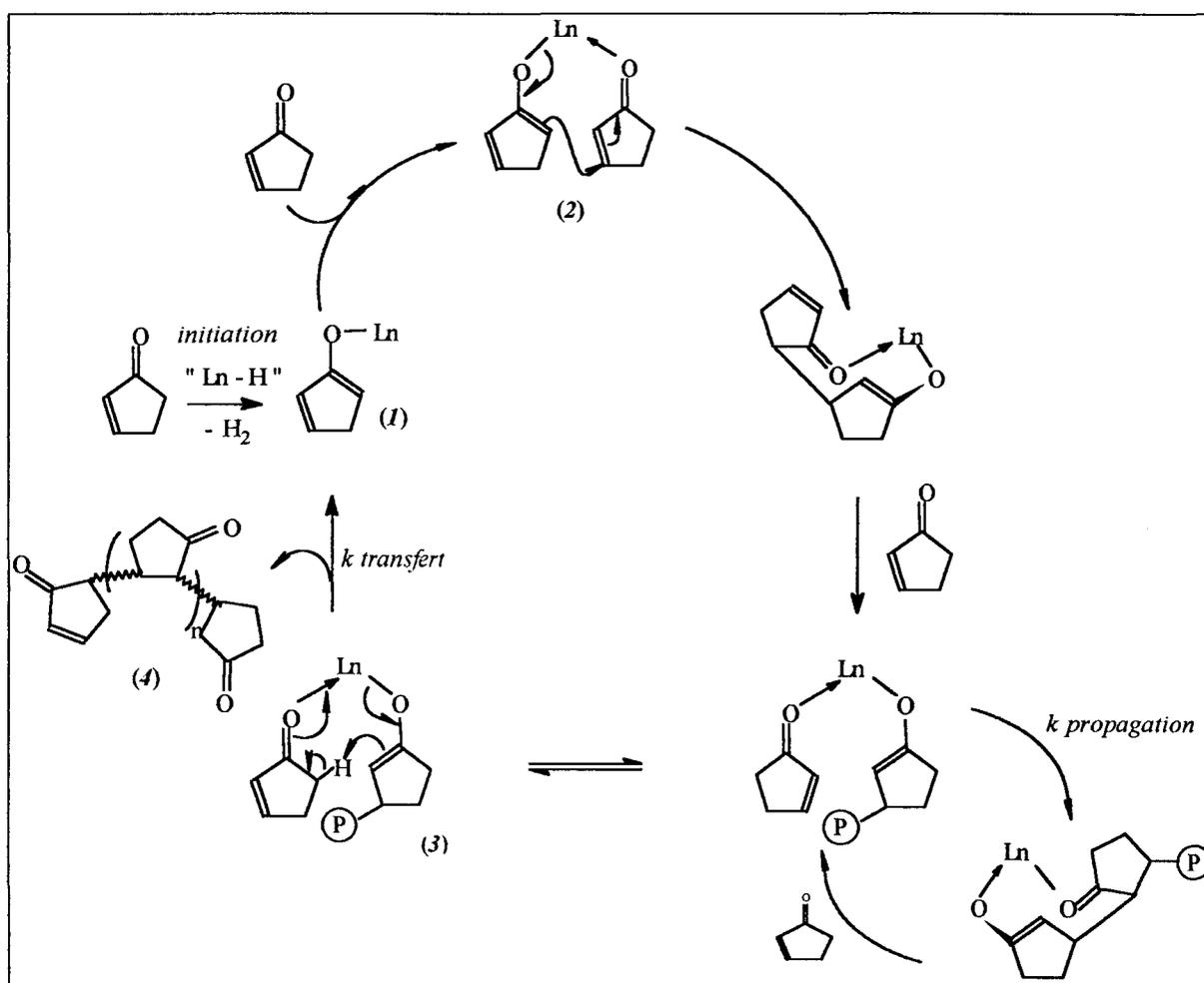


Schéma 41 : Mécanisme proposé pour l'oligomérisation catalytique de la 2-cyclopentén-1-one³⁸

D'après ce mécanisme, l'initiation de l'oligomérisation se fait par l'abstraction d'un proton en position α sur le monomère, par le catalyseur, pour générer un énolate de

³⁷ B.J. Declman, E.A. Bijpost, J.H. Teuben. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1741, (1995)

VI-2- Résultats et discussion

VI-2-1- Réactivité de la cyclopenténone envers le n-BuLi

Dans un premier temps, nous avons envisagé d'analyser le comportement de la cyclopenténone envers le n-BuLi. Ce travail préliminaire est nécessaire, puisque nous travaillons avec un léger excès de cocatalyseur pour alkyler le précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$. Le tableau XX rend compte du résultat obtenu.

Tableau XX : Réaction entre le n-BuLi et la cyclopenténone

Test	n-BuLi (mmole)	Cyclopenténone (mmoles)	% Conversion
36	0,2	10	64

Conditions : solvant Toluène (50 ml), $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h

Le produit de la réaction se présente sous la forme d'une poudre, il s'agit sûrement du polymère de la cyclopenténone, avec un rendement beaucoup plus élevé que celui observé dans les mêmes conditions en polymérisation du MAM (conversion de 7% seulement).

Cet essai met en évidence qu'il est possible de polymériser la cyclopenténone par voie anionique.

VI-2-2- Etude du transfert de chaîne en présence de la cyclopenténone lors de la polymérisation du MAM initiée par $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + \text{n-BuLi}$

Deux séries de tests ont été effectuées. Tout d'abord les deux monomères MAM et cyclopenténone ont été additionnés simultanément à la solution catalytique. Ensuite, nous avons prépolymérisé le MAM puis ajouté la cyclopenténone avant de réinjecter une deuxième dose de MAM. Les résultats sont rassemblés respectivement dans les tableaux XXI et XXII.

Tableau XXI : Polymérisation du mélange (MAM / Cyclopenténone) par "Sm-Bu"

Tests	MAM	Cyclopenténone	$m_{\text{Polymère}}$ (g)
37	10 mmoles soit 1 g	5 mmole soit 0,40 g	0,52
38	10 mmoles soit 1 g	0,5 mmole soit 0,040 g	0,06

*Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (50 ml), $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h*

Ce mode opératoire est similaire à celui d'une copolymérisation statistique, les deux monomères sont versés conjointement sur le catalyseur. Cependant, les taux de conversion observés ne sont pas représentatifs de ce type de polymérisation. En effet, lorsque un rapport MAM / Cyclopenténone = 2, nous notons 37 % de conversion (Test 37). Si ce même rapport est égal à 20 alors il y a seulement 6 % de conversion (Test 38). L'exploitation de ces résultats nous suggère que la cyclopenténone bloque la réaction de polymérisation. L'analyse RMN ^1H du copolymère obtenu ne peut nous renseigner sur les proportions relatives de PMMA et de poly(cyclopenténone), en raison de la superposition des pics caractéristiques. Toutefois, nous pouvons en déduire que la vitesse de réaction de la cyclopenténone est supérieure à celle du MAM.

Afin de confirmer l'inhibition de la réaction de polymérisation par ajout de cyclopenténone, nous avons décidé de l'ajouter à la fin d'une première polymérisation et tenté de réinitier une nouvelle polymérisation. Dans ce cas, ce type d'essai correspond à une copolymérisation à bloc, la condition impérative est que les deux monomères polymérisent de manière vivante; il ne faut pas de réaction de terminaison.

Tableau XXII : Prépolymérisation du MAM par "Sm-Bu" suivie de l'addition de Cyclopenténone

Tests	MAM	Cyclopenténone	$m_{\text{Polymère}}$ (g)
39	(10 + 30) mmoles soit (1+3) g	5 mmoles soit 0,4 g	1,13
40	(10 + 30) mmoles soit (1+3) g	0,5 mmole soit 0,04 g	1,02

Conditions : Alkylation $\text{Cp}^\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1 mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (50 ml), $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de réaction 2h*

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux du tableau précédent, il y a eu arrêt de la polymérisation. La première dose de MAM (1 g) et 30 % de cyclopenténone ont été "copolymérisés" dans les deux cas. Par contre, il n'a pas été possible de polymériser la seconde dose de MAM, ceci signifie incontestablement que la cyclopenténone ne peut servir d'agent de transfert. L'interruption de la polymérisation pourrait être due à l'encombrement stérique engendré par le monomère cyclique. Une autre hypothèse serait de justifier cet arrêt par la trop forte stabilité électronique de la nouvelle liaison Sm-énolate de cyclopenténone, ne pouvant induire un transfert afin de restituer dans le milieu la liaison "Sm-H".

Ces divers résultats concernant le transfert de chaîne en présence de la cyclopenténone ne confirment pas la présence d'un transfert de chaîne. Il y a eu inhibition de la polymérisation dès que l'agent de transfert a été additionné au système (catalyseur + MAM).

La dernière étude de transfert de chaîne concerne l'addition d'un composé organométallique tel que un magnésien ou un lithien. Ces composés n'étant ni des agents protolysants (H_2 , Silanes), ni des agents susceptibles de régénérer une nouvelle liaison Sm-énolate (cétones énolisables, énol, cyclopenténone), nous avons décidé de ne pas intégrer cette étude à l'ordre chronologique que nous avons précédemment suivi. La réaction de transfert ci - après décrite, peut se caractériser par une réaction de transmétallation.

VII- LES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES EN TANT QU'AGENT DE TRANSFERT

VII-1- En présence du dialkylmagnésien BEM

VII-1-1- Rappel bibliographique

Cette étude est basée sur les travaux antérieurs du laboratoire concernant l'homopolymérisation de l'éthylène en présence du système $(Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2)_2 + BEM$. En effet, au cours du chapitre I (II-2-) nous avons mentionné que la courbe de consommation de l'éthylène en présence de ce système catalytique se caractérisait par la présence de deux stades séparés par une précipitation. Un échange ou transfert de chaînes de polyéthylène entre le magnésien et le lanthanocène a été mis en évidence, au cours du premier stade.

Par ailleurs, nous avons émis une hypothèse mécanistique en ce qui concerne l'homopolymérisation du MAM par ce même complexe catalytique additionné de $tBuONa$ (chapitre II - Partie B schéma 18). Si effectivement le BEM est capable de *cliver* une liaison "Sm-alcoolate" pourquoi ne pourrait-il pas en faire de même avec une liaison "Sm-énolate"? Dans cette hypothèse, en présence d'un excès de BEM, ou par un simple ajout, nous pourrions régénérer le complexe alkylsamarium et ainsi provoquer une nouvelle initiation.

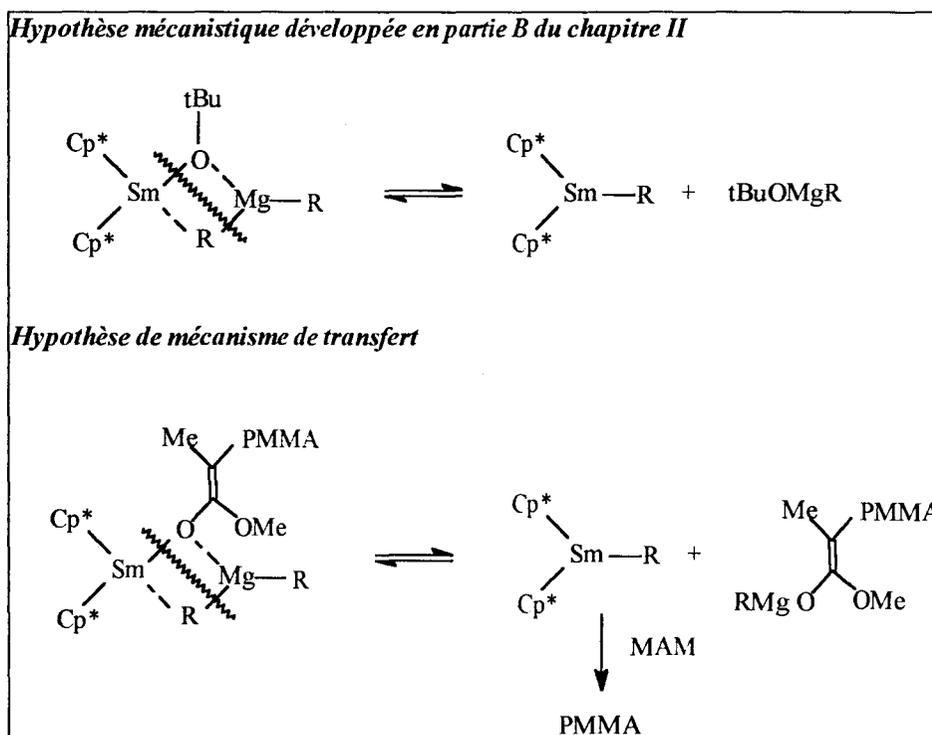


Schéma 43 : Proposition de mécanisme de transfert de chaîne du lanthanocène vers le magnésien

VII-1-2- Résultats et discussion

Le premier essai que nous avons envisagé a consisté à effectuer la polymérisation du MAM, initiée par une solution contenant l'espèce catalytique "Cp*₂Sm-Bu" ainsi que l'éventuel agent de transfert BEM. L'espèce alkylanthanide a été synthétisée en alkylant le précurseur chloré par le n-BuLi et non par le BEM en raison des mauvais résultats obtenus avec ce dernier (chapitre II - Partie A).

