

N° d'ordre : 2900

Thèse

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **THOMAS DALET**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **POLYMÈRES**

**ÉTUDE DE L'ACTIVATION DES MÉTALLOCÈNES
PAR DE NOUVEAUX DÉRIVÉS ALUMINIQUES:
APPLICATION À LA POLYMÉRISATION DES
OLÉFINES**

Soutenue le 03 décembre 2004

Après avis de :

Mr.	F. PÉRUCH	Chargé de Recherche, Institut Charles Sadron, Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Mme.	M. R. RIBEIRO	Professeur, Instituto Superior Técnico de Lisbonne	<i>Rapporteur</i>

Devant la commission d'examen formée de :

Mr.	A. SOUM	Professeur, ENSCPB, Bordeaux 1	<i>Président</i>
Mme.	M. R. RIBEIRO	Professeur, Instituto Superior Técnico de Lisbonne	<i>Rapporteur</i>
Mr.	F. PÉRUCH	Chargé de Recherche, Institut Charles Sadron, Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Mr.	M. ÉTIENNE	Professeur, Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse	<i>Examineur</i>
Mr.	A. DEFFIEUX	Directeur de Recherche, CNRS, Bordeaux 1	<i>Examineur</i>
Mr.	H. CRAMAIL	Professeur, Université Bordeaux 1	<i>Examineur</i>

*À la mémoire de mon père
Et de mes grands-parents*

À ma mère, mon frère, Flo et à ma marraine pour leur aide et leur soutien.

Sans oublier Juliette, la petite dernière.

Remerciements

Ces trois années de recherche ont été effectuées au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO).

Je tiens tout d'abord à remercier son directeur, Monsieur Yves Gnanou, de m'avoir permis d'intégrer son laboratoire.

Je souhaite remercier sincèrement mon directeur de thèse, Monsieur Alain Deffieux, pour avoir suivi et orienté ces travaux.

Je ne peux oublier de remercier également Monsieur Henri Cramail, mon directeur de thèse « officieux », pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches et ses nombreux conseils.

En dehors de leurs compétences scientifiques, j'ai su apprécier leur bonne humeur, leur soutien et leur disponibilité pendant ces trois années. J'ai particulièrement apprécié la confiance et la liberté qu'ils m'ont accordées.

Qu'ils trouvent en ces quelques mots ma sincère reconnaissance.

Bien sûr, je n'oublie pas l'ensemble du personnel du LCPO, sans lesquels ce séjour n'aurait pas été aussi agréable. En particulier, j'aimerais remercier Nicole, Mimi et Michel, Sophie, Manu (vive la GPC HT!), Nico (y'a foot Jeudi?), Juanito (belle chemise) et surtout Éric (dit « la cloute »).

Bien sûr, en trois ans, j'ai eu l'occasion de rencontrer beaucoup de personnes avec lesquelles j'ai pu partager de nombreux moments de complicité. Alors un grand merci à mes petits camarades de laboratoire :

Honneur aux anciens : les Chécot-Moinard (Fred et Delphine), le Juju baroudeur (Julien) , Patrick dit « Le Nonier » (vive les machos !), Abraham (le Sage), la blonde Céline, Arnaud (le Patrick Vieira du labo), le Damien Berthier, J2M, la fondation Bergeot, Jeannot et Alex (le poète).

Puis par ordre alphabétique de reconnaissance : Herr Doktor Billouard et Claire, sa Fräulein, Isabelle (la vipère blonde ;-)) et Sandra.

La relève : Jérôme (le Skud), Damien, Baptiste (le roi de la quiche lorraine), Maud, Christelle (courage, Jérôme part bientôt), Amélie, David, Chen, Seb « Titi-Quiz », Olivier (c'est les kinois !). Et bon courage aux petits nouveaux et aux post-docs : Virginie, Amélie, Cécile, Romain, Benjamin, Clément, Jean-François, Reijith, Larissa, Bindu I & II, Marzena, Anju, Johnson, Patricia, Christiano.

Je suis obligé de finir par la fine équipe de mon bureau et de mon laboratoire ; cette complicité et les nombreuses crises de rire resteront gravées dans ma mémoire :

Cédric « Papy » Dever (mon maître), Pierrot « le fou » (non, pas la raquette !), mon pote Rachid (t'as le bonjour de Skweeny la pieuvre...), Anne qui n'a pas eu d'autre choix que de nous supporter, Huaxiang mon chinois préféré (free Tibet !), Jan, l'homme qui n'a jamais froid et enfin Éric (ça fait deux fois que je le cite, mais c'est un gars qui en vaut vraiment la peine).

Toutes ces personnes de qualité m'ont permis de passer ces trois ans de thèse dans une ambiance formidable.

Encore merci et...

Bonne chance et bon courage à toutes et à tous !!!

Liste des abréviations

TMA	Triméthylaluminium
AB	Acide benzoïque
BZ	Benzophénone
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CDCl ₃	Chloroforme-D
Met	Métal
UV	Ultraviolet
MAO	Méthylaluminoxane
MAOcom	Méthylaluminoxane commercial
PE	Polyéthylène
PH	Polyhexène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
IP	Indice de polymolécularité
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse

Nous serait-il possible de vivre aujourd'hui sans les polymères et les matériaux qui en sont issus? Légers et « résistants » à la fois, employés pour des applications multiples, ils sont partie intégrante de notre vie au quotidien. Avec une production de plusieurs dizaines de millions de tonnes chaque année, ils représentent un secteur majeur de l'économie. Correspondant approximativement à 70% du volume total des « matières plastiques » avec une production respective d'environ 60 et 35 millions de tonnes, le polyéthylène et le polypropylène sont les polymères de commodité les plus utilisés de nos jours. Il y a cinquante ans, ces derniers ne contribuaient pourtant qu'à environ 5% du tonnage global des polymères. Leur incessante progression est due à des progrès scientifiques et technologiques continus depuis 50 ans. La première avancée fut la découverte, dès les années 50, de la polymérisation par coordination à partir de catalyseurs « Ziegler-Natta », généralement composés d'un métal de transition du groupe IV à XIII activé par un dérivé aluminique (typiquement $\text{AlR}_x\text{Cl}_{(3-x)}$). Ceux-ci ont permis les premières synthèses de polyéthylène linéaire haute densité puis de polypropylène isotactique cristallin. Jusqu'au début des années 80, l'amélioration constante de ces systèmes catalytiques a permis de développer un marché alors inexistant.

Une autre étape majeure a été l'apparition d'un nouvel activateur aluminique permettant d'atteindre des rendements catalytiques jusqu'alors insoupçonnés. Découvert en 1977 à l'université de Hambourg, par Walter Kaminsky et Hansberg Sinn, le méthylaluminoxane (MAO), issu de l'hydrolyse partielle du triméthylaluminium, a relancé l'intérêt de la catalyse de coordination ouvrant le champ de la catalyse par les métallocènes.

Comparés aux catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels, les métallocènes présentent, une fois activés, un site unique de coordination ainsi qu'une géométrie bien définie permettant d'élaborer des polymères et des copolymères homogènes à structures variées. Ce n'est qu'avec la découverte du MAO que ces spécificités ont pu être exploitées. Ainsi, ces vingt dernières années ont vu apparaître un nombre sans cesse croissant de nouveaux dérivés métallocène dont la structure de mieux en mieux contrôlée a permis d'accéder à des polyoléfines toujours plus performantes, tels le polypropylène syndiotactique et le polystyrène syndiotactique qui figurent au rang des matières plastiques de demain. Pourtant, la production de polyoléfines par catalyse métallocène ne représente encore qu'une infime partie de la

production mondiale. Ceci est en partie dû au coût encore élevé des métallocènes et du MAO. Outre le prix, des quantités importantes de MAO ($[MAO]/[Met] > 2000$) sont nécessaires pour activer les métallocènes. Ces rapports élevés rendent l'étude et l'utilisation de ces systèmes catalytiques peu aisées, d'autant plus que la structure même du MAO n'a toujours pas été totalement élucidée. C'est en partant de ce constat que cette thèse a été initiée. Les travaux réalisés s'articulent autour de trois axes principaux. En premier, la synthèse contrôlée par voie non-hydrolytique de composés aluminiques de structure proche de celle du MAO a été examinée dans la seconde partie de ce mémoire. L'utilisation de ces dérivés en tant qu'activateur potentiel des métallocènes a ensuite été étudiée par une approche spectroscopique dans la troisième partie afin de mieux comprendre les différents processus occurrence. Enfin, en dernière partie, des mesures directes d'activité catalytique en polymérisation des oléfines ainsi que l'analyse des caractéristiques des polymères obtenus ont été effectuées à partir de ces systèmes. Les résultats obtenus ont permis de dégager plusieurs paramètres importants de la catalyse de polymérisation par les dérivés de transition en particulier au niveau des processus d'activation par des composés aluminiques.

Sommaire

Première Partie : Étude Bibliographique
--

I. LA CATALYSE ZIEGLER-NATTA : RAPPELS HISTORIQUES	3
A. La genèse	3
B. L'avènement des métallocènes ou la catalyse monosite	4
C. Au delà des métallocènes : l'apparition de nouveaux catalyseurs monosites	6
II. Principes de la catalyse de polymérisation des oléfines	9
A. Les principaux mécanismes	9
A.1. Le mécanisme de Cossee et Arlman	9
A.2. Le mécanisme de Brookhart et Green	10
B. Les réactions de transfert	11
B.1. La réaction de β -élimination	11
B.2. Transfert à l'aluminium	12
B.3. Transfert au monomère	12
III. La catalyse par les métallocènes	13
A. Définition et structure électronique des métallocènes	13
B. Propriétés spécifiques des métallocènes	14
B.1. Stéréocontrôle de la polymérisation	14
B.2. Copolymères à composition homogène	18
B.3. Influence du métal central sur l'activité catalytique	19
B.4. Influence des ligands sur l'activité catalytique	20
C. Activation des métallocènes	20
C.1. Activation des métallocènes par les dérivés borés	21
C.1.i. <i>Activation des métallocènes diméthylés</i>	21
• <i>La formation de paires d'ions</i>	22
• <i>Stabilité des espèces actives</i>	24
• <i>Effet du contre-ion</i>	25
C.1.ii. <i>Activation des métallocènes dibenzylés</i>	26

C.1.iii.	<i>Activation par d'autres dérivés borés</i>	26
C.2.	Activation par le méthylaluminoxane	27
C.2.i.	<i>Synthèse du MAO</i>	27
•	<i>Hydrolyse du triméthylaluminium (TMA)</i>	27
•	<i>Voie non hydrolytique</i>	28
C.2.ii.	<i>Caractérisation du méthylaluminoxane hydrolytique</i>	30
•	<i>Masse molaire</i>	30
•	<i>Etude du MAO par spectroscopie infra-rouge</i>	30
•	<i>Etudes du MAO par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	32
•	<i>Etude du MAO par spectrométrie de masse</i>	33
•	<i>Etude du MAO par diffraction des rayons X (RX)</i>	34
•	<i>Etude du MAO par modélisation</i>	35
•	<i>Détermination du taux de TMA et de son influence</i>	37
C.2.iii.	<i>Les MAO « modifiés » et autres aluminoxanes</i>	38
C.2.iv.	<i>Conclusions</i>	40
C.2.v.	<i>Analyse des systèmes catalytiques métallocène/MAO</i>	41
•	<i>Le processus de méthylation</i>	41
•	<i>Le processus de cationisation</i>	42
•	<i>Influence du rapport [MAO]/[Met]</i>	44
•	<i>Influence de la température de polymérisation</i>	46
•	<i>Influence du solvant de polymérisation</i>	46
C.3.	Comparaison entre les activateurs borés et le méthylaluminoxane.....	48
IV.	Les nouveaux catalyseurs monosites	48
A.	Nouveaux catalyseurs du groupe IV	49
B.	Nouveaux catalyseurs du groupe IX	53
C.	Nouveaux catalyseurs du groupe X	54
D.	Nouveaux catalyseurs du groupe VIII	56
E.	Conclusion	59