Le résultat de cette réaction est consigné dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII : Essai de transfert en présence du mélange (BEM + "Cp*₂Sm-Bu")

Test	Tacticité %			Mn 10 ⁻³	PDi	Conversion %
	rr	mr	mm			
41	43	28	29	28	12	25

*Conditions : Alkylation Cp*₂SmCl₂Li(OEt)₂ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène suivie de l'addition de BEM (Mg/Sm = 20) temps de mélange 5 min. - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, Mn théo = 12 000 pour 25% de conv., T° = 0°C, tps de réaction 2h*

Nous constatons que la présence de dialkylmagnésien dans le milieu réactionnel ne permet pas de parachever la réaction de polymérisation. Par ailleurs la syndiotacticité du polymère résultant est considérablement affectée, nous ne sommes plus en présence d'un PMMA syndiotactique. De plus, l'analyse GPC présente un profil multimodal avec un indice de polymolécularité très large.

Toutes ces observations semblent converger vers une même conclusion: le BEM bloque le système tout comme nous l'avons observé au cours du chapitre I dans la partie A. Ainsi, la baisse de syndiotacticité et le faible rendement peuvent être imputés à la présence de la polymérisation anionique induite par le BEM. Il n'y a pas eu de transfert.

Une autre série d'essais a été réalisée de façon à mettre en évidence l'inhibition de la polymérisation provoquée par l'addition du BEM. Dans un premier temps nous avons prépolymérisé 20 mmoles de MAM. Ensuite, après avoir additionné le BEM (rapport BEM/Sm variable), une deuxième dose de MAM a été injectée en vue de réinitier la polymérisation. Le tableau XXIV rend compte des résultats obtenus.

Tableau XXIV : Prépolymérisation du MAM et essai de transfert en présence de BEM

Test	Mg/Sm	Tacticité %			Mn 10^{-3}	PDi	Conversion %
		rr	mr	mm			
42	2	70	19	11	18	3	46
43	10	65	20	15	22	3	41

*Conditions : Alkylation $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), prépolymérisation de 20 mmoles de MAM (30 min) addition de BEM (1h) reprise de polymérisation avec 30 mmoles de MAM (1h), $T^\circ = 0^\circ C$*

Quel que soit le rapport BEM/Sm utilisé, il semblerait qu'il y ait eu une légère reprise de la polymérisation après addition du BEM. En effet, la microstructure des PMMA témoigne de la présence d'une réaction parasite dont le BEM pourrait être à l'origine. Nous ne pouvons cependant pas conclure cette étude en faveur d'un transfert de chaînes.

L'hypothèse mécanistique peut rester toutefois concevable, si nous supposons que la transmétallation ne peut se faire en raison de la stabilité du complexe bimétallique formé (comme démontré dans le chapitre I (partie A)).

*Ces essais nous démontrent qu'il est essentiel de distinguer la réactivité et la spécificité attribuées au système catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ / BEM. Si l'échange de chaîne est possible en polymérisation de l'éthylène, il devient irréalisable en polymérisation du MAM. Nous confirmons ainsi que la réactivité d'une liaison Sm-C est extrêmement différente de celle d'une liaison Sm-énolate. Nous avons par la suite tenté de cliver cette dernière en additionnant un lithien.*

VII-2- En présence d'un lithien le n-BuLi

VII-2-1- Rappel bibliographique

Quelques exemples dans la littérature décrivent la rupture d'une liaison Ln-alcoolate par addition d'un lithien. Schumann³⁸ a ainsi rapporté la synthèse d'un alkylsamarium Cp^*_2SmR via l'alkylation d'un alcoolate de lanthanide.



³⁸ H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *J. Organomet.*, **1**, 1194, (1982)

Un autre exemple a été mentionné par Teuben³⁹ dans lequel $\text{Cp}^*\text{Ce}(\text{OAr})_2$ (Ar = 2,6-di-tertbutylphénolate) est alkylé par un lithien pour conduire au complexe $\text{Cp}^*\text{Ce}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$.



Ces deux exemples nous ont amenés à envisager l'addition du n-BuLi sur la chaîne en croissance dans le but de rompre la liaison Sm-énolate et de restituer l'espèce active " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " (schéma 44).

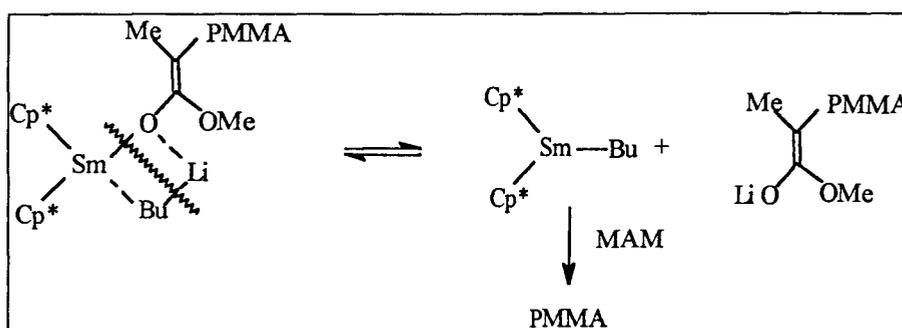


Schéma 44 : Hypothèse de transfert de chaîne en présence d'un lithien

VII-2-2- Résultats et discussion

La réaction de transfert a été réalisée par additions successives d'une même quantité de MAM (5 fois 10 mmoles) et de n-BuLi (4 fois 2 éq. / Sm). Ainsi, l'analyse GPC du polymère résultant devrait se caractériser par un profil unimodal, dont le \overline{M}_n théorique devrait être de 10 000. Le tableau XXV résume le résultat obtenu.

Tableau XXV : Essai de transfert en présence de n-BuLi

Test	Tacticité %			\overline{M}_n 10^{-3}	PDi	Conversion %
	rr	mr	mm			
44	62	14	24	10	20	60 (soit 3 g)

*Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1mmole) par BuLi (2 éq.) 1h à 20°C dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), addition fractionnée de 5 fois 10 mmole de MAM, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de polymérisation de chaque fraction de MAM 35 min., tps de réaction du n-BuLi 15 min.*

³⁹ H.J. Heeres, A. Meetsma, H.J. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 962 (1988)

L'exploitation de ce tableau nous indique que la tacticité du PMMA ainsi que l'indice de polymolécularité ont été modifiés au cours de la réaction. De plus, la polymérisation a été interrompue par une réaction parasite puisque le rendement final n'est que de 60%. Contrairement à ce que nous attendions, l'analyse GPC atteste la présence d'une multimodalité.

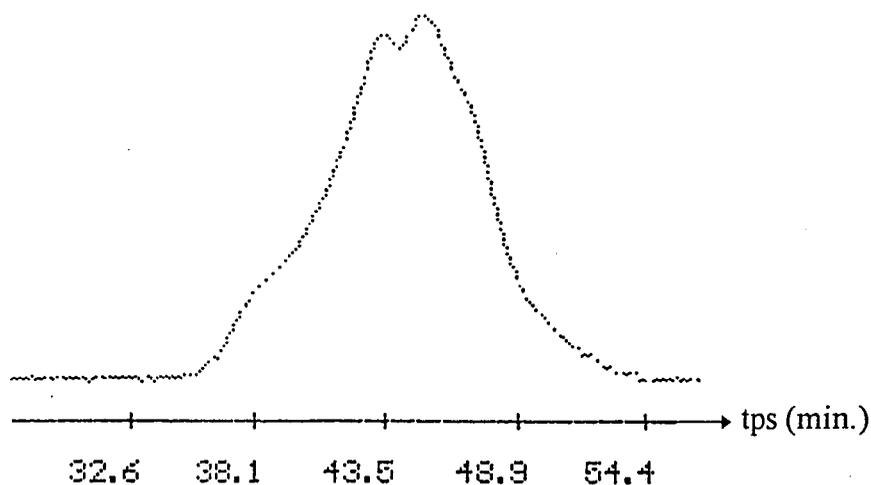


Schéma 45 : Profil GPC de l'essai 44

Au vu de ces résultats nous pouvons proposer qu'il n'y a pas eu de transfert. La première dose de MAM a été polymérisée, par la suite l'addition de n-BuLi a partiellement détruit le catalyseur. De fait, lors de la deuxième addition de monomère, le pourcentage de chaînes en croissance ayant été réduit, un PMMA de masse plus élevée a été produit. Les additions répétées de n-BuLi ont fait diminuer le nombre de sites actifs jusqu'à les éliminer totalement. Un autre élément étayant cette hypothèse, est la diminution de la syndiotacticité. Si transfert il y avait eu, la syndiotacticité aurait dû être inchangée et non diminuer. En fait, la présence d'un excès de n-BuLi semblerait justifier de cette baisse, par la formation d'un PMMA isotactique via une polymérisation anionique.

L'addition de composés organométalliques tels que le BEM ou le n-BuLi n'a pas permis de mettre en évidence un transfert de chaîne. Dans le premier cas, il semblerait que le dialkylmagnésien soit beaucoup trop complexant pour pouvoir permettre au MAM de s'insérer. Dans le second cas, bien que la rupture d'une liaison "Ln-alcoolate" par un lithien ait été décrite dans la littérature, nous n'avons apparemment pas réussi à provoquer la rupture d'une liaison "Ln-énolate". Ces essais sont actuellement les derniers essais qui constituent l'étude de la recherche d'un agent de transfert de chaînes.

CONCLUSION DU CHAPITRE III

Au cours de ce chapitre diverses voies concernant l'ajout d'agents de transfert ont été exploitées. Le choix de ces réactifs s'est fait en fonction de l'espèce catalytique à régénérer dans le milieu afin qu'elle puisse réinitier la polymérisation du MAM. De fait, nous avons préférentiellement utilisé des réactifs susceptibles d'engendrer après transfert une liaison de type "Samarium - Alkyle" ou "Samarium - Enolate". Ces agents se sont comportés selon deux modes différents, soit ils n'ont eu aucune interaction avec le centre métallique, soit il y a eu un arrêt de la polymérisation.

Les interruptions des réactions de polymérisations sont intéressantes en elles - mêmes car la liaison "Samarium - énoate" est tout compte fait réactive envers certains composés différents du MAM ou d'un alcool (réactif utilisé pour neutraliser le catalyseur).

Bien que les essais effectués ne peuvent être conclus en faveur de la mise en évidence d'un transfert de chaîne, d'autres voies peuvent être encore étudiées. Par exemple, ne pourrions nous pas concevoir l'addition d'un réactif beaucoup plus oxophile que le samarium tel que les trialkylaluminiums ?