Deuxième Partie :
Synthèse de nouveaux activateurs pour la catalyse Ziegler-Natta

I. Synthèse d'activateurs type MAO par voie non hydrolytique	73
A. Etude des réactions entre le TMA et l'acide benzoïque	73
A.1. Influence du rapport TMA/AB à 20°C.....	74
A.1.i. Etude de la réaction équimolaire ($R=1$)	74
A.1.ii. Etude de la réaction pour $1 < TMA/AB < 4$	75
A.2. Influence de la température de réaction	80
A.2.i. Synthèse de la solution de MAO _{60°C(3)}	81
A.2.ii. Etude de la réaction de C-méthylation.....	84
A.2.iii. Synthèse de la solution de MAO _{100°C(3)}	86
B. Etude des MAO synthétisés par impact électronique	87
B.1. Principe de l'impact électronique.....	87
B.2. MAO _{20°C(3)}	88
B.3. MAO _{60°C(3)}	88
B.4. MAO _{100°C(3)}	91
C. Conclusion	92
II. Synthèse d'activateurs alcoxy-alumininique par voie non-hydrolytique	93
A. Etude de la réaction entre le TMA et la benzophénone	93
A.1. Influence du rapport TMA/BZ à 20°C	94
A.1.i. Caractérisation des produits obtenus pour $R'=1$ à 20°C	94
• Etude par RMN.....	94
• Etude par impact électronique	95
A.1.ii. Caractérisation des produits obtenus pour $TMA/BZ=2$	96
• Etude par RMN.....	96
• Etude par impact électronique	97
A.1.iii. Caractérisation des produits obtenus pour $TMA/BZ > 2$	98
A.1.iv. Caractérisation des produits obtenus pour $1 < R' < 2$	98
• Etude par RMN ¹ H et ¹³ C	98
A.2. Etude du mécanisme de formation des espèces (III) et (IV).....	100
A.3. Influence de la température de réaction	105
A.4. Conclusion.....	106

<p>Troisième Partie: Étude de l'activation de <i>rac</i>-Et(Ind)₂ZrCl₂ par spectroscopie UV-visible</p>

I. Etude de l'activation par le MAO commercial (hydrolytique)	112
A. [Al]/[Zr] < 10	113
B. 10 < [Al]/[Zr] < 140	114
C. [Al]/[Zr] > 140	116
II. Etude de l'activation par les dérivés issus de la réaction entre le TMA et l'acide benzoïque	119
A. Activation par les solutions de MAO_{20°C(R)}	119
A.1. Activation par les solutions MAO _{20°C(1,5)}	119
A.2. Activation par le MAO _{20°C(2)}	120
A.3. Activation par le MAO _{20°C(2,5)}	121
A.4. Activation par le MAO _{20°C(3)}	123
A.5. Activation par le MAO _{20°C(4)}	123
A.6. Influence des différents composés des MAO _{20°C(R)}	125
A.6.i. Réaction du composé <i>PhCMe₂OAlMe₂</i> avec le métallocène	126
A.6.ii. Réaction du composé <i>PhCOOAlMe₂</i> avec le métallocène	126
A.6.iii. Rôle négatif des composés <i>PhCMe₂OAlMe₂</i> et <i>PhCOOAlMe₂</i>	126
A.6.iv. Rôle négatif du TMA	130
A.7. Conclusion.....	131
B. Activation par le MAO_{60°C(3)}	131
C. Activation par le MAO_{100°C(3)}	133
D. Conclusion	134
III. Activation par les dérivés aluminiques issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone	134

Quatrième Partie :
Polymérisation des oléfines en présence de catalyseurs activés par des
par les nouveaux composés aluminiques

I. Polymérisation de l'hexène par <i>rac</i>-Et(Ind)₂ZrCl₂ activé par MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}.....	140
II. Polymérisation de l'éthylène par <i>rac</i>-Et(Ind)₂ZrCl₂ activé par MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}.....	144
III. Polymérisation de l'éthylène par MeDIP(2,6-<i>i</i>PrPh₂)FeCl₂ activé par TMA, MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}.....	147
A. Activation par le TMA	147
B. Activation par le MAOcom	152
C. Activation par le MAO_{20°C(3)}.....	153
D. Activation par le MAO_{60°C(3)}.....	155
E. Activation par le MAO_{100°C(3)}	158
IV. Polymérisation de l'éthylène par MeDIP(2,6-<i>i</i>PrPh₂)FeCl₂ activé par les dérivés issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone à 20°C	160
A. Activation par l'homo-dimère (III) (R'=1)	160
B. Activation par l'hétéro-dimère (IV) (R'=2)	161
C. Activation par les mélanges composés d'homo-dimère (III) et d'hétéro-dimère (IV)	163
D. Activation par les mélanges composés d'hétéro-dimère (IV) et de TMA (R'>2)	165
..... Conclusion générale.....	169
Techniques expérimentales.....	175
I. Purification des réactifs et solvants.....	175
II. Modes opératoires.....	176
III. Description des procédés de polymérisation et de synthèse.....	177
IV. Techniques d'analyse.....	179

Première Partie :

Étude bibliographique

I. LA CATALYSE ZIEGLER-NATTA : RAPPELS HISTORIQUES

A. La genèse

La découverte dans les années 50 de dérivés organométalliques capables de catalyser la polymérisation stéréospécifique des oléfines est encore considérée, à juste titre, comme une révolution de premier plan dans le domaine de la production en masse des polyoléfinés. C'est au début des années 50 que Karl Ziegler a réussi, le premier à produire du polyéthylène linéaire haute densité (PELHD)^[1, 2]. Peu de temps après, Giulio Natta réussissait la synthèse de polyoléfinés stéréospécifiques tel le polypropylène isotactique^[3, 4]. Ces résultats de leurs travaux, complètement novateurs à l'époque, justifie que ces auteurs sont considérés comme les « pères fondateurs » de cette chimie de synthèse, usuellement dénommée « catalyse Ziegler-Natta » ; le Prix Nobel de Chimie leur fut décerné en 1963.

Ces systèmes catalytiques, constitués d'un dihalogénure de métal de transition des groupes IV à XIII activé par un dérivé organométallique (typiquement $\text{AlR}_x\text{X}_{3-x}$) sont longtemps restés peu efficaces puisque seulement 1 à 2 % du catalyseur intervenait réellement lors du processus de polymérisation. Pourtant, l'attrait pour ces nouveaux systèmes catalytiques ne cessa de grandir, comme en témoignent les quelque 15000 articles et brevets publiés entre 1950 et 1975 dans ce domaine. Ces nombreuses études permirent d'augmenter l'efficacité et la productivité de ces systèmes. C'est notamment dans cet objectif que les systèmes catalytiques supportés, plus performants que les systèmes classiques, ont tout d'abord été développés. Le gain de performance de ces catalyseurs dits de deuxième génération se trouvait néanmoins contre-balançé par une baisse de leur stéréospécificité. Cette faiblesse fut partiellement comblée par l'ajout aux systèmes catalytiques d'une base de Lewis afin de bloquer les sites aspécifiques ; les catalyseurs de troisième génération étaient nés. Finalement, l'optimisation de ces systèmes catalytiques a atteint son apogée avec les systèmes de quatrième génération. Ceux-ci sont constitués d'un dérivé de métal de transition (titane principalement), d'un support minéral, d'une première base de Lewis, dite interne, et d'une seconde base de Lewis, dite externe. Cette dernière a pour fonction principale de réduire voire de supprimer le nombre de sites catalytiques non stéréospécifiques. Ces catalyseurs sont à l'heure actuelle encore les plus utilisés industriellement.

Malgré ces nombreuses améliorations, ces systèmes catalytiques contiennent plusieurs types de sites actifs de réactivité différente. Cette caractéristique conduit à des polymères d'indice de polymolécularité élevé ainsi qu'à des copolymères dont la distribution des unités comonomères est hétérogène entre chaînes. Ce manque d'uniformité altère certaines propriétés des polymères obtenus. Par ailleurs, l'activité catalytique est fortement dépendante de la nature du monomère : une brutale chute de celle-ci est observée dans le cas d'oléfines encombrées.

L'emploi des catalyseurs à base de métallocènes a permis d'apporter des améliorations significatives sur ces différents points.

B. L'avènement des métallocènes ou la catalyse monosite

Les premiers métallocènes sont apparus dès le début des années 50^[5, 6]. L'un des premiers, le dichlorure de dicyclopentadiényle titane (voir Schéma 1), fut d'abord utilisé comme un catalyseur Ziegler-Natta classique dans le but d'élucider les mécanismes élémentaires de polymérisation des oléfines. En effet, ce catalyseur, activé par un dérivé aluminique ($\text{AlR}_x\text{X}_{3-x}$) présente une très faible activité catalytique ; le mécanisme d'insertion s'effectuant un million de fois plus lentement comparé aux catalyseurs Ziegler classiques de l'époque, il permet ainsi d'observer beaucoup plus facilement le processus d'insertion de l'oléfine.

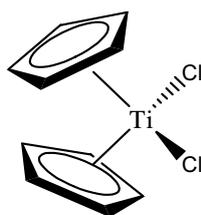


Schéma 1: Structure du dichlorure de dicyclopentadiényle titane

De ce fait, l'association des métallocènes et des dérivés aluminiques classiques est longtemps restée confinée à des études académiques. Ce n'est qu'au début des années 70 que la catalyse par les métallocènes a connu un développement important suite aux travaux de Reicher et Meyer^[7]. Ils purent en effet constater que l'ajout d'eau en quantité catalytique au système titanocène $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{EtAlCl}_2$ augmentait de façon considérable l'activité catalytique (environ d'un facteur 100). Le même phénomène fut observé par Long et Breslow^[8] pour le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Me}_2\text{AlCl}$. L'étape décisive fut franchie par Kaminsky et Sinn, qui établirent par la

suite que l'hydrolyse partielle du triméthylaluminium (TMA) conduit à un nouvel activateur particulièrement efficace, le méthylaluminoxane (MAO)^[9, 10]. La structure complexe de cet oligomère de formule générale $-\text{[Al(Me)O]}-$ sera discutée ultérieurement dans ce mémoire. Partant de ce constat, les recherches se sont intensifiées dans ce domaine dans le but de trouver les catalyseurs métallocène les plus performants aux plans de la productivité et de la stéréospécificité. En 1982, Brintzinger fut le premier à synthétiser un métallocène hautement isospécifique, *i.e.* $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$; le pont entre les groupements indényle et l'asymétrie du ligand imposant une géométrie contrainte autour du métal central^[11]. Ce type de métallocène ponté est appelé ansa-métallocène. Sur ce principe, de nombreux métallocènes à caractère stéréospécifique ont été élaborés. En 1988, Ewen et al ont rapporté la synthèse de polypropylène fortement syndiotactique en utilisant un nouveau métallocène syndiospécifique à base de zirconium $\text{iPr(Cp)(Fluo)ZrCl}_2$, activé par le MAO^[12]. Les structures de ces métallocènes iso et syndiospécifiques sont représentées Schéma 2.