*La dernière étude que nous allons développer dans le chapitre suivant consiste à étudier l'opportunité d'exploiter le système catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt)_2$ / RLi en copolymérisation de monomères polaires.*

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 5115, (1992)
- ² W.J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.*, **24**, 131, (1984)
- ³ G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)
- ⁴ G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8111, (1985)
- ⁵ W. Keim, Z. Chen, Z. Shen, *Catalysis Letters*, **10**, 233, (1991)
- ⁶ T.M. Pettijohn, H.L. Hsieh, *U.S. Patent*, 5,109,685, (1992)
- ⁷ H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokata, S. Miyake, A. Nakurama, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4908, (1992)
- ⁸ H. Yasuda et al., *Macromolecules*, **26**, 7134, (1993)
- ⁹ ^a P.L. Watson, G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51, (1985) ^b G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P.N. Swepston, H. Schumann, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091, (1985)
- ¹⁰ P.L. Watson, F.N. Tebbe, *U.S. Patent*, 4 965 386, (1990)
- ¹¹ C.M. Forsyth, S.P. Nolan, T.J. Marks, *Organometallics*, **10**, 2543, (1991)
- ¹² T. Don Tilley, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 22, (1993). T. Don Tilley, N.S. Radu, J.F. Walzer, H.G. Woo, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **33**, 1237, (1992)
- ¹³ N.S. Radu, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8293, (1992)
- ¹⁴ N.S. Radu, T. Don Tilley, A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, **516**, 41, (1996)
- ¹⁵ G.A. Molander, P.J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4415, (1995)
- ¹⁶ B. Campion, R. Heyn, T. Don Tilley, *Organometallics*, **12**, 2584, (1993)
- ¹⁷ ^a R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.*, **32**, 325, (1991) ^b T.J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 57, (1992) ^c W. Kaminsky, *Catal. Today*, **20**, 257, (1994)
- ¹⁸ P.F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10747, (1995)
- ¹⁹ M. Brookart, J.M. DeSimone, B.E. Grant, M.J. Tanner, *Macromolecules*, **28**, 5378, (1995)
- ²⁰ T.C. Chung, *Macromolecules*, **21**, 865, (1988)
- ²¹ S.P. Nolan, M. Porchia, T.J. Marks, *Organometallics*, **10**, 1450, (1991)
- ²² P.F. Fu, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10747, (1995)
- ²³ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)
- ²⁴ M.R. Gagné, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 275, (1992)
- ²⁵ M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3276, (1995)
- ²⁶ G. Odian, *Principles of Polymerization* - 3rd Ed., "A Willey Interscience Publication", 407, (1991)
- ²⁷ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)
- ²⁸ D.Y. Sogah, W.R. Hertler, O.W. Webster, G.M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473, (1987)
- ²⁹ ^a T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1042, (1982) ^b T. Imamoto, T. Kusumoto, M. Yokoyama, *Tet. Let.*, **24**, N°47, 5233, (1983)
- ³⁰ H.J. Heeres, M. Maters, J.H. Teuben, *Organometallics*, **11**, 350, (1992)
- ³¹ K.H. Den Haan, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **322**, 321, (1987)
- ³² B.J. Deelman, F. Wierda, M. Meetsma, J.H. Teuben, *Applied Organometallic Chemistry*, **9**, 483, (1995)
- ³³ H. Yasuda, H. Tamai, *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 1097, (1993)
- ³⁴ H.J. Heeres, M. Maters, J.H. Teuben, *Organometallics*, **11**, 350, (1992)
- ³⁵ E. Ihara, M. Taguchi, H. Yasuda, *Applied Organometallic Chemistry*, **9**, 427, (1995)
- ³⁶ H.J. Heeres, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, **364**, 87, (1989)
- ³⁷ B.J. Deelman, E.A. Bijpost, J.H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1741, (1995)
- ³⁸ H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *J. Organomet.*, **1**, 1194, (1982)
- ³⁹ H.J. Heeres, A. Meetsma, H.J. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 962 (1988)

CHAPITRE IV

COPOLYMERISATIONS DE

MONOMERES POLAIRES

Les copolymérisations sont très importantes pour plusieurs raisons. Le comportement des comonomères en copolymérisation constitue un moyen précieux d'études de l'influence de la structure chimique sur la réactivité. Les copolymérisations sont également à la base d'importants processus industriels. Elles permettent au spécialiste des polymères de préparer des polymères "sur mesures" c'est à dire possédant toutes les propriétés recherchées. La polymérisation d'un polymère unique n'offre que peu de possibilités de préparation de produits diversifiés. La copolymérisation permet la synthèse d'un nombre quasi-illimité de copolymères permettant d'accéder à des matériaux associant deux ou plusieurs monomères des propriétés différentes. Un simple changement de la nature et des proportions relatives des deux unités monomères de copolymère, peut ainsi modifier la morphologie d'un homopolymère.

Il existe différents types de synthèses de copolymérisations se déclinant sous les noms de copolymérisation à blocs, copolymérisation statistique ou copolymérisation alternée. La copolymérisation à blocs ou séquencée consiste à lier entre eux au minimum les blocs d'un homopolymère à un autre homopolymère. La copolymérisation statistique se caractérise par une répartition irrégulière des différents monomères le long de la chaîne. Enfin, un copolymère alterné correspond à une structure dans laquelle les monomères alternent dans un ordre parfaitement régulier. Pour notre part, nous nous sommes essentiellement intéressés aux copolymérisations à blocs et statistiques de monomères polaires.

I- CONSIDERATIONS GENERALES : COPOLYMERISATIONS INDUITES PAR LES METALLOCENES

I-1- Copolymérisation par les lanthanocènes

Une partie des travaux de Yasuda¹ concerne l'aptitude des complexes trivalents organolanthanides " Cp^*_2Ln-R " à copolymériser de manière biséquencée l'éthylène et les comonomères polaires. Il a été rapporté que les copolymères isolés possédaient des masses moléculaires moyennes et des polymolécularités encore jamais atteintes ($M_w > 100\ 000$, $M_w/M_n < 1,05$).

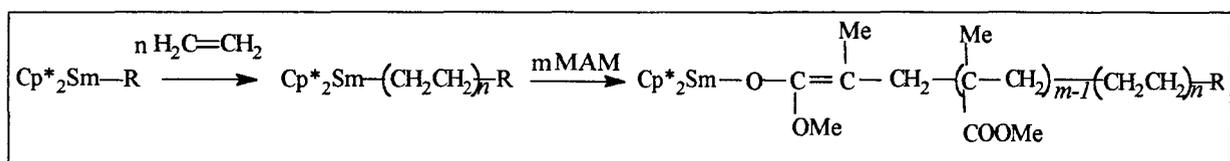


Schéma 1 : Copolymérisation à blocs éthylène / MAM

La synthèse de ces copolymères consiste dans un premier temps à prépolymériser l'éthylène avant que d'ajouter le comonomère. En effet, qu'il s'agisse de copolymériser les (méth)acrylates ou les lactones, il faut impérativement polymériser en premier l'éthylène donc créer une liaison " $Ln-C$ " car les liaisons " Ln -énolate" (polymérisation des méthacrylates) ou " Ln -alcoolate" (polymérisation des lactones par ouverture de cycle) sont beaucoup trop stables pour permettre à l'éthylène de s'insérer. Le tableau I rassemble quelques exemples de copolymères diblocs éthylène / monomère polaire, synthétisés à partir d'un alkyl lanthanide.

Tableau I : Copolymérisation à blocs éthylène / monomères polaires

Monomère	Bloc Polyéthylène		Bloc Comonomère		Rapport Unitaire
	Mn 10^{-3}	PDi	Mn 10^{-3}	PDi	
MAM	10,3	1,42	24,2	1,37	100:103
MA	6,6	1,40	15,0	1,36	100:71
EA	10,1	1,44	30,8	2,74	100:85
VL	10,1	1,44	7,4	1,45	100:20
CL	6,6	1,40	23,9	1,76	100:89

Conditions : $Cp^*_2SmMe(THF)$ 0,05 mmole, solvant Toluène, Température de polymérisation 20°C - MA = acrylate de méthyle, EA = acrylate d'éthyle, VL = valérolactone, CL = caprolactone

¹ H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules*, **25**, 5115, (1992)

L'exploitation de ces résultats indique qu'il est possible de synthétiser un copolymère biséquencé possédant autant de motifs éthyléniques que de motifs monomères polaires. Ceci n'est en fait possible que si la prépolymérisation de l'éthylène est soigneusement contrôlée afin de ne pas obtenir un M_n supérieur à 12 000. Si ce dernier est plus élevé, l'encapsulation des sites actifs par les chaînes de polyéthylène inhibe la réaction de copolymérisation.

Par la suite, la copolymérisation biséquencée entre le MAM et d'autres monomères polaires a aussi été évoquée par Yasuda. Par exemple, il est possible de copolymériser le MAM avec des lactones, à condition de prépolymériser tout d'abord le MAM, en raison du problème de stabilité de certaines liaisons évoqué précédemment.

Outre les copolymérisations diblocs réalisées en présence de complexes lanthanocéniques, les copolymérisations statistiques ont aussi été envisagées². Ainsi des copolymères statistiques MAM / acrylate ont pu être synthétisés.

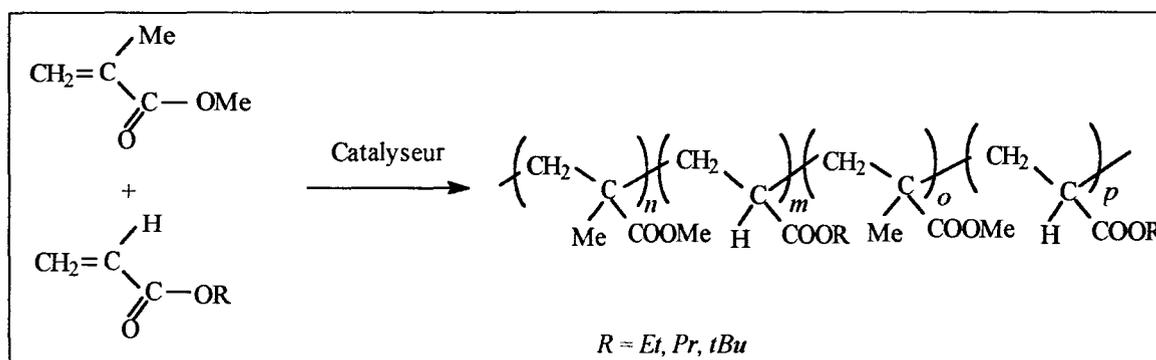


Schéma 2 : Exemple de copolymérisation statistique MAM / Acrylates

Dans ce cas, une étude des rapports réactivités des monomères utilisés a été rapportée et est décrite dans le tableau II.

Tableau II : Rapports des réactivités relatives des monomères²

Monomère ₁	Monomère ₂	r_1	r_2
MAM	EtMA	0,98	0,81
MAM	iPrMA	1,04	0,42
MAM	BuA	0,04	41,1

Conditions : Catalyseur $Cp^*SmMe(THF)$ 0,2mol-%, solvant Toluène, MAM / Comonomère = 1 / 1 (mol/mol), Température de polymérisation 0°C - EtMA = méthacrylate d'éthyle, BuA = acrylate de butyle, iPrMA = méthacrylate d'isopropyle

² H. Yasuda, E. Ihara, *Macromol. Chem. Phys.* 196, 2417, (1995)

Les rapports de réactivités caractérisés par r_1 et r_2 , correspondent au rapport des constantes de vitesse d'addition d'un site actif (ou centre de propagation) sur un monomère du même type, et sur l'autre monomère. Si $r_1 > 1$, l'espèce en cours de propagation M_1^* s'additionne préférentiellement au monomère M_1 (plutôt qu'à M_2), tandis qu'une valeur de $r_1 < 1$ signifie que M_1^* s'additionne de préférence à M_2 . Si $r_1 = 0$, alors M_1 ne peut pas s'homopolymériser. D'après le tableau II, la réactivité du EtMA est comparable à celle du MAM, alors que celle du iPrMA lui est inférieure. Par ailleurs, étant donné le fort rapport r_2 du BuA, le pourcentage du comonomère BuA dans le copolymère est supérieur à 88% quand la conversion atteint 50%². Le BuA a donc tendance à s'additionner aux chaînes de poly(ABu) plutôt qu'aux chaînes de PMMA.

En conclusion, les complexes " Cp^*_2Ln-R " permettent la synthèse de nouveaux copolymères biséquencés ou statistiques.

I-2- Copolymérisation par les zirconocènes

Plus récemment, la copolymérisation à blocs du MAM avec les acrylates a été rapportée par Soga³, en utilisant des complexes métallocéniques à base de zirconium en présence de diéthylzinc. Il a mis en évidence que les complexes tels que $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrMe_2$ induisaient une copolymérisation isotactique, alors que Cp_2ZrCl_2 engendrait des copolymères syndiotactiques. Le tableau III rassemble les résultats obtenus.

Tableau III : Copolymérisation à blocs MAM / Acrylates

Catalyseur	Temps de prépolymérisation (h)	Comonomère (ml)	Rendement (g)	Mn 10^{-3}	PDi
$rac-Me_2Si(Ind)_2ZrMe_2$	3	0	0,05	4,4	1,35
"	3	MeA	0,14	137	1,63
"	3	tBuA	0,10	142	1,57
Cp_2ZrCl_2	2,5	0	0,07	5,2	1,40
"	2,5	tBuA	0,24	106	1,50

Conditions : $[MAM]_0 = 0,47 M$, la copolymérisation est maintenue durant 24h à 0°C après addition de l'acrylate, $[rac-Me_2Si(Ind)_2ZrMe_2]_0 = [Ph_3CB(C_6F_5)_4]_0 = 0,25 mM$, $[ZnEt_2]_0 = 98 mM$

³ H. Deng, K. Soga, T. Shiono, *Polymer Bulletin*, **36**, 667, (1996)

I-3- Conclusion

Le point essentiel qui ressort de ces quelques rappels bibliographiques est que pour envisager une copolymérisation à blocs, il est impératif qu'il n'y ait pas de réaction de terminaison ou de réactions de transfert. Autrement dit, il faut être en présence d'une polymérisation vivante.