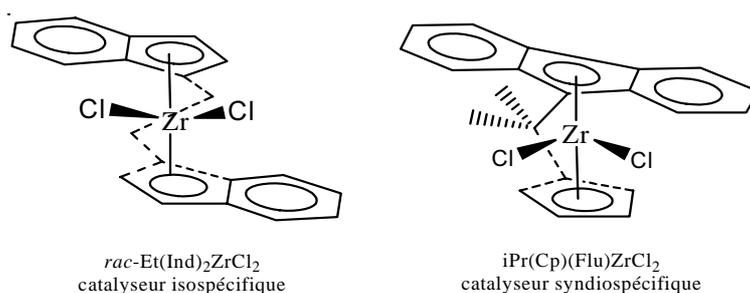


Schéma 2: Structure des ansa- métallocènes $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ et $\text{iPr(Cp)(Fluo)ZrCl}_2$

Suite logique à ces études, on dispose maintenant d'une connaissance et d'un savoir faire tel qu'il est possible de moduler la géométrie d'un métallocène pour contrôler la tacticité d'un polymère.

Contrairement aux catalyseurs Ziegler-Natta conventionnels, les métallocènes ont pour eux l'avantage d'une structure bien définie. Il en découle une unicité de structure des sites actifs, une fois le catalyseur activé. Cette particularité permet de préparer des polymères présentant une distribution de masse molaire étroite ($\overline{Mw}/\overline{Mn} \approx 2$) et d'assurer une répartition homogène des unités co-monomères dans le cas des copolymères éthylène/ α -oléfine. L'utilisation des métallocènes en polymérisation des oléfines et des divers monomères éthyléniques a permis de synthétiser des polymères jusqu'alors confinés au rôle de curiosité de laboratoire, tel le polystyrène syndiotactique dont les propriétés intrinsèques - température

de fusion élevée ($T_F \approx 270^\circ\text{C}$) et vitesse de cristallisation rapide - en font un concurrent direct des polyamides.

C. Au delà des métallocènes : l'apparition de nouveaux catalyseurs monosites

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés des polyoléfines, il est indispensable de pouvoir associer aux oléfines des co-monomères fonctionnels comme les diènes ou les monomères polaires. C'est dans ce but que les chimistes organométalliciens ont conçu de nouveaux ligands, autres que les ligands cènes caractéristiques des métallocènes, pour « habiller » divers métaux de transition.

Dans les années 90 est apparue pléthore de nouveaux catalyseurs monosites recouvrant une gamme étendue de métaux puisqu'ils concernent (principalement) les composés de la colonne IV à la colonne X. L'entrée en scène de complexes à base de métaux de transition situés à droite de la classification périodique a changé la donne quant à l'incompatibilité des molécules polaires avec les systèmes de polymérisation. En effet, les métaux des colonnes de gauche de la classification périodique (Ti, Zr) sont des acides « durs » qui ont une affinité avec les bases « dures », notamment les composés porteurs d'hétéroatomes. Dès lors, l'utilisation de monomères polaires est exclue ; les catalyseurs issus de ces métaux ayant une forte tendance à se lier de manière irréversible à ces derniers. A l'opposé, les métaux « mous » de la droite de la classification (Fe, Ni, Pd) sont dans la situation inverse et présentent plus d'affinité pour les alcènes, considérés comme des bases molles. Cette avancée résulte de la mise au point de nouveaux types de ligands spécifiques. Ceux-ci ont en commun la présence d'hétéroatomes, oxygène ou azote, liés au métal par leur doublet électronique libre ou par une liaison covalente directe. Tout comme dans le cas des métallocènes (zirconocène et titanocène), les différents groupements portés par ces ligands ont une grande influence sur l'activité catalytique et les caractéristiques des polymères obtenus. En 1995, Brookhart décrit l'emploi d'un catalyseur très actif à base de nickel porteur d'un ligand α -diimine, conduisant à la formation de polyéthylène de structure très ramifiée^[13]. Ce même auteur a également réalisé la première copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates en utilisant un complexe à base de palladium complexé par le même ligand diimine^[14-16]. La structure de ces deux complexes est représentée Schéma 3.

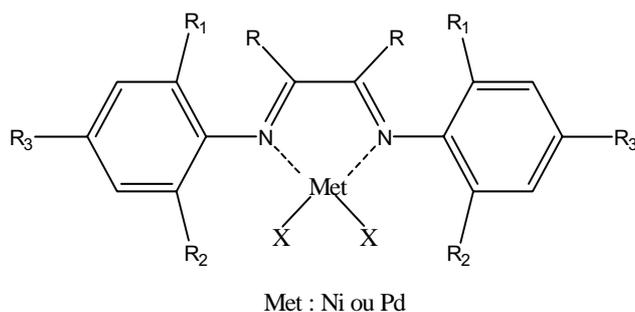


Schéma 3: Complexes à base de Pd ou de Ni associés à un ligand di-imine
(R, R₁, R₂, R₃ : groupes alkyle ou aryle)

En 1998, Brookhart et Gibson ont décrit indépendamment une nouvelle série de catalyseurs à base de fer liés à des ligands imino-pyridine^[17, 18]. Ces nouveaux systèmes présentent une activité catalytique comparable à celle des métallocènes. Plus récemment, des complexes porteurs d'un nouveau type de ligand, les ligands phénoxy-imines, sont apparus. Wang rapporte que le nickel, associé à ce type de ligand, forme un catalyseur très actif vis-à-vis de la polymérisation de l'éthylène^[19]. Doublement lié au zirconium (Schéma 4), ce même ligand conduit à des catalyseurs capables de produire des polyéthylènes de masses molaires très élevées et ce, avec une activité catalytique supérieure à celle des métallocènes^[20]. Un tel catalyseur, dont le métal central appartient au groupe IV, est aussi appelé « catalyseur FI », du japonais « Fenokishi-Imin Haiishi ».

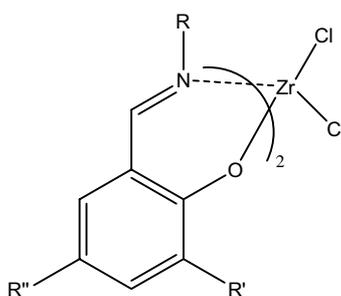


Schéma 4: Complexe du zirconium porteur de ligands phénoxy-imine (FI)
(R, R', R'' : groupes alkyle ou aryle)

Ces nouveaux catalyseurs de polymérisation seront plus amplement détaillés dans un paragraphe leur étant entièrement dédié.

Les principales étapes retraçant l'évolution de la catalyse Ziegler-Natta sont résumées chronologiquement dans le Tableau 1.

1952	Découverte du ferrocène Cp_2TiCl_2 et de la structure métallocène Wilkinson ^[5] , Fisher ^[6]
1955	Etude des premiers systèmes métallocène/alkylaluminium : très faible activité catalytique Natta ^[3, 4, 21] , Breslow ^[22, 23]
1973	Amélioration de l'activité catalytique des systèmes Cp_2TiCl_2 /halogénure d'alkyle par l'ajout d'eau Reicher et Meyer ^[7] , Long et Breslow ^[8]
1977 - 1980	Identification et utilisation du MAO comme activateur des métallocènes Kaminsky ^[9, 10] , Sinn ^[9]
1982	Synthèse du premier ansa-métallocène isospécifique : <i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ Brintzinger ^[11]
1988	Synthèse de poly(propylène) hautement syndiotactique par le système iPr(Cp)(Fluo)ZrCl ₂ /MAO Ewen ^[12]
1995 - 1998	Synthèse de catalyseurs porteurs de ligands diimine et iminopyridine à base de fer, nickel et palladium Brookhart ^[13-16] , Gibson ^[17]
1999 -	Synthèse de catalyseurs porteurs de ligands phénoxy-imine à base de zirconium (catalyseur FI) et de nickel Grubbs ^[19] , Fujita ^[20, 24]

Tableau 1: Les étapes clé de la catalyse métallocène

Cette présentation succincte des nouveaux catalyseurs métallocène et post-métallocène montre que la polymérisation des oléfines, bien qu'étant connue depuis un demi siècle n'a toujours pas atteint ses limites, et les complexes organométalliques peu performants à l'époque se sont pleinement révélés une fois associés au bon agent activateur.

II. Principes de la catalyse de polymérisation des oléfines

A. Les principaux mécanismes

A.1. Le mécanisme de Cossee et Arlman

Bien que découverts depuis un demi-siècle, les mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation des oléfines par les catalyseurs Ziegler-Natta ne sont toujours pas totalement élucidés. Ce n'est pas totalement surprenant au regard de la complexité de ces systèmes. Il est pourtant maintenant admis que l'addition du monomère dans la chaîne active s'effectue par une étape de coordination de l'oléfine sur une lacune électronique du métal suivie de son insertion dans la liaison métal-carbone.

Un des modèles les plus couramment utilisés pour décrire cette réaction est celui proposé par Cossee^[25] et Arlman^[26] au début des années 60 (Schéma 5).

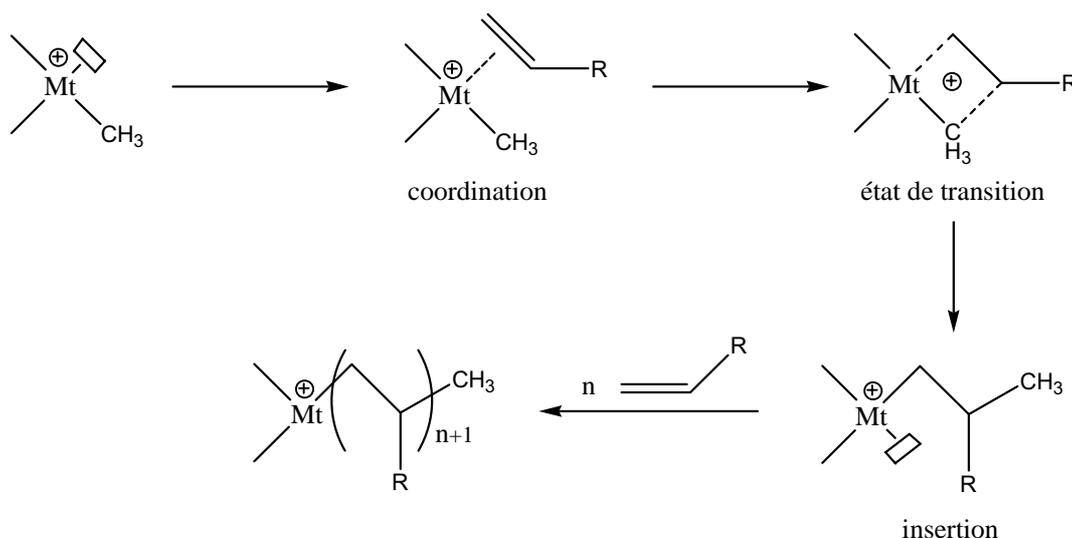


Schéma 5: Mécanisme de polymérisation de Cossee et Arlman

La coordination de l'oléfine entraîne un état de transition, conduisant à un métallacyclobutane, favorable à l'étape d'insertion car il affaiblit la liaison métal-carbone. La répétition de ce processus provoque alors la croissance de la chaîne polymère.

A.2. Le mécanisme de Brookhart et Green

Très proche du précédent, le mécanisme de Brookhart et Green^[27] s'appuie sur l'existence d'interactions dites agostiques entre le métal de transition électrodéficientaire et un des hydrogènes en position α ou β de la chaîne alkyle en croissance (Schéma 6).

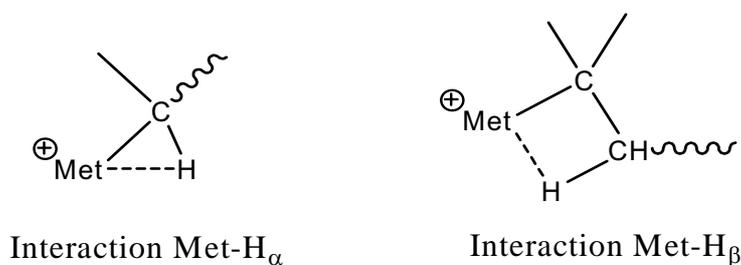


Schéma 6: Interactions α et β -agostiques

Ces liaisons agostiques, d'énergie supérieure à une liaison de Van der Waals, permettent la stabilisation de la lacune électronique du métal actif et facilite les étapes de coordination et d'insertion de l'oléfine (Schéma 7).

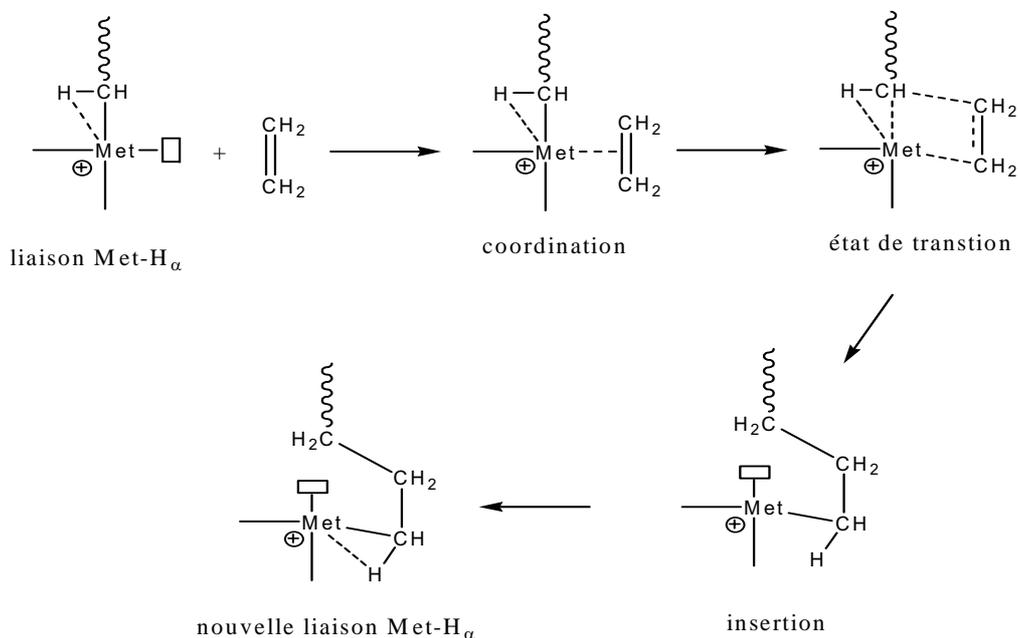


Schéma 7: Mécanisme de polymérisation proposé par Brookhart et Green dans le cas d'une interaction de type α -agostique

De nombreuses études démontrent l'existence de ces liaisons agostiques. L'interaction type α ainsi que l'interaction type β ont pu être indirectement observées par le calcul de la distance métal – hydrogène en utilisant les méthodes de diffraction de neutrons^[28, 29] et de diffraction des rayons X^[30-34]. Des calculs théoriques d'orbitales moléculaires ont pu confirmer que la liaison agostique pouvait stabiliser l'état de transition intermédiaire^[35, 36].

B. Les réactions de transfert

A l'exception de certains systèmes monosites apparus à partir de la seconde moitié des années 90, la polymérisation des α -oléfinés par les métallocènes et les catalyseurs Ziegler – Natta classiques ne présente pas de caractère vivant. La responsabilité incombe aux diverses réactions de transfert de chaînes qui limitent les masses molaires des polymères et entraînent une augmentation de l'indice de polymolécularité. En l'absence de transfert et de l'intervention d'un processus à caractère vivant, le terme catalyse n'est plus approprié et l'on doit alors parler d'amorçage car il y aura autant de chaînes polymères que de complexes activés.

Les réactions de transfert traduisent une certaine instabilité des espèces actives. Elles sont principalement de trois types différents : élimination d'un groupe en β de la chaîne en croissance (β -élimination), transfert au co-catalyseur et transfert au monomère.

B.1. La réaction de β -élimination

Le caractère électrodéficient du métal de transition, responsable de la formation probable de liaisons β -agostiques permet d'expliquer ce transfert. Si l'élimination d'un hydrure est la plus couramment observée, l'élimination d'un groupe alkyle est aussi possible. La fréquence de ce processus dépend de nombreux paramètres tels que la nature du métallocène ou la température de polymérisation^[37]. Le mécanisme de β -élimination est représenté Schéma 8.

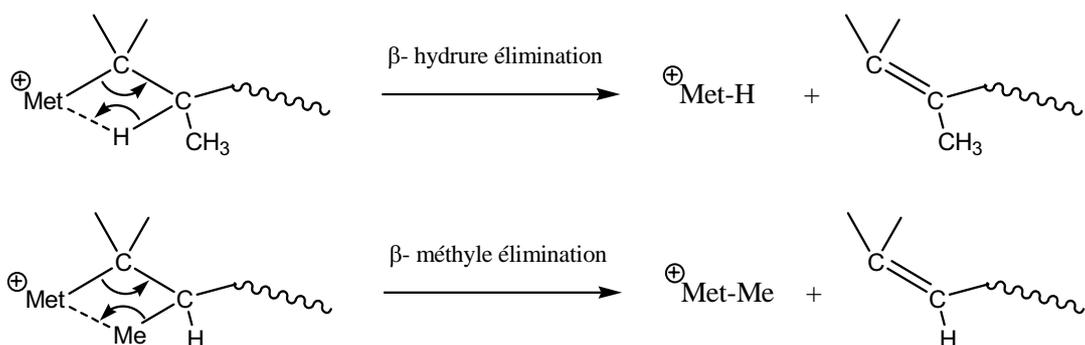


Schéma 8: Illustration du processus de β -élimination dans le cas de la polymérisation du propylène

B.2. Transfert à l'aluminium

La réaction de transfert à l'aluminium est illustrée Schéma 9.

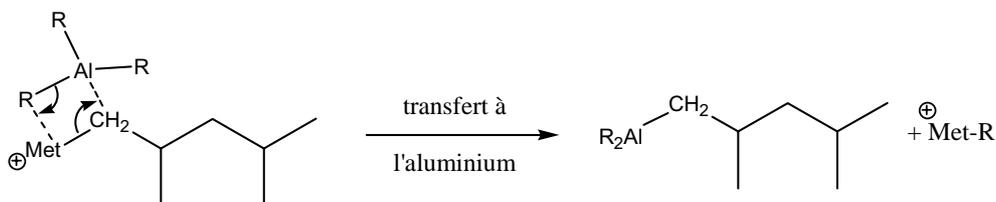


Schéma 9: Le transfert à l'aluminium

Ce transfert provoque la migration de la chaîne sur l'atome d'aluminium et stoppe sa croissance. La fréquence de ce processus pourtant minoritaire peut cependant entrer en concurrence avec les autres mécanismes de transfert lorsque l'insertion de l'oléfine est lente^[38]. Il concerne aussi bien les activateurs de type trialkylaluminium que les dérivés alkylaluminoxanes.

B.3. Transfert au monomère

Le mécanisme du transfert au monomère est présenté Schéma 10.

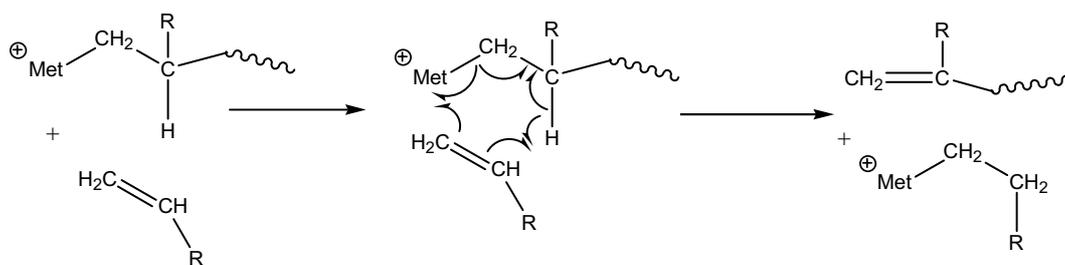


Schéma 10: Le mécanisme du transfert au monomère

Ce mécanisme de transfert substitue la chaîne en croissance sur le métal par la forme alkyle de l'oléfine.

Après les réactions de β -élimination, de transfert à l'aluminium et de transfert au monomère, une nouvelle espèce $[\text{Met-H}]^+$ ou $[\text{Met-R}]^+$ est créée qui peut ré-amorcer une nouvelle chaîne polymère. Ainsi, ces transferts affectent fortement la masse molaire et l'indice de polymolécularité du polymère obtenu.

III. La catalyse par les métallocènes

A. Définition et structure électronique des métallocènes

Historiquement, le terme métallocène a été utilisé pour la première fois en 1952 dans le cas du dicyclopentadiényle fer. Ce ferrocène, dont la structure π -coordinée fut démontrée pour la première fois par Wilkinson^[5] et Fisher^[6], se compose d'un atome central de Fer entouré par deux groupements cyclopentadiényle. Par extension, cette terminologie fut appliquée aux composés constitués d'un métal de transition central de la colonne III (Y, La, Sm, Yb) et IV (Zr, Ti, Hf) lié à différents types de ligands. Contrairement à la plupart des composés organométalliques qui ont tendance à saturer leur couche de valence par 18 électrons, les métallocènes sont, pour des raisons essentiellement stériques, stables avec seulement 16 électrons de valence. En polymérisation des oléfines, les métallocènes appartiennent généralement au groupe IV ; le métal de transition possède alors 4 électrons de valence ; les 12 électrons manquants sont apportés par deux types de ligands :

- les ligands de forte haptacité : ce sont des ligands aromatiques (ligands cènes) d'haptacité 5 (ligands $L_2X : \eta^5$), tels le cyclopentadiényle (Cp), l'indényle (Ind) ou le fluorényle (Fluo). Il est possible de greffer divers groupements sur ces ligands qui

vont alors pouvoir influencer la densité électronique du métal ainsi que son environnement stérique.

- les ligands de faible hapticité : il s'agit la plupart du temps des ligands chloro (Cl) ou méthyle (CH₃) d'hapticité 1 (ligands X : η^1).

La structure type d'un métallocène du groupe IV est représentée Schéma 11.