Lors du chapitre II, nous avons démontré que le système catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(OEt_2)_2 + 2 BuLi$, utilisé pour l'homopolymérisation du MAM induisait une polymérisation "pseudo - vivante" ou *contrôlée*. De fait, nous avons décidé d'appliquer ce système à la copolymérisation à blocs de monomères polaires: MAM et MAisobor ou méthacrylate d'isobornyle (monomère "chaleur" en développement chez Elf-Atochem). Ensuite, l'objectif a été de copolymériser statistiquement ces deux monomères afin d'apporter au matériau résultant des propriétés différentes de celles de l'homoPMMA. Cette synthèse permet en particulier d'améliorer la tenue à la chaleur du copolymère, de lui apporter une grande dureté et une excellente brillance.

*N.B. : Nous développerons exclusivement les résultats obtenus lors de la copolymérisation du MAM et du MAisobor. Nous avons effectivement tenté de synthétiser des copolymères diblocs éthylène / MAM à diverses températures réactionnelles (80°C, 35°C, 0°C). L'exploitation des résultats nous confirme que nous ne pouvons actuellement reproduire les résultats mentionnés par Yasuda², très peu de motifs MAM arrivent à s'insérer dans la liaison " $Cp^*_2Sm-(CH_2CH_2)_nBu$ ".*

II- RESULTATS ET DISCUSSION

II-1- Homopolymérisation du MAisobor

La copolymérisation met en jeu plusieurs comonomères dont les vitesses d'insertions sur les sites actifs peuvent être sujettes à une compétition. Cette dernière engendre des caractéristiques physiques et chimiques spécifiques au copolymère synthétisé. Une approche relative du comportement d'un monomère en copolymérisation peut être effectuée en réalisant une réaction d'homopolymérisation de celui-ci dans les mêmes conditions que lors de la copolymérisation. Nous avons donc envisagé deux homopolymérisations du MAisobor

l'une anionique et l'autre métallocénique. En effet, nous devons vérifier la potentialité de l'agent alkylant n-BuLi, mis en léger excès sur le précurseur chloré $\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$, à initier l'homopolymérisation du comonomère.

II-1-1- Par l'agent alkylant n-BuLi

Le MAisobor a été polymérisé par voie anionique dans le toluène à 0°C, le résultat est consigné dans le tableau IV.

Tableau IV : Polymérisation du MAisobor par n-BuLi

Test	Mn (10^{-3})	PDi	Conversion %	Tg°C
1	110	3,9	82	174,5

Conditions : n-BuLi (0,2 mmole), MAisobor = 22 mmoles, Mn théo = 24 400, solvant Toluène (100 ml), T° = 0°C, tps de polymérisation 1h

A la vue de ce résultat, nous pouvons constater que la polymérisation anionique du MAisobor par le n-BuLi n'est pas négligeable. Nous pouvons noter que la polymérisation est quasiment totale. Bien que le profil GPC du poly(MAisobor) soit unimodal, l'indice de polymolécularité est toutefois très élevé. Nous n'avons pu exploiter la RMN ^1H du polymère isolé en vue d'étudier sa tacticité en raison de la complexité des massifs situés dans la région des méthyles la caractérisant. Par contre, l'analyse par DSC de la Tg°C du polymère peut nous renseigner sur la stéréospécificité de la polymérisation. Une polymérisation par voie radicalaire génère un poly(MAisobor) possédant une Tg°C voisine de 110°C. Cette polymérisation est sans doute atactique. Dans notre cas, comme la Tg°C a une valeur beaucoup plus élevée, il est concevable d'envisager un contrôle stéréospécifique. Nous pouvons supposer qu'il y a un arrangement syndiotactique sans doute favorisé par l'encombrement stérique engendré par les groupements isobornyles des unités monomères.

La conclusion majeure que nous retiendrons de cette expérience est que le n-BuLi est capable d'initier la polymérisation du MAisobor avec une forte conversion. Il y a une différence très nette de comportement entre le MAisobor et le MAM. Rappelons que dans les mêmes conditions nous n'avons pu isoler que 7% de PMMA, possédant un large indice de polymolécularité. Il semblerait que les réactions secondaires soient beaucoup plus limitées lors de la polymérisation du MAisobor, en raison sans doute de la gêne stérique provoquée par les groupements isobornyles. Ceci est très important pour la suite des travaux.

II-1-2- Par $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + 2 \text{BuLi}$

Nous avons ensuite examiné l'homopolymérisation du MAisobor en présence du complexe " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ ", en veillant à ne pas travailler en excès de $n\text{-BuLi}$. Le tableau V résume les caractéristiques du poly(MAisobor) synthétisé.

Tableau V : Polymérisation du MAisobor par " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ "

Test	$\text{Mn} (10^{-3})$	PDI	Conversion %	Tg°C
2	96	2,8	100	180

*Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ (0,1 mmole) par $n\text{-BuLi}$ (2 éq.) dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAisobor = 22 mmoles, $\text{Mn théo} = 48\ 800$, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de polymérisation 1h*

Le système $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 + 2 \text{BuLi}$ polymérise quantitativement le MAisobor. Le polymère synthétisé possède un indice de polymolécularité plus faible que celui obtenu dans l'étude précédente, mais reste tout de même assez large. Par ailleurs, le $\overline{\text{Mn}}$ calculé est deux fois plus important que le $\overline{\text{Mn}}$ théorique. L'analyse par DSC de la Tg°C du polymère montre que cette dernière est supérieure à celle de l'étude précédente. Cette observation semble confirmer qu'il y a un contrôle syndiotactique de la polymérisation.

La synthèse dans ces conditions de réactions d'un poly(MAisobor) ayant une Tg°C supérieure à 180°C paraît quelque peu difficile car nous travaillons avec un léger excès de $n\text{-BuLi}$, très actif lui aussi en homopolymérisation du MAisobor. L'analyse RMN ^{13}C des poly(MAisobor) synthétisés par voie anionique et métallocénique ne nous permet pas de discerner une différence de stéréospécificité.

*En tout état de cause, le système catalytique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " est capable d'initier l'homopolymérisation du MAisobor en générant un polymère d'indice de polymolécularité inférieur à celui obtenu par voie anionique. Nous pouvons de ce fait continuer notre étude et envisager une copolymérisation à bloc MAM/MAisobor.*

II-2- Copolymérisation dibloc MAM / MAisobor

Nous avons réalisé deux copolymérisations diblocs en inversant les ordres d'additions séquentielles des deux monomères. Ainsi, le schéma ci-après correspond à une prépolymérisation du MAM suivie de celle du MAisobor.

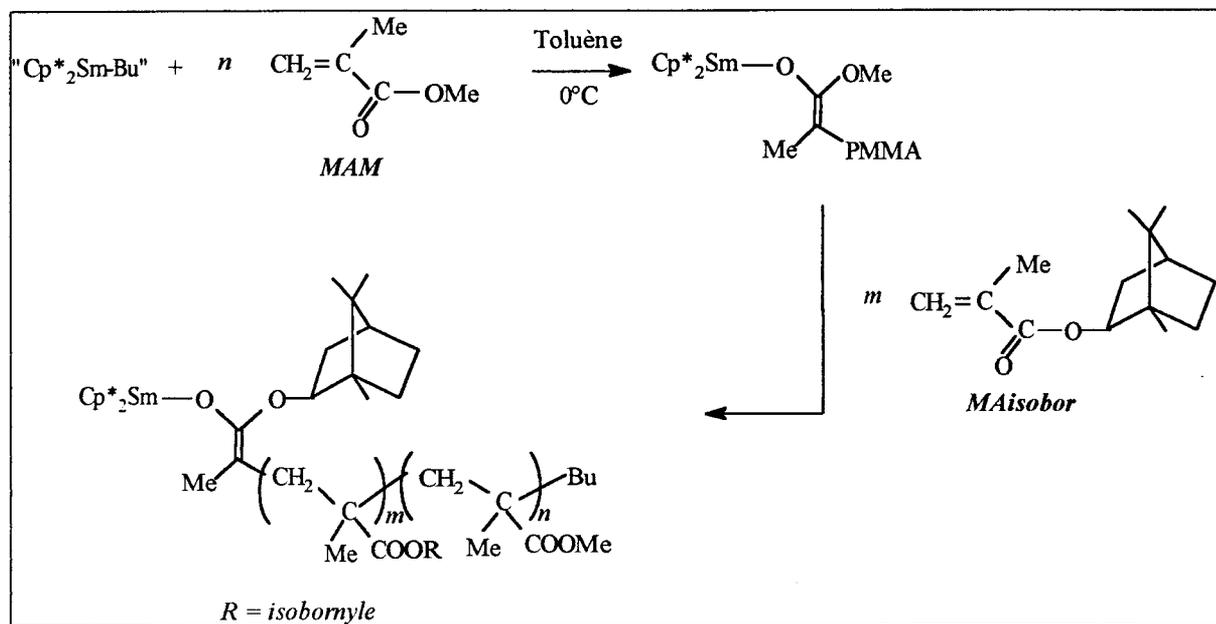


Schéma 3 : Copolymérisation dibloc MAM / MAisobor

Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau VI.

Tableau VI : Polymérisation dibloc MAM / MAisobor

Tests	Ordre d'addition	Mn (10^{-3})	PDi	Conversion %	Spectre GPC
3	MAM + MAisobor	130	2,3	90	unimodal
4	MAisobor + MAM	136	4,5	100	bimodal

Conditions : Alkylation $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1 mmole) par $n\text{-BuLi}$ (2 éq.) dans 20 ml Toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), MAM = 50 mmoles, MAisobor = 22 mmoles, Mn théo = 98 800, $T^\circ = 0^\circ\text{C}$. tps de prépolymérisations = 45 min., tps de polymérisation = 1h

L'exploitation de ces résultats est assez singulière. Nous remarquons que suivant l'ordre d'addition des monomères, les profils GPC des copolymères isolés sont très différents, notamment au niveau des indices de polymolécularités.

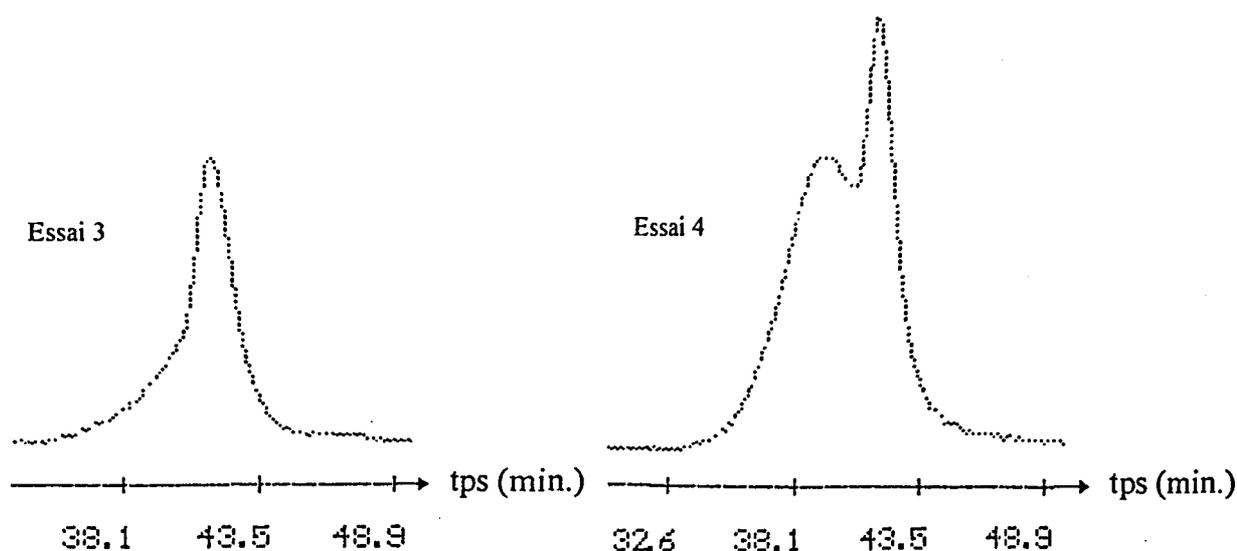


Schéma 4 : Profils GPC des essais de copolymérisations diblocs MAM/MAisobor et MAisobor/MAM

La bimodalité n'a pas été clairement mentionnée par Yasuda² lors de la synthèse de copolymères à blocs MAM / Acrylates. Par contre, il a remarqué qu'une prépolymérisation du MAM suivie de celle de l'acrylate de butyle générerait un copolymère dont l'indice de polymolécularité était très étroit (1,04). Alors que l'addition inverse conduit à un copolymère dont l'indice de polymolécularité était plus large (1,2). Ceci a été interprété par une désactivation partielle des chaînes en croissance. Nous pouvons avancer cette explication pour justifier de nos résultats en mentionnant que le MAisobor pourrait dans certains cas se comporter ainsi.

Toutefois, nous pouvons émettre deux hypothèses justifiant de cette bimodalité. Nous venons de voir que l'homopolymérisation du MAisobor par le système $\underline{\text{Sm}} / \text{BuLi}$ génère un polymère possédant un large indice de polymolécularité (2,8) et un $\overline{\text{Mn}}$ très élevé. Nous pouvons ainsi supposer que l'initiation de l'homopolymérisation est inégale, ce qui se caractérise par la présence de chaînes polymères de différentes longueurs. Par conséquent, l'addition du comonomère MAM pourrait se traduire par une copolymérisation préférentiellement sur les chaînes relativement courtes ($\overline{\text{Mn}}$ faible), pour des raisons de gênes stériques ou d'encapsulation des sites actifs par les chaînes poly(MAisobor). Nous avons à ce titre déjà mentionné les travaux de Yasuda concernant la condition à remplir pour pouvoir initier la polymérisation dibloc éthylène / MAM. Il faut que le $\overline{\text{Mn}}$ soit inférieur à 12 000. Cependant, il n'est pas inconcevable d'envisager une autre copolymérisation s'effectuant sur des $\overline{\text{Mn}}$ plus élevés. Dans les deux cas, les profils GPC doivent présenter une bimodalité.

Cette hypothèse reste valable si la copolymérisation inverse est envisagée. En effet, l'homopolymérisation du MAM donne un polymère dont l'indice de polymolécularité est relativement étroit ($PDI = 2$), donc des chaînes polymères pratiquement de la même longueur sont présentes en fin de polymérisation. L'addition du comonomère MAisobor se fait uniformément sur toutes les chaînes en croissances. Le profil GPC du copolymère résultant doit présenter une unimodalité.

La dernière hypothèse que nous pouvons formuler consiste à supposer qu'il y a deux copolymérisations parallèles. En effet, comme l'alkylation du précurseur chloré exige l'ajout d'un léger excès de $n\text{-BuLi}$, ce dernier peut initier pour partie la polymérisation des deux monomères MAM et MAisobor. Cependant, la présence relative des deux homopolymères susceptibles de se former avant l'addition du comonomère est inégale car nous avons vu précédemment que la polymérisation par voie anionique du MAisobor est quasiment quantitative contrairement à celle du MAM. De fait, l'homopoly(MAisobor) issu de la polymérisation par le $n\text{-BuLi}$ est en proportion supérieure à celle du PMMA. En conséquence, au cours de la polymérisation subséquente du comonomère, nous pouvons nous attendre à deux profils GPC différents :

- dans le cas où le MAM est le premier monomère, le $n\text{-BuLi}$ est responsable d'une partie négligeable de l'homopolymérisation du MAM, tout en étant consommé par des réactions de terminaison. Le MAisobor copolymérise ensuite sur l'espèce unique "Sm-énolate" pour donner majoritairement un profil "unimodal".

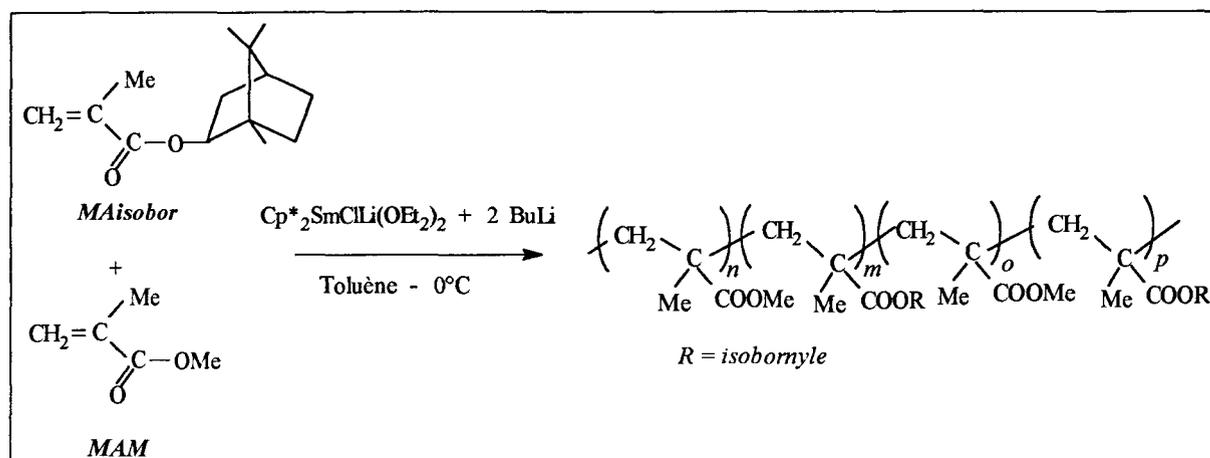
- dans le cas où le MAisobor est le premier monomère, le $n\text{-BuLi}$ est aussi responsable de la polymérisation MAisobor que l'espèce lanthanocénique. Le MAM copolymérise ensuite sur les deux espèces anionique et lanthanocénique pour donner un profil "bimodal".

Nous ne pouvons conclure notre étude en privilégiant une des deux hypothèses. Toutefois, nous pouvons confirmer qu'il est possible d'envisager des copolymérisations à blocs en les initiant par le système catalytique $\text{Cp}^ \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 / n\text{-BuLi}$.*

La suite de nos travaux a consisté à exploiter ce système en copolymérisation statistique MAM/MAisobor, de manière à augmenter la T_g du copolymère résultant.

II-3- Copolymérisation statistique MAM / MAisobor

Nous avons réalisé la synthèse de plusieurs copolymères statistiques en teneur croissante en monomère "chaleur". Les conditions de synthèses sont classiques. Les deux monomères, dilués dans 20 ml de toluène, sont versés dans le solvant de polymérisation à 0°C contenant la solution catalytique. Nous pouvons illustrer ce type de copolymérisation selon le schéma ci-après.



Nous n'avons pas étudié cinétiquement parlant les vitesses d'additions des deux monomères. Celles-ci peuvent être différentes et privilégier la polymérisation d'un des deux monomères. Ceci a été observé par Yasuda² lors de la copolymérisation statistique MAM / Acrylate. Un mélange MAM / acrylate de méthyle, ou éthyle, ou butyle a produit préférentiellement une copolymérisation à blocs plutôt qu'une polymérisation statistique.

Par contre, nous avons réalisé une étude comparée des différentes Tg°C obtenues en effectuant deux séries d'essais, l'une à conversion totale et l'autre à conversion partielle. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VII et VIII.

Tableau VII : Copolymérisation statistique du MAM / MAisobor - Conversion totale

Tests	Composition théorique % molaire MAM / MAisobor (mmoles MAM / MAisobor)	Composition calculée par RMN ¹ H	Conversion %	Tg°C	Mn 10 ⁻³	PDi	Spectre GPC
5	100 / 0 (50 / 0)	-	100	134	67	2	unimodal
6	88 / 12 (50 / 6,65)	89 / 11	94	132	60	2,7	unimodal
7	69 / 31 (50 / 22)	76 / 24	100	145	105	2,5	unimodal
8	50 / 50 (20 / 20)	50 / 50	90	135	67	2,6	unimodal
9	30 / 70 (10 / 24)	30 / 70	95	154	47	5,2	bimodal
10	0 / 100 (0 / 22)	-	100	180	96	2,8	unimodal

*Conditions : Alkylation Cp*₂SmClLi(OEt)₂ (0,1 mmole) par n-BuLi (2 éq.) dans 20 ml toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), T° = 0°C, tps de polymérisation 1h30*

Nous pouvons souligner que la composition calculée par RMN ^1H est voisine de la théorie. Tout comme nous l'avons remarqué lors de la copolymérisation à bloc MAisobor / MAM, l'analyse GPC du copolymère comportant 70 % de MAisobor est bimodale.

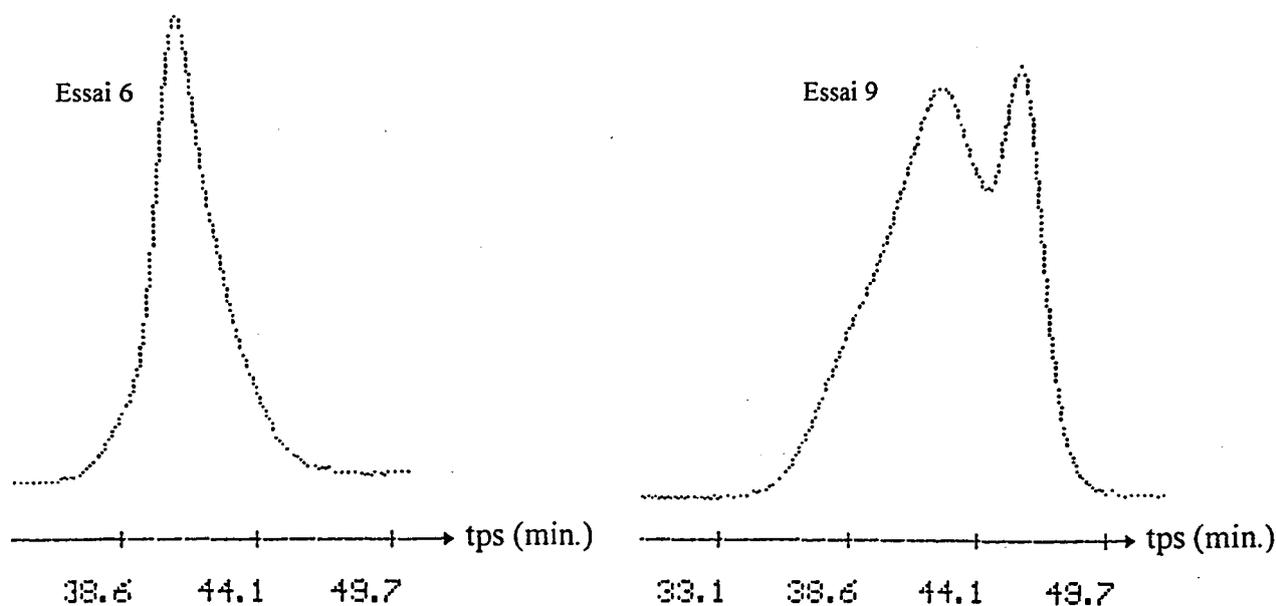


Schéma 6 : Profils GPC des essais de copolymérisations statistiques MAM / MAisobor à conversion totale

Il se pourrait qu'une initiation parallèle de (co)polymérisation (par voie anionique) ait été provoquée par la présence d'un léger excès de n-BuLi intrinsèque à la préparation de la solution catalytique. A moins que ce phénomène soit lié à une différence de réactivité des deux monomères. En effet, ceci a aussi été remarqué par Yasuda (ce chapitre p 159) lors de la copolymérisation statistique de l'acrylate de butyle et du MAM.

Afin de vérifier si la bimodalité est plutôt due à une différence des vitesses d'insertion des monomères bien plus qu'à la présence d'un léger excès de n-BuLi, nous avons réalisé une deuxième série d'essais, à conversion partielle. Les résultats sont consignés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Copolymérisation statistique MAM / MAisobor - Conversion partielle

Tests	Composition théorique % molaire MAM / Maisobor (mmoles MAM / MAisobor)	Composition calculée par RMN ^1H	Conv. %	Tg°C	Mn 10^3	PDi	Spectre GPC
11	100 / 0 (50 / 0)	-	100	134	67	2	unimodal
12	88 / 12 (50 / 6,65)	90 / 10	54	132	58	1,5	unimodal
13	69 / 31 (50 / 22)	76 / 23	58	137	60	2	unimodal
14	50 / 50 (20 / 20)	50 / 50	46	144	63	2	bimodal
15	30 / 70 (10 / 24)	29 / 71	35	150	64	3,2	bimodal
16	0 / 100 (0 / 22)	-	100	180	96	2,8	unimodal

Conditions : Alkylation $\text{Cp}^ \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2$ (0,1 mmole) par $n\text{-BuLi}$ (2 éq.) dans 20 ml toluène - Polymérisation solvant Toluène (100 ml), $T^\circ = 0^\circ\text{C}$, tps de polymérisation = 6 min.*

Nous pouvons à nouveau constater que les compositions des copolymères déterminées par RMN ^1H sont voisines de celles de la théorie. Par contre, il est extrêmement intéressant de souligner que lorsque la concentration en MAisobor est inférieure à celle du MAM, les profils GPC sont à nouveau caractérisés par une unimodalité. Dès que les proportions sont inversées, la bimodalité réapparaît. Ces résultats semblent confirmer que dès que la concentration en MAisobor est assez appréciable, il y a au moins deux (co)polymères présents.