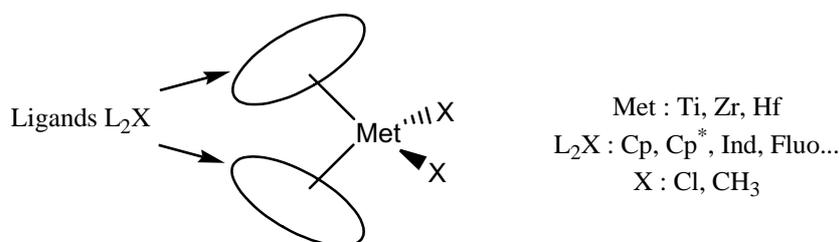


Schéma 11: Structure type d'un métallocène du groupe IV

B. Propriétés spécifiques des métallocènes

B.1. Stéréocontrôle de la polymérisation

Les particularités structurales des métallocènes leur confèrent des propriétés que les catalyseurs ZN classiques n'ont pas. Outre le fait qu'ils ont la spécificité d'être des catalyseurs homogènes en milieu réactionnel, leur principal atout est de présenter un unique site actif. Cette différence permet, entre autre, d'obtenir des polymères avec une distribution des masses étroite et une incorporation homogène d'un comonomère. Dans le cas de catalyseurs classiques, coexistent plusieurs types de sites actifs qui ne possèdent pas les mêmes environnements aussi bien électronique que stérique. De ce fait, ces différents sites ne présentent pas la même réactivité vis à vis du monomère et il en découle donc une distribution des masses molaires large.

La grande diversité d'assemblage et de construction est la seconde force des métallocènes. L'introduction de ligands spécifiques peut conférer au métallocène une géométrie particulière et lui attribuer un caractère stéréospécifique. Ainsi, les premiers métallocènes isospécifique (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, Brintzinger^[11]) et syndiospécifique (iPr(Cp)(Fluo)ZrCl₂, Ewen^[12]) ont pour particularité un pont reliant les ligands L₂X (ansa – métallocène, voir le Schéma 2). Ces ponts confèrent au métallocène une structure rigide et imposent une symétrie particulière des sites de polymérisation une fois le catalyseur activé. Nous verrons par la suite que l'activation

d'un métallocène se fait par abstraction d'un de ses ligands de faible haptacité. Dès lors, deux sites de coordination sont possibles et la rigidité imposée pour les ansa – métallocènes peut entraîner une symétrie incitant la stéréosélectivité. En fonction de leur organisation spatiale, Farina^[39, 40] a établi une classification des métallocènes (voir Schéma 12).

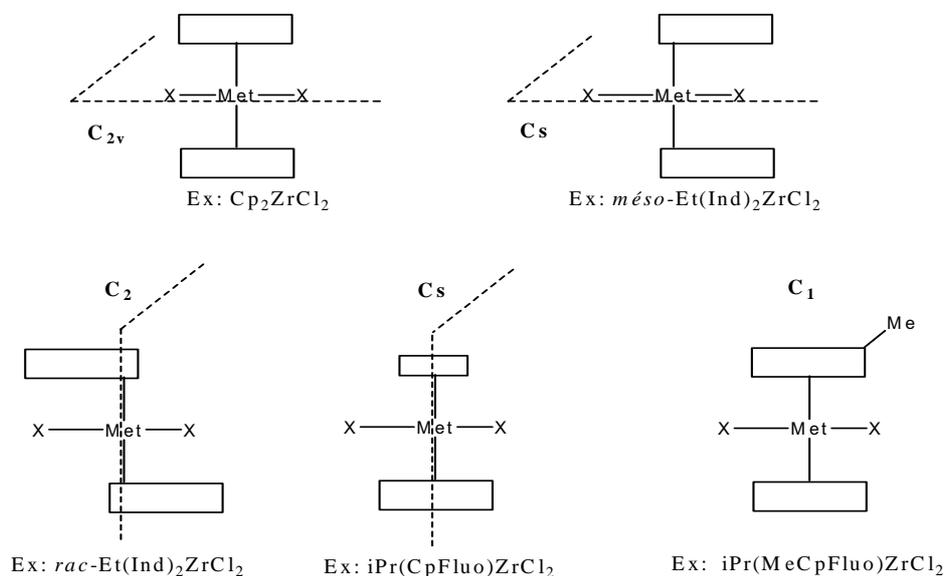


Schéma 12: Classification de Farina pour les métallocènes

Les catalyseurs de symétrie C_2 sont dits isospécifiques. En effet, une fois activé, le métallocène montre une homotopie des sites de coordination. Cela signifie que tous ces sites présentent des environnements électroniques et stériques identiques, comme le montre le Schéma 13.

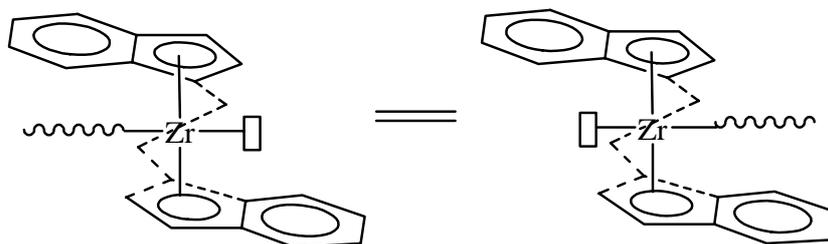


Schéma 13: Homotopie des sites de coordination pour le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (C_2)

Cette homotopie des sites n'est pas l'élément déterminant permettant d'accéder à des polymères isotactiques. En effet, lors du mécanisme de coordination sur le métallocène, il existe deux configurations possibles de l'oléfine notée Si ou Re en fonction de l'orientation de la face prochirale du monomère ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) (voir Schéma 15).

Cette préférence d'orientation est conditionnée par l'interaction entre le substituant R du monomère avec les ligands cènes. La position Si étant énergiquement plus favorable que la position Re, le monomère se coordonnera et s'insèrera presque toujours de la même manière, ce qui conduira à la formation d'un polymère hautement isotactique. Plus la différence d'énergie d'activation entre ces deux positions sera importante, plus la stéréosélectivité du catalyseur sera importante. Pour exemple, le gap d'énergie entre l'état Si (favorable en terme d'énergie) et Re pour les métallocènes *rac*-Et(Ind)₂TiCl₂ et *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ est de 18,4kcal/mol et de 7,2kcal/mol respectivement ; le titanocène est donc plus stéréosélectif que le zirconocène^[41]. A l'opposé, les catalyseurs de symétrie C_s sont qualifiés de catalyseurs syndiospécifiques ; les sites de coordination peuvent occuper deux positions énantiomères l'une de l'autre (voir Schéma 14).

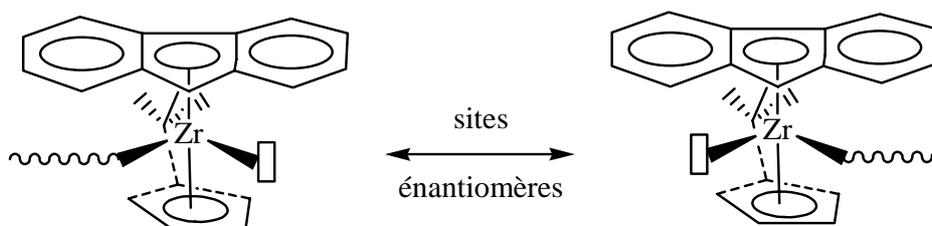


Schéma 14: Enantiométrie des sites de coordination pour le métallocène *iPr*(Cp)(Fluo)ZrCl₂ (C_s)

Un polymère syndiotactique se caractérise par une alternance de motifs monomères dont le carbone asymétrique est l'opposé du motif précédent. De la même façon que les métallocènes à symétrie C₂, la position Si est favorisée pour la coordination du monomère. Dès lors, une architecture syndiotactique peut être expliquée par un basculement de la lacune de coordination après l'étape d'insertion ; le mécanisme proposé par Cossee^[25] est en accord avec cette observation. Ce basculement de lacune électronique n'a pas d'influence pour les polyoléfinés synthétisés à partir de catalyseurs de type C₂, puisque les deux sites de coordination sont équivalents.

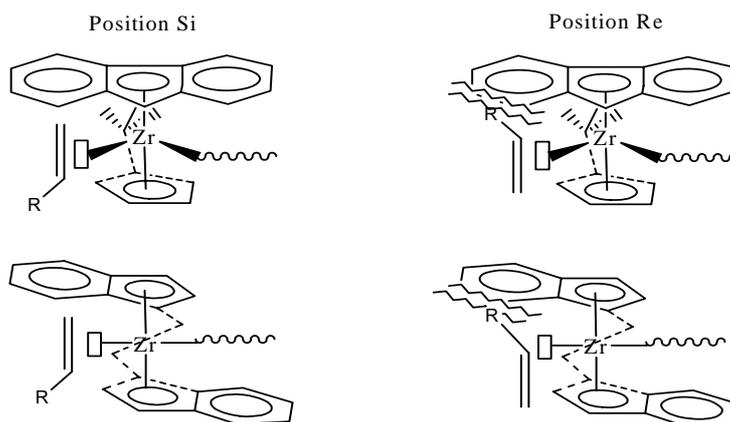


Schéma 15: Positions Si et Re pour les métallocènes $iPr(Cp)(Fluo)ZrCl_2$ (C_s)
et $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ (C_2)

Sur ce même principe, il est possible de synthétiser des polyoléfines hémi-isotactiques. Il s'agit d'un polymère dont les carbones asymétriques sont de même configuration absolue (R ou S) tous les deux motifs ; le motif intermédiaire est indifféremment du type S ou R. On utilise alors un métallocène dont les sites de coordination sont alternativement isospécifique et aspécifique tels que $rac-Et(Cp^*Ind)ZrCl_2$ ou $iPr(CpInd)ZrCl_2$ (voir exemple Schéma 16).

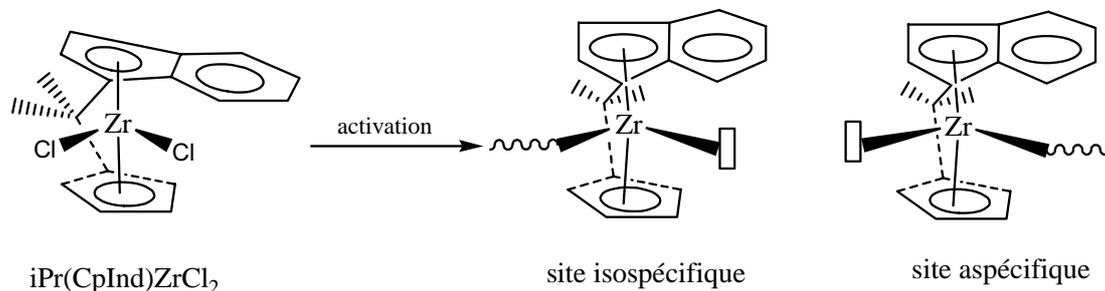


Schéma 16: Représentation du catalyseur hémi-isospécifique $iPr(CpInd)ZrCl_2$ et de ses sites de coordination isospécifique et aspécifique.

Ces divers exemples de stéréocontrôle de la polymérisation sont exclusivement dus à la géométrie particulière du site catalytique. Pourtant, il a été démontré que des métallocènes n'ayant pas de symétrie particulière pouvaient pourtant posséder un caractère stéréorégulateur. Ainsi, Ewen^[42] a montré que la polymérisation du propylène en utilisant le métallocène Cp_2TiPh_2 permet la synthèse de polypropylène avec un taux important de pentades méso, ce qui témoigne de la forte isotacticité du polymère. L'auteur explique ce résultat, *a priori* surprenant, par un stéréocontrôle de la polymérisation dicté par la configuration du carbone de la dernière unité monomère insérée.