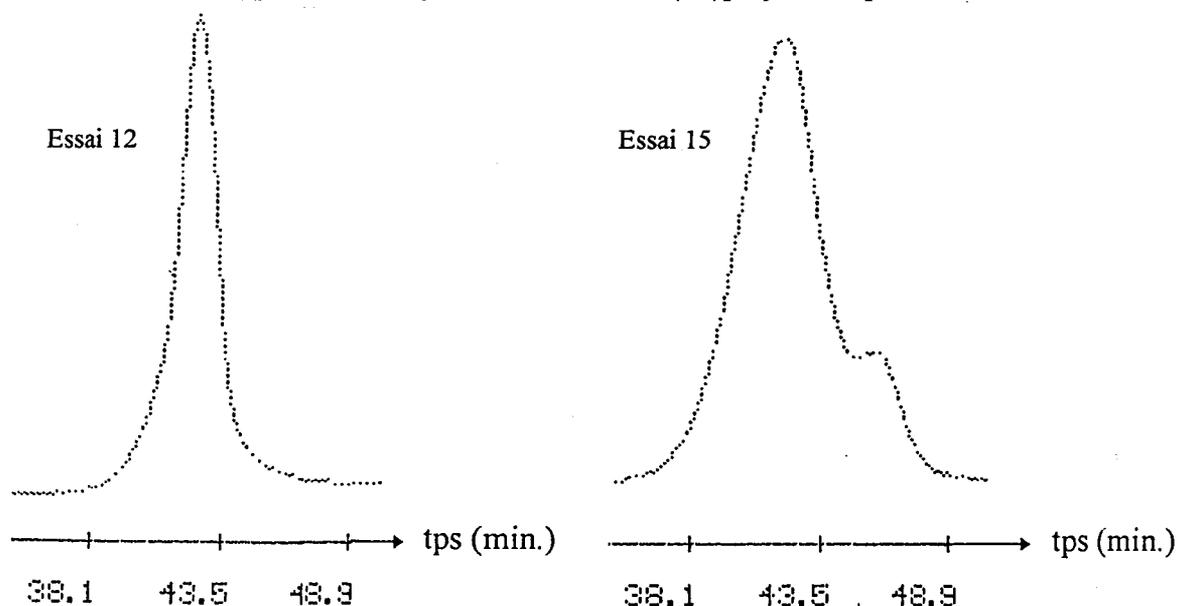


Schéma 7 : Profils GPC des essais de copolymérisations statistiques MAM / MAisobor à conversion partielle

Par la suite, nous avons examiné les valeurs des différentes Tg°C obtenues en les comparant à celles déduites de la loi de Fox, caractérisant un copolymère purement

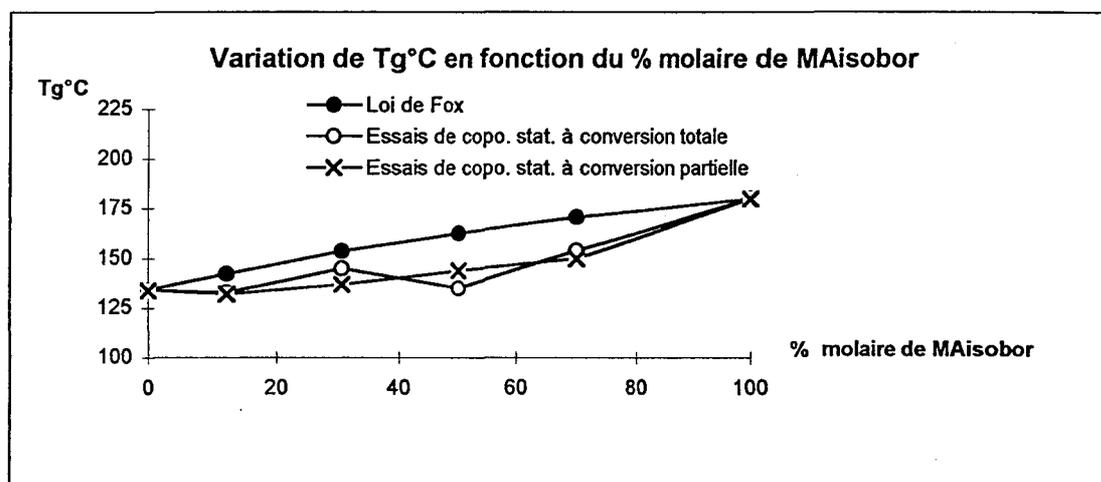
statistique. Selon cette loi, il est possible d'établir une relation entre les T_g °C des copolymères synthétisés et la proportion relative d'un monomère par rapport à l'autre.

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2}$$

Loi de Fox

T_g, T_{g1}, T_{g2} = températures de transition vitreuse théorique du copolymère, PMMA et du poly(MAisobor) / W_1, W_2 = % massique de MAM et du MAisobor.

Les différentes valeurs sont illustrées dans le schéma ci-après.



Nous remarquons que l'évolution des T_g °C à conversion partielle est relativement linéaire tant que le pourcentage molaire en MAisobor est inférieur à 70%. Toutefois, nous ne nous rapprochons pas des valeurs théoriques ceci pourrait être imputé à la présence des deux polymérisations parallèles que nous avons évoquées précédemment.

*En conclusion, nous n'avons que partiellement mis en évidence la faculté du système catalytique tel que nous le synthétisons à générer un copolymère statistique. Les réactions de polymérisations parallèles observées (présence d'un léger excès de n -BuLi inhérent au mode de synthèse du catalyseur " Cp^*_2Sm-Bu ") au cours de cette étude posent cependant quelques problèmes de validité de nos résultats.*

CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Le système catalytique $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ / n-BuLi est apte à initier des copolymérisations à blocs et statistiques. Toutefois, le mode de synthèse de l'espèce active unique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " est très délicat dans la mesure où nous ne pouvons pas éviter la présence d'un excès d'agent alkylant. Ce dernier, pourtant très peu actif en homopolymérisation du MAM, permet l'initiation du MAisobor, ce qui se traduit souvent par la génération d'une réaction parasite éventuellement caractérisée en GPC par un profil bimodal. Il serait intéressant de synthétiser un catalyseur identique à celui utilisé par Yasuda afin de vérifier par exemple si les T_g alors obtenues se rapprochent de celles de la loi de Fox.

CONCLUSION GENERALE

L'étude concernant le choix de l'alkylant (dialkylmagnésien ou lithien) du précurseur chloré $\text{Cp}^* \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2$ nous a amenés à privilégier le système Sm / RLi par rapport au système Sm / BEM en raison de la stéréospécificité et de l'activité catalytique qu'il induit en homopolymérisation du MAM. Par ailleurs, nous avons pu établir les limites de ce système en mettant en évidence la présence d'une réaction de polymérisation du MAM parallèle susceptible d'être initiée par le lithien dès qu'il est mis en excès.

Les travaux concernant l'ajout d'agents de transfert de chaînes ont permis de relever deux points importants:

- la présence d'agents protolysants tels que H_2 ou R_3SiH ou d'éther d'énol silylé $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{OSiMe}_3$ bien que ne permettant pas d'induire un transfert, n'interrompt pas la polymérisation dans des conditions de réactions spécifiques.

- par contre, dès qu'un composé cétonique à méthylène actif, un agent protolysant tel qu'un énol ou un organométallique est associé au système catalytique en cours de propagation, il y a arrêt de la polymérisation.

Ces diverses approches nous autorisent ainsi à penser qu'il est encore possible d'étudier d'autres types d'agents de transfert dont la réactivité se situe entre les deux extrêmes cités précédemment.

La copolymérisation de monomères polaires a permis de mieux définir le système catalytique Sm /RLi. En effet, nous avons mis en évidence que l'espèce catalytique "Sm-R" générée par l'addition d'un excès de lithien pouvait être versatile en fonction du monomère utilisé. Si ce dernier est à la base très réactif envers le BuLi, il y a de fortes chances d'induire deux types de polymérisations, l'une anionique et l'autre métallocénique.

Une de perspectives de développement serait d'envisager un choix judicieux de l'alkylant afin d'éviter tout risque de réaction parallèle.

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

En raison de la grande sensibilité des organolanthanides à l'oxygène et à l'humidité, les synthèses et réactions de polymérisations ont été effectuées en récipients parfaitement étanches, dits tubes de Schlenk, préalablement séchés dans une étuve à 140°C, puis purgés sous vide et sous courant d'argon. Au cours des différentes manipulations, les tubes de Schlenk sont maintenus sous argon par un système classique de double rampe permettant de mettre les appareillages soit sous vide, soit sous argon.

I- MATERIEL

I-1- La rampe

Il s'agit d'une rampe classique en verre comportant une rampe à vide et une rampe à argon. Elle est constituée d'un minimum de raccords afin d'obtenir un vide d'au moins 10^{-2} mmHg. Les seules connexions en tuyaux à vide sont les raccords pompe - rampe et argon - rampe ainsi que les quatre autres tuyaux destinés à la verrerie. Des robinets deux voies sont graissés avec de la graisse Apiezon H (Prolabo).

L'alimentation de la rampe se fait par l'argon N 56 (Air Liquide) passant préalablement sur un filtre à eau (oxisorb) et un filtre à oxygène (oxisorb) sous une pression absolue de 4 à 5 bars. Le vide est assuré par une pompe à vide primaire séparée de la rampe à vide par un piège. Ce dernier remplit deux fonctions qui sont celles de protéger la pompe et celle de maintenir un bon vide. En aucun cas ce piège ne sera utilisé pour l'évaporation et la condensation des solvants de réaction. L'utilisation d'un deuxième piège branché sur la rampe sera dans ce cas nécessaire.

Les quatre tuyaux de travail, dès qu'ils ne sont plus utilisés, sont raccordés sur un dessiccateur (régulièrement purgé) contenant du P_2O_5 .

L'arrêt de la rampe s'effectue par une remise à pression atmosphérique de la rampe à vide au moyen de la rampe à argon suivi d'un raccordement par l'un des quatre tuyaux sur un bulleur à mercure extérieur au système.

I-2- La boîte à gants

De marque MBraun, modèle MB 150, 2 postes, elle est alimentée par de l'azote N 60 ($O_2 < 0,1$ ppm ; $H_2O < 6$ ppm). Deux bancs de mesure permettent de contrôler les teneurs en eau et en oxygène contenus dans l'atmosphère de la boîte à gants. Elle est équipée d'un congélateur, de deux sas (75 L et 9 L), ainsi que d'une circulation interne des gaz ($30 \text{ m}^3 / \text{h}$) qui sont purifiés sur tamis moléculaire et sur catalyseur de désoxygénation composé de cuivre. Ce catalyseur peut être régénéré par réduction sous courant d'azote / hydrogène (7 % H_2).

L'ensemble des pesées des réactifs solides et des catalyseurs est effectué en boîte à gants. Il est impératif que les introductions de produits s'accompagnent d'un passage sous vide par l'intermédiaire du sas. De ce fait, les tubes de Schlenk doivent être préalablement mis sous vide. Les liquides sont quant à eux transférés dans des ballons obturés par des Rotaflo et non par des bouchons en verre.

II- PURIFICATION DES SOLVANTS

Les solvants utilisés sont préalablement épurés des inhibiteurs (peroxydes) par une première percolation sur colonne d'alumine basique superactivée (Woelm OSI) pour être stockés sur $CaCl_2$.

Ils sont ensuite séchés, purifiés en présence de benzophénone, distillés sous azote et prélevés à l'aide seringues.

- ♦ l' Et_2O est distillé sous azote, sur alliage Na/K (1/4);
- ♦ le THF est distillé sous azote sur potassium;
- ♦ le Toluène est distillé sous azote sur sodium.

Une dernière étape de purification (destinée à éliminer l'oxygène éventuellement introduit lors des prélèvements) consistera à gégazer les solvants suivant la méthode du point de congélation qui permet d'obtenir des concentrations en oxygène inférieures au ppm.

III- LES REACTIFS

Le pentaméthylcyclopentadiène (Aldrich) utilisé sans purification préalable, est prélevé sous courant d'argon.

Les chlorures de lanthanide anhydres (Strem Chemical) pesés en boîte à gants ne sont pas soumis à une purification.

Le butyléthylmagnésium BEM (Texas Alkyl) est livré à 20 % dans l'heptane (1,33 M) et prélevé sous courant d'argon.

Les divers lithiens RLi (n-Buli, MeLi) (Aldrich) sont prélevés sous courant d'argon et dilués dans le solvant adéquat.

Le tertibutylate de sodium tBuONa (Aldrich) est introduit en boîte à gants.

Le fluorure de tétrabutylamonium NBu₄F (Aldrich) et la triméthylsilyl diméthyl amine Me₂N-SiMe₃ (Aldrich) sont transférés sous argon dans un tube de Schlenk et rapidement utilisés.

La *N,N,N,N*-tetraméthyléthylène diamine TMEDA est distillée sous vide sur sodium et conservée sous argon.

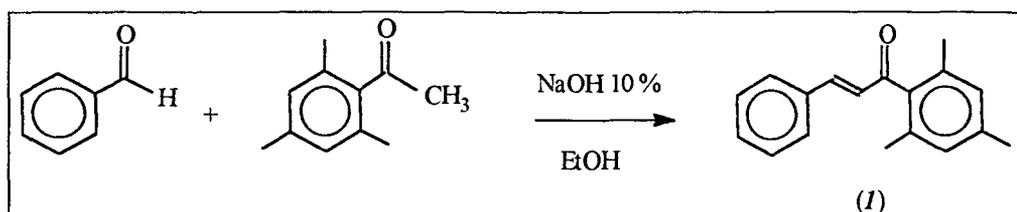
Les silanes Ph₂SiH₂ et PhSiH₃ (Aldrich) ainsi que l'acétal silylé (MTDA) (Aldrich) sont séchés sur CaH₂, distillés sous vide et conservés sous argon.

L'acétylacétone, l'acétoacétate de méthyle et le malonate de diméthyle (Aldrich) sont séchés sur CaH₂, distillés sous vide et conservés sous argon.

La cyclopenténone (Aldrich) est distillée sous vide sur sodium et conservée sous argon.

L'énol est synthétisé selon le mode opératoire ci - dessous et stocké en boîte à gants¹.

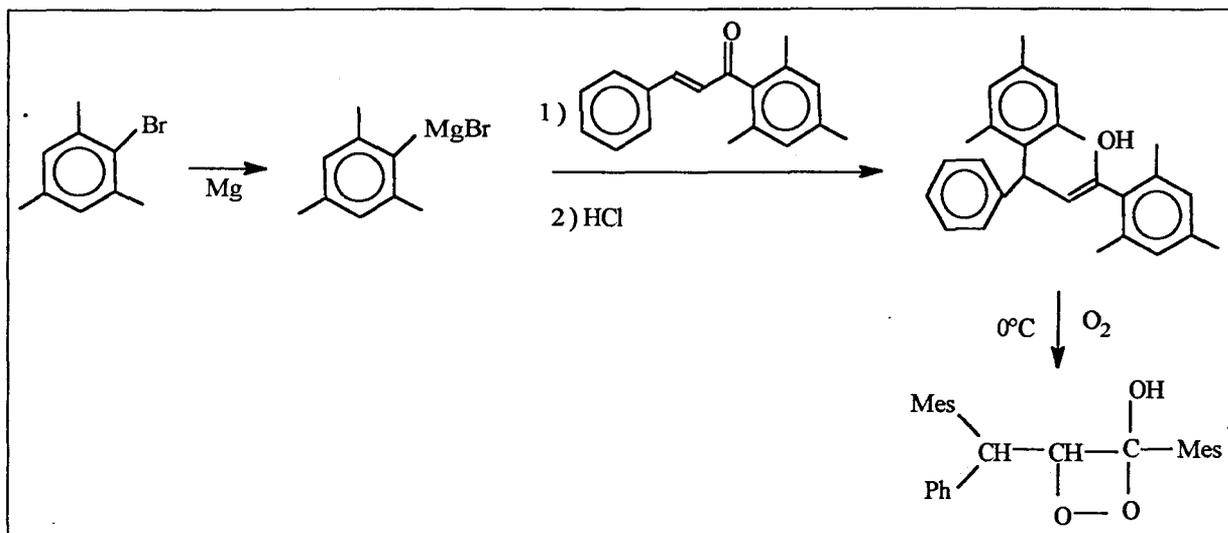
① Synthèse du "benzalacétomésitylène"



¹ R.C. Fuson, E.W. Maynert, W.J. Shenk Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1939 (1945)

Dans 50 ml d'éthanol, un mélange de benzaldéhyde (5,3 g, 50 mmoles), d'acétomésitylène (8,1 g, 50 mmoles) et de NaOH (2 ml à 10 %) est mis à réagir durant 4 heures. La chalcone (benzalacétomésitylène) identifiée par RMN ^1H est récupérée avec un rendement de 92 % sous forme d'aiguilles jaunes.

② Synthèse du Peroxyde de 1,3-dimésityl-3-phényl-propen-1-ol



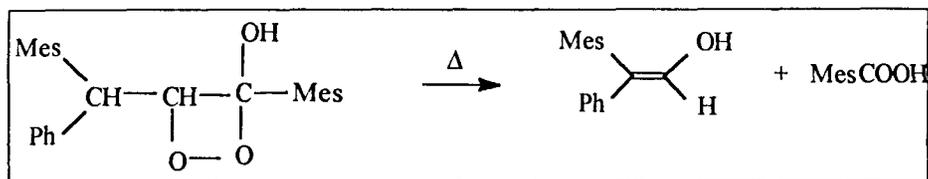
Dans 50 ml d'éther absolu à reflux contenant le réactif de Grignard MesMgBr préparé à partir de 1 g de magnésium et de 9 g de bromomésitylène, sont additionnés en 30 minutes 4 g de benzalacétomésitylène (dissous dans 25 ml d'éther).

Le reflux est maintenu durant 30 minutes supplémentaires. Le mélange est ensuite versé dans une solution HCl / glace puis extrait à l'éther de pétrole.

Les phases organiques sont transférées dans un tube de Schlenk et maintenues durant 18 heures à 0°C sous balayage d'oxygène. Une légère décoloration de la solution est observée ainsi que l'apparition d'un précipité blanc.

En conservant le milieu réactionnel à une température inférieure à 20°C, la solution précédente est concentrée de moitié. Une décantation de cette dernière suivie d'une filtration inverse et d'un séchage sous vide, conduit à 5 g d'une poudre blanche identifiée en RMN ^1H , ^{13}C et en spectrométrie de masse comme étant le peroxyde attendu.

③ Synthèse de l'énol correspondant



Dans un tube de Schlenk 1 g du peroxyde est soumis à un chauffage progressif. Le produit se décompose en produisant une fumée et une huile jaune. L'huile récupérée est diluée dans l'éther et extraite par fractions de 15 ml par une solution de carbonate de sodium (à 7%). Cette solution neutralisée à l'acide permet d'isoler l'acide mésitoïque.

Les phases étherées sont lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées sous vide. L'huile obtenue est reprise dans l'éther de pétrole et refroidie à $-40^\circ C$. Des cristaux blancs se forment. Les analyses RMN 1H , ^{13}C et spectrométrie de masse confirment la présence de l'énol.

Les monomères méthacrylate de méthyle (MAM) et méthacrylate d'isobornyle (MAisobor) sont séchés quatre jours sur CaH_2 , distillés sous vide et conservés sous argon à l'abri de la lumière à $-40^\circ C$.

L'éthylène (N 26, Air Liquide) contient moins de 10 ppm en O_2 et moins de 5 ppm en H_2O . Il est purifié par passage sur un filtre à eau (oxisorb) puis sur KOH.

IV- METHODES D'ANALYSES

Analyses RMN 1H : les spectres des PMMA synthétisés ont été effectués sur un appareil Bruker AC 300 MHz, dans le $CDCl_3$.

Analyses GPC : elles ont été réalisées sur Waters avec un détecteur réfractométrique et muni de trois colonnes en série Shodex.

Type de Colonnes	Limites d'exclusions
1 colonne A-8025	$2 \cdot 10^4$
2 colonnes A-80 M	$5 \cdot 10^7$

Le solvant de solubilisation et d'élution des PMMA est le THF (Aldrich > 99%). Le volume injecté est de 200 à 300 μ l d'une solution à 0,5 % massique dans le THF. Le débit est de 1 ml / min.

Les Mn ont été déterminés par rapports à des étalons standards de polystyrènes dont les Mn évoluent de 687 à 1 447 000 (687 - 2727 - 4075 - 12860 - 24150 - 45730 - 95800 - 184200 - 641340 - 1 447 000).

V- TECHNIQUES OPERATOIRES UTILISEES

V-1- Les transferts

Les liquides (solvants ou réactifs) sont introduits (ou soutirés) dans les tubes de Schlenks à l'aide, soit de seringues s préalablement séchées en étuve à 140°C, soit de canules stockées à l'étuve et purgées sous courant d'argon.

V-2- Séparation solide - liquide

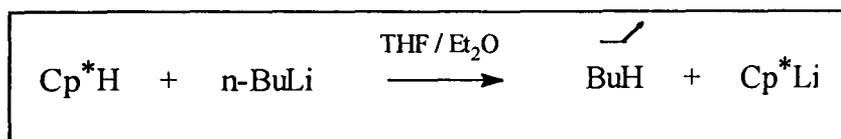
Au cours de la synthèse du précurseur catalytique $Cp^*_2SmCl_2Li(EtO_2)_2$ deux types de séparation solide - liquide sont employés.

Lorsque des précipités extrêmement pulvérulents (par exemple LiCl) seront présents en solution, nous utiliserons la méthode de décantation. Par contre, si une filtration est possible (récupération de Cp^*Li), elle sera effectuée grâce à une canule sous courant d'argon sur fritté N°4.

V-3- La cristallisation

On retrouve cette technique dans la synthèse du précurseur catalytique. L'apparition de cristaux se fait après avoir stocké au congélateur pendant plusieurs jours, le tube de Schlenk contenant en solution étherée le catalyseur. Les cristaux sont ensuite séparés de la solution mère par décantation, lavés avec de petites fractions de solvant froid et séchés sous vide.

VI- SYNTHÈSES

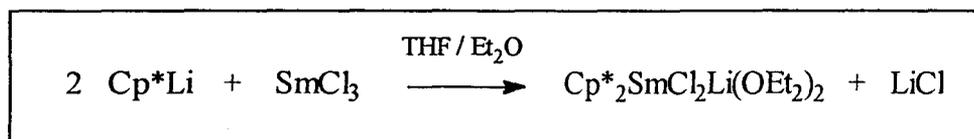
VI-1- Synthèse de Cp*Li²

Dans un tube de Schlenk d'une capacité de 300 ml, on introduit 4.9 g de Cp*H (35.8 mmoles), 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 10 M / Hexane dans 50 ml de Et₂O à 0°C) est additionnée 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, voire 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 séché 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).

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

*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.*

VI-2- Synthèse de Cp*₂SmCl₂Li(OEt)₂³

Dans un tube de Schlenk, 4.7 g de Cp*Li (33 mmoles) et 4.14 g de SmCl₃ 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 (SmCl₃ et Cp*Li) se dissolvent pour donner une solution rouge limpide.

² M.A. Lyle, A.P. Stobart, A.P. Hagen, *Inorg. Synth.*, 17, 178, (1977)

³ T. Don Tilley, R.A. Andersen, *Inorg. Chem.*, 20, 3267, (1981)

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 Et₂O. 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 oranges [Cp*₂SmCl₂Li(OEt₂)₂] sont récupérés et conservés dans la boîte à gants.

Le rendement d'environ 60% à la première cristallisation est augmenté à 70% lors de la deuxième cristallisation.

Remarque : Si l'éther est complètement évaporé, un produit de couleur rouge apparaît. Il s'agit probablement du complexe Cp*₂SmCl(THF).

VI-3- Alkylation du système catalytique

Dans un tube de Schlenk contenant le complexe Cp*₂SmCl₂Li(EtO₂)₂ (0,1 mmole) pesé en boîte à gants, sont transférés 20 ml de toluène. Une fois le complexe dissous, on ajoute la quantité désirée de n-butyléthylmagnésium BEM ou de lithien RLi. On laisse réagir durant 1 heure à température ambiante puis la solution catalytique est transvasée dans le Schlenk de polymérisation au moyen d'une canule.