B.2. Copolymères à composition homogène

Les métallocènes ont aussi la capacité de produire des copolymères éthylène/ α -oléfine présentant une composition homogène et contrôlable. Alors que la distribution homogène des deux co-monomères dans l'ensemble des chaînes est due à l'unicité du site de coordination sur le métallocène, le pourcentage d'incorporation est déterminé par les rapports de réactivité relatifs de chaque co-monomère vis à vis du métallocène activé. La réactivité de chaque α -oléfine peut être ajustée en modifiant l'espace de coordination autour du métal, ce qui peut être assimilé à sa facilité d'approche pour accéder au métal central. En effet, un espace de coordination plus grand facilitera l'incorporation des α -oléfines encombrées, alors que la réactivité de l'éthylène n'est que peu affectée par ce paramètre. Ainsi, l'ajout de substituants méthyle sur les ligands cènes permet de diminuer l'espace libre, comme le montre une étude par diffraction des rayons X sur le composé Cp_2TiCl_2 ^[43, 44] ; dès lors, l'approche d' α -oléfines encombrées est défavorisée (Schéma 17).

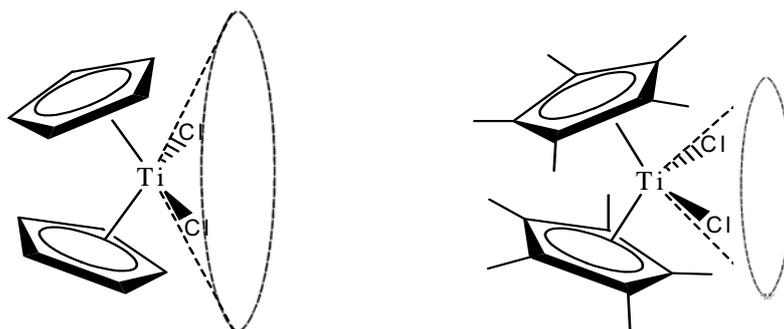


Schéma 17: Influence de substituants sur l'espace de coordination

A l'opposé, la création de ponts entre les ligands aromatiques permet une augmentation de l'espace de coordination entraînant un taux d'incorporation de l' α -oléfine dans le copolymère plus important. Plusieurs résultats expérimentaux illustrant ces phénomènes sont regroupés dans le Tableau 2.

	Métallocène (activateur : MAO)	T (°C)	Réactivité de l'éthylène (r ₁)	Réactivité du propylène (r ₂)
Effet stérique des substituants des ligands Cp	(MeCp) ₂ ZrCl ₂	50	60	0,002
	Cp ₂ ZrCl ₂	50	48	0,015
Effet du pont	(Me ₂ Si)Cp ₂ ZrCl ₂	50	24	0,03
	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	50	6	0,06

Tableau 2: Influence des ligands et de la présence d'un pont dans le cas d'une copolymérisation éthylène-propylène

De plus, comme déjà évoqué précédemment, la présence d'un pont peut permettre d'obtenir un copolymère ayant une tacticité définie.

B.3. Influence du métal central sur l'activité catalytique

Les métallocènes du groupe IV (Ti, Zr, Hf) sont les plus couramment utilisés pour la polymérisation des oléfines. Ces trois métaux de transition ayant des structures électroniques différentes, les activités catalytiques des métallocènes correspondant sont par conséquent différentes. Kaminsky et al. ont démontré que pour les systèmes Cp₂Met(CH₃)₂ / MAO (Met= Ti, Zr, Hf), le catalyseur à base de zirconium montrait une meilleure activité catalytique^[45] que ceux à base de titane ou d'hafnium, particulièrement pour des températures de polymérisation dépassant les 50°C. Ce résultat est aussi rapporté par Gianetti^[46]. Chien et al. attribuent cette différence au nombre de centres actifs plus importants dans le cas des catalyseurs à base de zirconium^[47]. Cela explique que les métallocènes à base de zirconium (zirconocènes) sont les plus couramment utilisés en polymérisation des oléfines.

B.4. Influence des ligands sur l'activité catalytique

Si la nature du métal central est essentielle, son environnement aussi bien électronique que stérique reste un élément qui influence très fortement l'activité catalytique globale. Ces deux paramètres doivent donc être pris en compte quant au choix des différents ligands entourant le métal^[48-60]. Il est à vrai dire impossible de faire un recensement de tous les ligands et de leur influence sur l'activité catalytique tant le développement de nouveaux métallocènes, par conséquent de nouveaux ligands, n'a jamais cessé depuis une vingtaine d'années. Il est pourtant possible de dégager quelques généralités. Ainsi, il est démontré que l'ajout de substituants électro-donneurs, tels les alkyles, sur les ligands aromatiques, permettait d'augmenter l'activité du catalyseur^[48, 61, 62]. Ceci s'explique par une augmentation de la densité électronique sur le métal de transition, ce qui affaiblit la liaison métal-carbone et favorise ainsi l'insertion de l'oléfine. Cet effet peut être contre-balancé par la gêne stérique occasionnée par le ligand et ses substituants ; l'accès de l'oléfine au site catalytique peut alors être défavorisé, ce qui se caractérise par une diminution de l'activité catalytique^[43, 48, 63-65]. Une étude de Spaleck^[66], portant sur l'utilisation de nombreux catalyseurs, montre que l'activité catalytique peut être très bien expliquée seulement par les effets électroniques, alors que les effets stériques auront une plus grande répercussion sur la structure même du polymère (masse molaire et tacticité).

C. Activation des métallocènes

Comme expliqué précédemment, la coordination puis l'insertion de l'oléfine n'est possible que si le métallocène est porteur d'une lacune électronique (cation métallocénium), ce qui s'accompagne, dans le cas des métallocènes du groupe IV, de l'apparition d'une charge positive sur le métal. Dans son état de départ (stable), le métallocène ne présente pas de telle disposition ; il a besoin de la présence d'un co-catalyseur (aussi nommé activateur) qui va permettre la création de cette lacune par l'abstraction d'un de ses ligands X. Il existe deux grandes familles de composés permettant « d'activer » un métallocène : les dérivés borés et les dérivés aluminiques dont le plus utilisé est le méthylaluminoxane, ou MAO. Le processus d'activation par ces dérivés ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

C.1. Activation des métallocènes par les dérivés borés

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation des oléfines par les catalyseurs métallocènes, des recherches ont été effectuées permettant d'obtenir une espèce active isolable et de structure caractérisable. Il fallut donc s'orienter vers des composés capables de créer une lacune électronique sur le métal de transition ; les travaux ont donc porté sur les acides de Lewis et plus précisément sur les dérivés borés. Il a ainsi été montré que certains organoboranes^[67, 68] et organoborates^[69, 70] permettent l'activation des métallocènes, dans le cas où ces derniers sont porteurs de ligands X alkyle. L'utilisation de tels activateurs a permis l'isolation et la caractérisation des espèces actives.

C.1.i. Activation des métallocènes diméthylés

L'analyse des espèces actives résultant de l'activation du métallocène Cp_2ZrMe_2 par l'organoborane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[67, 68] et les organoborates $[\text{PhNHMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[69, 70] a permis de montrer que la création de la lacune électronique sur le métal est due à l'arrachage d'un des groupements méthyle par le dérivé boré ; le cation nouvellement formé étant alors stabilisé par l'anion borate (voir Schéma 18).

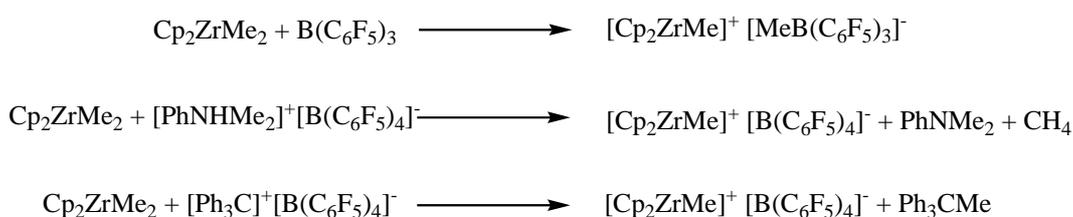


Schéma 18: Réaction entre Cp_2ZrCl_2 et des activateurs borés

Les dérivés cités précédemment ne sont capables d'activer que les métallocènes dialkylés (ou dibenzylés). Malheureusement, la sensibilité de ces catalyseurs diméthylés est bien plus importante que celle de leurs homologues dihalogénés. En effet, ils se décomposent très facilement en présence d'eau, d'air ou même à la lumière. Ceci est un facteur limitant l'utilisation de tels systèmes, particulièrement à l'échelle industrielle. Pourtant, contrairement au méthylaluminoxane, la réaction de ces organoborates et organoboranes avec les métallocènes est stoechiométrique ; une molécule de co-catalyseur permet l'activation d'une

molécule de métallocène. Dès lors, l'analyse de tels systèmes est rendue aisée et des paramètres influençant l'activité catalytique, la stabilité des centres actifs ou encore la stéréorégulation ont pu être établis.

- *La formation de paires d'ions*

L'activation des métallocènes par les dérivés borés génère des paires d'ions mono-métalliques du type $[\text{Met}]^+ [\text{B}]^-$. La réaction stœchiométrique entre plusieurs zirconocènes porteurs de ligands cyclopentadiényle substitués et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a été effectuée par Marks^[67] ; l'analyse par diffraction des rayons X des complexes isolés montre clairement le caractère ionique du zirconocène. La Figure 1 représente les résultats obtenus pour les complexes $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{ZrMe}^+$, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ et $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{ZrMe}^+$, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

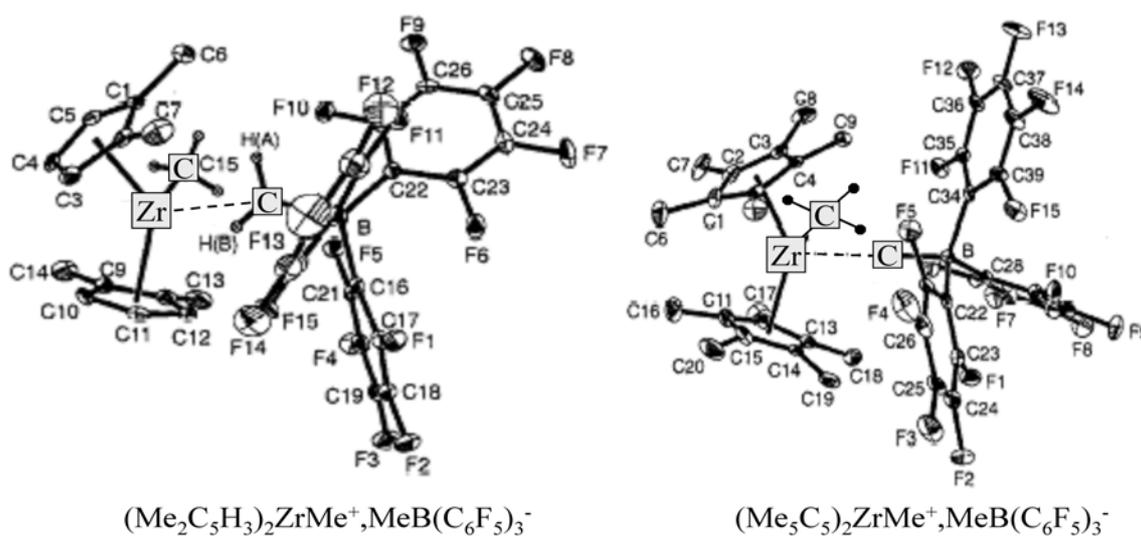


Figure 1: Structure des complexes $(\text{Me}_2\text{C}_5\text{H}_3)\text{ZrMe}^+$, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ et $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{ZrMe}^+$, $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ obtenue par diffraction des RX

La comparaison des longueurs de liaison entre l'atome de zirconium et les deux groupements méthyle les plus proches montre une différence notable. La distance la plus petite désignant le méthyle lié de façon covalente ; la plus grande étant attribuée au méthyle le plus proche porté par l'atome de bore. De même, la distance entre l'atome de zirconium et l'atome de bore ont pu être relevées (voir le Tableau 3). Une plus grande séparation entre ces deux espèces peut être expliquée par une faiblesse de l'interaction coulombienne ou une augmentation des répulsions stériques.