VII- TESTS DE POLYMERISATIONS

VII-1- Homopolymérisation de l'éthylène

Ces tests de polymérisations ont été développés au cours du chapitre II partie B.

N.B. : La pale d'agitation ainsi que toute la verrerie ont été stockées à l'étuve, refroidies sous vide et purgées trois fois sous courant d'argon.

Dans un tube de Schlenk double enveloppe muni d'une agitation mécanique, d'une arrivée d'éthylène et d'un SVL (permettant l'introduction des réactifs), le solvant de

polymérisation (toluène) est introduit puis saturé en éthylène sous vive agitation à la température requise (0°C). Le milieu est mis au repos par arrêt de l'agitation, et la solution catalytique ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / tBuONa / BEM) est alors injectée. La consommation en éthylène en fonction du temps est suivie par l'intermédiaire de rotamètres.

Le catalyseur est neutralisé par l'addition d'éthanol et le polymère est précipité dans un grand volume d'éthanol.

VII-2- Homopolymérisation de monomères polaires

Le mode opératoire décrit concerne aussi bien l'homopolymérisation du MAM que celle du MAisobor. La seule différence se situe au niveau du solvant de précipitation.

Dans un Schlenk d'une contenance de 500 ml, séché en étuve, refroidi sous vide et purgé sous courant d'argon (trois fois), 80 ml de toluène dégazés (solvant de polymérisation) sont introduits. Le récipient est ensuite mis sur bain de glace. Lorsque la solution catalytique ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / tBuONa / BEM ou ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ / RLi) est transférée et que la température réactionnelle du milieu est stabilisée à 0°C, le monomère polaire 5 ml (MAM = 50 mmoles - MAisobor = 22 mmoles) est additionné à l'aide d'une seringue .

La réaction est généralement menée durant une heure lorsque l'alkylant du précurseur chloré est un lithien. En fin de réaction, le catalyseur est neutralisé par une petite quantité d'éthanol (10 ml).

Le polymère est enfin précipité dans un grand volume de non-solvant (PMMA *heptane* - poly(MAisobor) *éthanol*).

Après filtration et séchage à l'étuve (75°C) un polymère se présentant sous la forme d'une poudre blanche très fine est récupéré.

VII-3- Copolymérisations à bloc Ethylène / Méthacrylate de Méthyle par le système Sm / BuLi

N.B. : les résultats de ces tests n'ont pas été développés dans la thèse en raison des difficultés de reproductibilités des résultats par rapport à ceux de Yasuda.

Une prépolymérisation de l'éthylène est d'abord réalisée dans les conditions décrites ci-avant. Le temps de réaction est relativement court (30s à 1 min) de manière à ne pas

observer une précipitation du polymère dans le milieu réactionnel et d'éviter de former de trop longues chaînes qui encapsuleraient les centres actifs.

Lorsque le temps de prépolymérisation est atteint, l'arrivée d'éthylène est fermée, le milieu réactionnel purgé et l'atmosphère saturée en argon. Suivant la température de copolymérisation (0°C ou 35°C) le milieu réactionnel est refroidi et le comonomère MAM est injecté à l'aide d'une seringue.

La copolymérisation est parachevée au bout d'une heure et le copolymère précipité dans un grand volume d'heptane. Après filtration, il sera purifié par extraction à l'acétone dans un appareil Kumagawa.

VII-4- Copolymérisations à blocs et statistiques de monomères polaires

VII- 4- 1- Copolymérisations à blocs MAM / MAisobor ou MAisobor / MAM

Dans un tube de Schlenk d'une contenance de 500 ml, 80 ml de toluène dégazé sont refroidis sur bain de glace. La solution catalytique ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{BuLi}$) est transférée dans le solvant de polymérisation et le prépolymérisation d'un des deux monomères est réalisée. Au bout de $\frac{3}{4}$ ou 1 heure, le deuxième monomère est injecté. La réaction est menée durant 1 heure supplémentaire avant de neutraliser le catalyseur par quelques ml d'éthanol et de précipiter le copolymère résultant dans un grand volume de non - solvant ici l'*éthanol*.

VII- 4- 2- Copolymérisations statistiques MAM / MAisobor

Dans un tube de Schlenk d'une contenance de 500 ml, 80 ml de toluène dégazé sont refroidis sur bain de glace. La solution catalytique ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2 / \text{BuLi}$) est transférée dans le solvant de polymérisation. Dès que le mélange réactionnel atteint la température de polymérisation (0°C), une solution contenant les quantités désirées des deux monomères MAM / MAisobor dilués dans un volume de 20 ml de toluène, est additionnée à l'aide d'une canule à la solution catalytique.

Suivant le test, les réactions sont menées à conversion totale (1 heure) ou partielle (5 à 6 minutes). En fin de réaction le catalyseur est neutralisé par quelques ml d'éthanol et le copolymère résultant est précipité dans un grand volume de non - solvant *éthanol* ou *heptane* si le % molaire en MAM est supérieur ou égal à 50.

VIII- MISE EN OEUVRE DES REACTIONS DE TRANSFERT

Le mode opératoire décrit ci - après est commun à toutes les réactions de transfert sauf mentions.

Dans un Schlenk d'une contenance de 500 ml, séché en étuve, refroidi sous vide et purgé sous courant d'argon (trois fois), 80 ml de toluène dégazé (solvant de polymérisation) sont introduits. Le récipient est ensuite mis sur bain de glace. Lorsque la solution catalytique ($\text{Cp}^* \text{SmCl}_2 \text{Li}(\text{OEt})_2 / \text{RLi}$) est transférée et que la température réactionnelle du milieu est stabilisée à 0°C, le monomère polaire MAM (5 ml, 50 mmoles) est additionné à l'aide d'une seringue.

La réaction est généralement menée durant une heure si l'agent de transfert est additionné en début de polymérisation. En fin de réaction, le catalyseur est neutralisé par une petite quantité d'éthanol (10 ml) et le PMMA est précipité dans un grand volume d'heptane.

① En présence de H_2

Si la réaction ne se fait pas sous pression, elle est réalisée dans un tube de Schlenk par barbotage d'hydrogène directement dans le mélange réactionnel et sous atmosphère d'hydrogène.

Dès qu'il s'agit de travailler sous pression d'hydrogène, nous utiliserons un autoclave dans lequel la solution catalytique et 60 ml de toluène seront transférés sous courant d'argon. Par la suite, l'autoclave sera purgé de l'argon présent et pressurisé entre 12 et 50 bars d'hydrogène. Le MAM dilué dans 10 ml de toluène sera additionné au rythme de 1 ml /minute par l'intermédiaire d'une pompe.

Dans tous ces tests de polymérisation, des PMMA ont été quantitativement synthétisés.

② En présence de PhSiH_3 et $\text{Me}_2\text{N-SiMe}_3$

Le silane est mis à réagir avec la solution catalytique durant un temps bien déterminé (avec ou sans dégagement gazeux). Cette solution est transférée dans le Schlenk contenant le solvant (toluène) de polymérisation à 0°C. Le MAM est ensuite additionné.

Si le silane et la solution catalytique sont maintenus sous agitation durant 1 heure, la polymérisation n'est pas parachevée. Selon le rapport Silane / "Sm-Bu" (8, 80) un rendement entre 27 et 13% est observé. Par contre, si le temps de réaction est restreint à 2 ou 3 minutes, un PMMA est obtenu quantitativement.

L'amine est additionnée en début de polymérisation au bout de 1 minute (le protocole opératoire suivi est classique). La polymérisation est parachevée quel que soit le rapport Amine / "Sm-Bu" envisagé.

③ En présence d'un éther d'énol silylé le MTDA ou $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})\text{OSiMe}_3$

Dans un premier temps nous avons fait réagir le MTDA sur le précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ non alkylé durant 1 heure dans 20 ml de toluène. Cette solution a été transférée dans le solvant de polymérisation, refroidie à 0°C puis additionnée du MAM 5 ml (50 mmoles). Aucune polymérisation n'a eu lieu.

Dans un deuxième temps, le MTDA et la solution catalytique ont été mis en présence durant ¼ d'heure dans le solvant de polymérisation. Le mélange réactionnel est ensuite soit refroidi à 0°C, soit maintenu à température ambiante avant l'addition du MAM. Des PMMA ont été quantitativement isolés.

Dans un dernier temps deux polymérisations parallèles du MAM ont été réalisées soit :

- en présence de (MTDA + NBu_4F) mis à réagir durant 10 minutes dans 30 ml de THF à température ambiante et maintenus sous agitation durant 1 nuit après addition du MAM (5 ml, 50 mmoles). Un rendement quantitatif est observé en fin de réaction.

- en présence de (MTDA + NBu_4F) mis à réagir durant 10 minutes dans 30 ml de THF et de ($\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ + 2 n-BuLi) mis à réagir durant 1 heure dans 20 ml de toluène. Ce mélange réactionnel transféré dans 80 ml de toluène est ensuite additionné de MAM (5 ml, 50 mmoles) et maintenu sous agitation durant 2 heures à température ambiante. Seulement 27% de PMMA sont isolés.

④ En présence de cétones énolisables : acétylacétone, acétoacétate de méthyle et malonate de diméthyle

- en présence de déoxybenzoïne

Cette cétone est additionnée en début de polymérisation au bout de 1 minute. Plus le rapport cétone / "Sm-Bu" augmente, plus le rendement est affecté diminuant de 96 à 78 % pour des rapports de 1, 10 et 60.

- en présence de cétones à méthylènes actifs

Tout d'abord, les cétones sont additionnées en début de polymérisation au bout de 1 minute. Les réactions de polymérisation sont interrompues par ces composés. Les rendements sont d'environ 60 %.

L'autre méthode de polymérisation consiste à prépolymériser le MAM (1 ml, 10 mmoles), à additionner les cétones (réaction durant 30 minutes) et à tenter de réinitier la polymérisation. Dans tous les cas, aucune reprise de polymérisation n'a été observée. Seule la première dose de monomère a été polymérisée.

⑤ En présence de l'énol $\text{Ph}(\text{Mes})\text{C}=\text{C}(\text{OH})\text{H}$

L'énol a été additionné en début de polymérisation, au bout de 1 minute. Un rendement de 66 % a été remarqué.

Nous avons ensuite fait réagir l'énol sur l'espèce "Sm-Bu", ce mélange n'a donné qu'un rendement de 55 %.

⑥ En présence d'une cétone α,β -insaturée : la cyclopenténone

Nous avons opéré de deux façons différentes :

- polymérisation simultanée du mélange cyclopenténone / MAM. La polymérisation n'a pas été parachevée.

- prépolymérisation du MAM (1 ml, 10 mmoles) suivie de l'addition de la cyclopenténone. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 30 minutes puis 3 ml (30 mmoles) de MAM sont injectés en vue de réinitier la polymérisation. Seule la première dose de MAM a été polymérisée, il n'y a pas eu de reprise de polymérisation.

⑦ En présence de dérivés organométalliques - BuMgEt (BEM) et n-BuLi

- en présence du BEM

La solution catalytique " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " préparée par réaction d'alkylation du précurseur chloré $\text{Cp}^*_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ avec 2 équivalents de n-BuLi est transférée dans les 80 ml de toluène (solvant de polymérisation). Le BEM est additionné à cette solution et mis en contact durant 5 minutes. Le mélange réactionnel est par la suite refroidi sur bain de glace à 0°C puis 5 ml (50 mmoles) de MAM sont versés. La réaction menée durant 2 heures conduit à 25 % de rendement.

- en présence du BuLi

Cette polymérisation a été réalisée par additions successives de MAM et de n-BuLi.

- Tout d'abord, la solution catalytique initiale " $\text{Cp}^*_2\text{Sm-Bu}$ " préparée comme ci-dessus, est transféré dans les 80 ml de toluène refroidis à 0°C . Une première dose de MAM 1 ml (10 mmoles) est prépolymérisée durant 20 minutes. 2 équivalents par rapport au samarium de n-BuLi sont ensuite additionnés et mis à réagir durant $\frac{1}{4}$ d'heure.

- Une nouvelle dose de MAM (1 ml, 10 mmoles) est réinjectée et polymérisée durant 20 minutes. Nous versons à nouveau 2 équivalents de n-BuLi et maintenons sous agitation durant $\frac{1}{4}$ d'heure. Ce protocole est suivi jusqu'à avoir 50 mmoles de MAM dans le mélange réactionnel. Le but étant d'observer un seul profil en GPC correspondant à un PMMA possédant un $M_n = 10\,000$, si le transfert a lieu. Le rendement final n'est que de 60%.