Complexe	Distance (Å)	Distance (Å)	Distance (Å)
	Zr-CH ₃ (covalent)	Zr ^{...} CH ₃ (bore)	Zr ^{...} B
(Me ₂ C ₅ H ₃)ZrMe ⁺ , MeB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻	2,252	2,549	4,16
(Me ₅ C ₅) ₂ ZrMe ⁺ , MeB(C ₆ F ₅) ₃ ⁻	2,223	2,640	4,30
Cp ₂ ZrMe ₂	2,280		

Tableau 3: Comparaison des distances Zr-Me et Zr-B dans les complexes (Me₂C₅H₃)ZrMe⁺, MeB(C₆F₅)₃⁻ et (Me₅C₅)₂ZrMe⁺, MeB(C₆F₅)₃⁻

L'existence de paires d'ions bi-métalliques a aussi été observée. Leur formation est fortement dépendante du rapport Met/Bore ; les espèces mono-métalliques étant obtenues majoritairement pour des rapports proches de l'unité alors que les espèces bi-métalliques sont généralement obtenues pour des rapports proches de 2. Ces différentes espèces ont pu être identifiées par analyses RMN^[71, 72]. De cette manière, il a été montré que l'espèce bi-métallique obtenue dans le cas de la réaction entre Cp₂ZrMe₂ et [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (R=2) pouvait se décomposer en espèce mono-métallique sous l'effet de l'augmentation de la température (voir le Schéma 19).

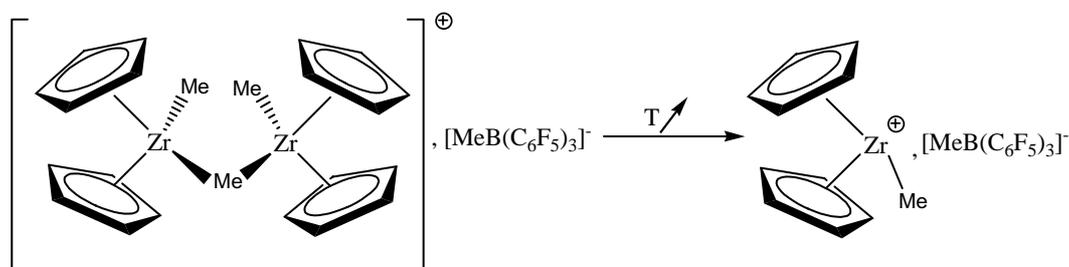


Schéma 19: Décomposition de l'espèce bi-métallique en espèce mono-métallique sous l'effet de la température

L'étude du système Me₂Si(Ind)₂ZrMe₂/ [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ a révélé que l'activité catalytique est fortement dépendante du rapport Zr/B. Les meilleures activités correspondent à des rapports proches de l'unité (entre 1 et 2). A des rapports supérieurs, cette activité chute : les espèces bi-métalliques sont donc considérées comme inactives en polymérisation.

- Stabilité des espèces actives

La forte instabilité des métallocènes activés par les dérivés borés est un vrai problème. Les facteurs influençant la durée de vie sont principalement la nature des ligands du métal, mais aussi la nature de son contre-ion. Pour exemples, les métallocènes Cp_2ZrCl_2 et $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ activés par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ sont stables pendant des jours à température ambiante, alors que $[(1,3\text{-SiMe}_3)_2\text{Cp}]_2\text{ZrMe}_2$ activé dans les mêmes conditions est dégradé en une journée par redistribution des ligands pour donner $[(1,3\text{-SiMe}_3)_2\text{Cp}]_2\text{ZrMe}(\text{C}_6\text{F}_5)$ et $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ [67]. De même, il a été montré que le métallocène $\{(1,3\text{-}^t\text{Bu})_2\text{Cp}\}_2\text{ZrMe}_2$ traité par le dérivé boré $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ peut subir une réaction de désactivation qui libère du méthane suivant le mécanisme présenté Schéma 20 [70].

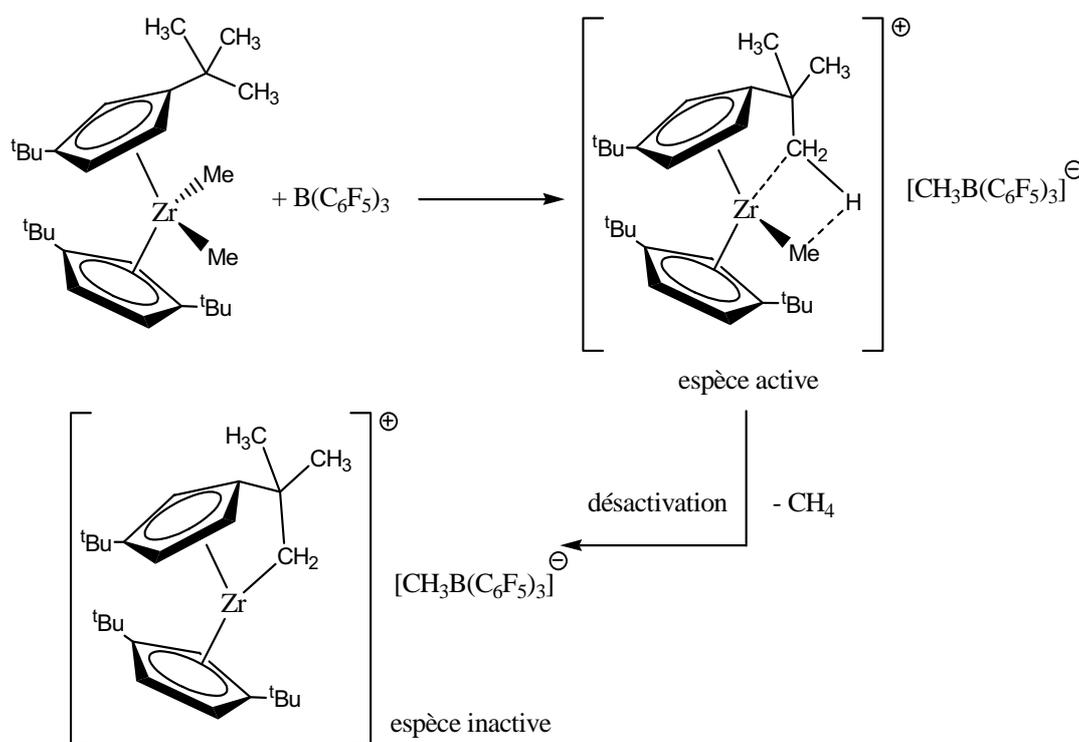


Schéma 20: Formation de complexe métallacyclique inactif

En complément, Deck et al. rapportent que la stabilité de l'espèce active dépend aussi de la nature du métal de transition. Leur étude montre que le système $[(1,2\text{-Me}_2\text{Cp})_2\text{MetCH}_3]^+ [\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ est plus stable lorsque le métal est un atome de zirconium plutôt qu'un atome d'hafnium [73].

- *Effet du contre-ion*

La structure du contre-ion peut fortement influencer l'activité catalytique. Son encombrement stérique ainsi que son aptitude à se coordonner sont deux facteurs importants à prendre en compte. Chien a montré que le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂ activé par l'organoborate [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ a une meilleure activité comparée à celle trouvée pour l'organoborane B(C₆F₅)₃. Les espèces actives possèdent alors le même cation métallocénium mais pas le même contre-anion. L'analyse par diffraction des RX des deux structures a permis de démontrer que le groupement méthyle de l'anion MeB(C₆F₅)₃⁻ (formé à partir de l'organoborane, voir Schéma 18) est faiblement coordonné au métal alors que l'anion B(C₆F₅)₄⁻ est non-coordinant. Cette interaction avec le méthyle de l'anion affaiblit d'une part la charge positive sur le métal et provoque une gêne stérique ; ces effets combinés diminuent l'activité catalytique^[74]. Dans le cas de l'organoborate [PhNHMe₂]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, la présence de doublet électronique de l'amine peut avoir un effet similaire^[75] (voir Tableau 4 et Schéma 21). Dans le cas de polymérisations effectuées en milieu très dilué, ce phénomène peut alors s'estomper^[72].

	Activateur	Activité (gPP/(mol _{Met} .h))	Temps de Polymérisation (h)
Me ₂ Si(Me ₄ C ₅)(C ₅ H ₃ R)HfMe ₂	[Ph ₃ C] ⁺ , [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	1,9*10 ⁵	0,5
	[PhNHMe ₂] ⁺ , [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	1,3*10 ⁵	0,5

Tableau 4: Influence d'un hétéroatome sur l'activité catalytique

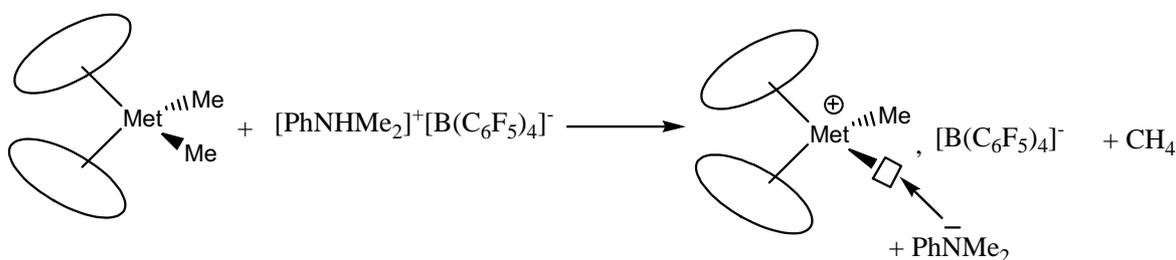


Schéma 21: Illustration du blocage de la lacune électronique par un hétéroatome issu d'un activateur boré

C.1.ii. Activation des métallocènes dibenzylés

L'activation des métallocènes dibenzylés est quasi-analogue à celle des métallocènes diméthylés. Cependant, le complexe formé présente alors une différence notable. La présence du groupement phényle crée une interaction avec le métal central. Cette interaction réduit la densité électronique du métal, ce qui le rend plus stable à plus haute température donc plus facilement isolable et caractérisable. Alors qu'avec un métallocène diméthylé l'activité chute avec la température à cause de l'instabilité du système, les métallocènes dibenzylés gardent une activité catalytique raisonnable. De plus, l'interaction métal-phényle évite la formation d'espèces bi-métalliques.

C.1.iii. Activation par d'autres dérivés borés

Dans le but d'accroître l'activité catalytique de tels systèmes, des modifications sur les dérivés borés ont été apportées. Des groupements spécifiques permettant une meilleure délocalisation de la charge sur le cocatalyseur sont alors apparus. Tout comme les ligands portés par le métal, de telles modifications engendrent un changement de l'environnement électronique et stérique, ce qui se répercute sur l'activité et la stéréospécificité. Marks et al. ont montré que les cocatalyseurs contenant des groupements triisopropylsilyle (TIPS) ou tert-butylsilyl (TBS), $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TIPS})_4]^-$ et $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{TBS})_4]^-$, conduisent à une meilleure activité que les homologues perfluorés^[76]. De même, l'utilisation de groupements diphényle et naphthyle perfluorés (voir Schéma 22) peut conduire à une meilleure activité^[77-79].

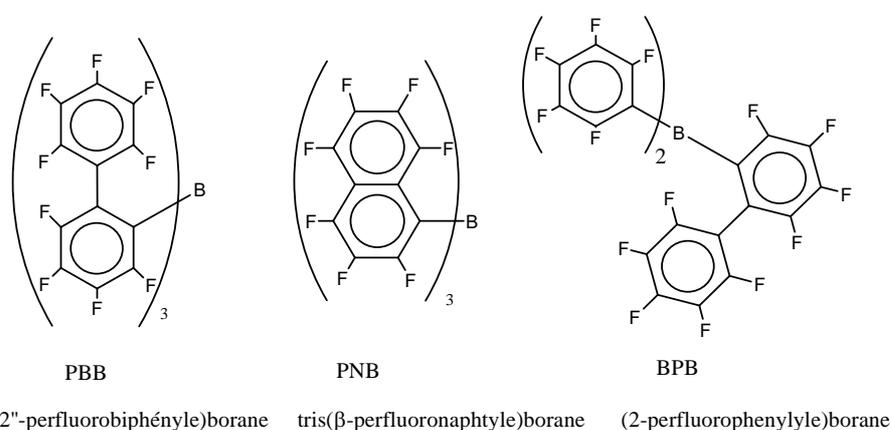


Schéma 22: Cocatalyseurs borés à base de groupements diphényle et naphthyle

C.2. Activation par le méthylaluminoxane

La polymérisation des oléfines a pris un tournant décisif au début des années 80 suite à la découverte du pouvoir spécifique du méthylaluminoxane (MAO)^[9] vis à vis des métallocènes. Utilisé en grande quantité ($[MAO]/[Met]>3000$), cet agent activateur, a permis d'atteindre des activités jusqu'alors insoupçonnées avec les métallocènes. Depuis, nombre d'études ont été menées concernant la synthèse, la caractérisation du MAO et son rôle d'activateur envers les métallocènes. Si le MAO peut être considéré en tout premier lieu comme un oligomère de motif de répétition $-[Al(Me)O]-$, nous allons voir que sa structure est beaucoup plus complexe et n'est d'ailleurs toujours pas totalement élucidée.

C.2.i. Synthèse du MAO

- *Hydrolyse du triméthylaluminium (TMA)*

Le MAO est généralement obtenu par hydrolyse partielle du TMA (Schéma 23).

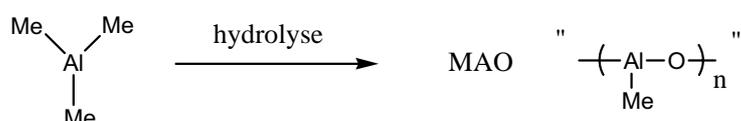


Schéma 23: Synthèse du MAO par hydrolyse

Cette réaction très exothermique doit être maîtrisée, d'abord parce qu'elle présente des risques d'emballement et d'explosion, mais aussi pour limiter l'hydrolyse et réduire la quantité d'aluminoxanes insolubles donc inutilisables. Ainsi, l'eau est d'abord dispersée dans un solvant organique (toluène ou benzène) et l'ajout de TMA est ensuite contrôlé. Si la synthèse par hydrolyse directe de l'eau sous sa forme liquide fut la première à être développée^[80], l'utilisation sous ses autres états physiques furent ensuite testés. Ainsi, le MAO peut être préparé à partir de glace^[81, 82] ou de vapeur d'eau^[83].

L'eau nécessaire à la synthèse du MAO peut aussi être apportée par des sels hydratés. Dans ce cas, la réaction est moins rapide et on obtient un meilleur contrôle de l'hydrolyse. Les sels hydratés généralement utilisés sont à base de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)^[46], d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$)^[84] et de fer ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)^[85].

L'hydrolyse étant partielle, les MAO synthétisés de la sorte contiennent une part non négligeable de TMA estimée entre 10 et 30% de l'aluminium total.

- Voie non hydrolytique

Des voies d'accès alternatives ont été explorées permettant la synthèse de MAO sans apport d'eau. Ces nouvelles approches consistent à faire réagir le TMA avec des dérivés organiques à base d'étain^[86] ou de bore tels que Me_2SnO ^[87], Ph_3SnOH ^[88], l'acide phénylboronique^[89] ou le trialkylboroxine^[90] (voir le Schéma 24).

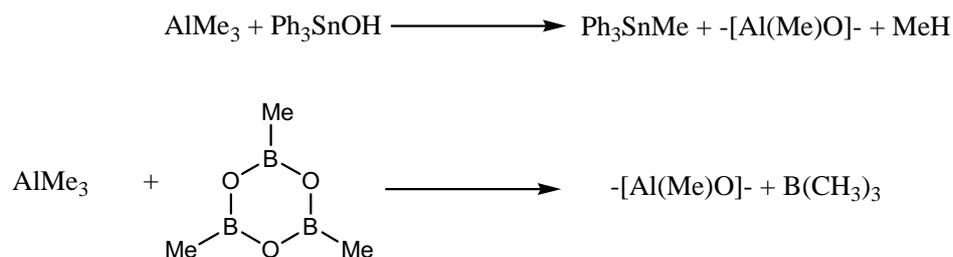


Schéma 24: Exemple de synthèse de MAO à partir de composés stanneux et borés

Plusieurs brevets décrivent la synthèse de MAO par réaction du TMA avec des composés contenant des fonctions carbonyle tels que les cétones, les acides carboxyliques et même le dioxyde de carbone^[91-94]. Dans ces cas, on dénote la présence de produits organiques provenant de la réaction de C-méthylation du composé de départ correspondant. Il a été montré que cette synthèse est catalysée par la présence de traces d' H_2O ou de MAO, comme le montre le Schéma 25.

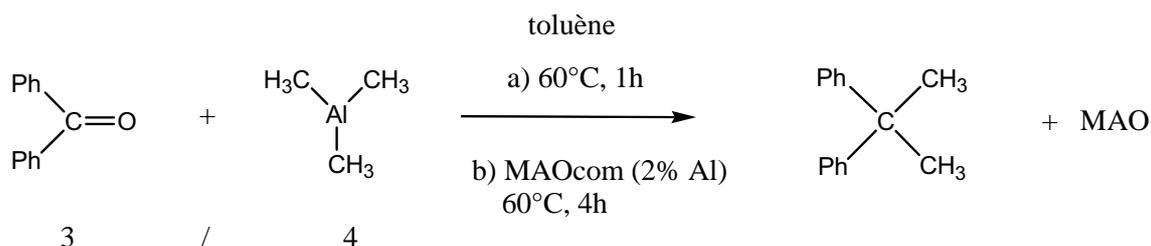


Schéma 25: Formation de MAO par réaction de la benzophénone avec du TMA

Associé au métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, ce MAO de synthèse est aussi performant que le MAO hydrolytique pour la polymérisation de l'éthylène, comme on peut le voir dans le Tableau 5.

Activateur [Al/Zr] = 1000	TMA/ Benzophénone	Activité KgPE/(Mol _{Zr} ·h·bar)	\overline{M}_w g/mol	Indice de polymolécularité
MAO-non hydrolytique	1,09	0		
	1,15	2300	255000	2,7
	1,3	6000	317000	3,4
	1,5	1600	337000	3,6
	1,8	1300	414000	4,3
MAO hydrolytique		3000	380000	3,6

Tableau 5: Comparaison entre le MAO hydrolytique et le MAO issu de la réaction entre la benzophénone et le TMA. Cat : *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, solvant toluène, tps = 1h, [Zr]= 0,8*10⁻⁵M

Plus récemment, Barron et al.^[95] ont montré que le MAO peut être synthétisé par décomposition thermique du composé [Me₂Al(μ-OCPh₃)₂] en présence de TMA (Schéma 26).

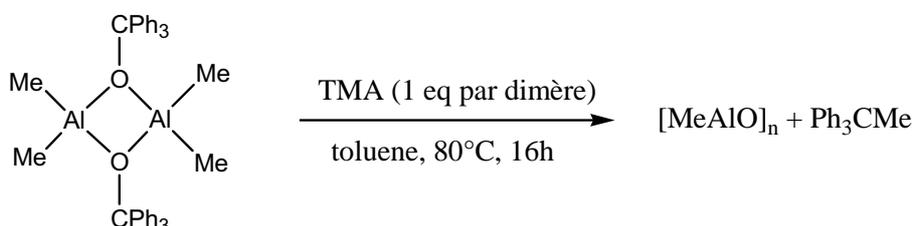


Schéma 26: Décomposition thermique de [Me₂Al(μ-OCPh₃)₂] en présence de TMA^[95]

Cette étude montre que cette réaction est aussi possible en utilisant d'autres acides de Lewis du type AlCl_xMe_(3-x), l'étude cinétique montrant que plus l'atome d'aluminium est porteur de chlore, plus l'acidité de Lewis sera grande et plus la réaction sera facilitée (AlCl₃ > AlCl₂Me > AlClMe₂). Si dans un premier temps la réaction est catalysée par l'acide de Lewis, il a été montré que le MAO formé agit lui aussi comme acide de Lewis et participe à la décomposition de [Me₂Al(μ-OCPh₃)₂].

Contrairement aux MAO synthétisés par voie hydrolytique, tous ces MAO sont décrits comme étant dépourvus de TMA résiduel.

C.2.ii. Caractérisation du méthylaluminoxane hydrolytique

Le MAO se présente comme une solide blanc qui réagit vivement par contact avec l'humidité de l'air. Il est employé dissous dans des solvants aromatiques tels le toluène et le benzène et précipite dans les solvants non polaires comme les alcanes ou le cyclohexane. Le MAO, oligomère de motif répétitif $-\text{[Al(Me)O]}-$, a une structure complexe et qui dépend en partie de son mode de préparation.

- *Masse molaire*

Des mesures de masse molaire par chromatographie d'exclusion stérique révèlent la présence de plusieurs types d'oligomères ; Cam et al.^[82] rapportent que la masse molaire du MAO serait de l'ordre de 250 à 1500 g/mole. Les analyses par ébullioscopie et cryoscopie permettent un affinage de ce résultat et font état de masses molaires de 1000 à 1200g/mole. Toutefois, il est à noter que la masse molaire du MAO est très dépendante de son mode de préparation. Plusieurs études révèlent que les métallocènes activés par des MAO de masse molaire élevée ($> 1000\text{g/mole}$) présentent une meilleure activité que ceux activés par un MAO de masse molaire plus faible^[96, 97].

- *Etude du MAO par spectroscopie infra-rouge*

Le spectre infra-rouge du MAO réalisé par Giannetti montre l'existence d'une bande aux environs de 800 cm^{-1} attribuée à l'énergie de vibration de la liaison Al-O-Al ^[98]. Récemment, Rytter *et al.* ont permis une caractérisation affinée par IR du MAO (représenté Figure 2) et mis en évidence les bandes de vibration du MAO seul et du TMA^[99]. Les nombres d'ondes ainsi que l'attribution du mode de vibration des divers signaux sont indiqués Tableau 6. Parmi tous les signaux observés, ils attribuent celui situé à 1257cm^{-1} à la déformation des groupements méthyle pontants.

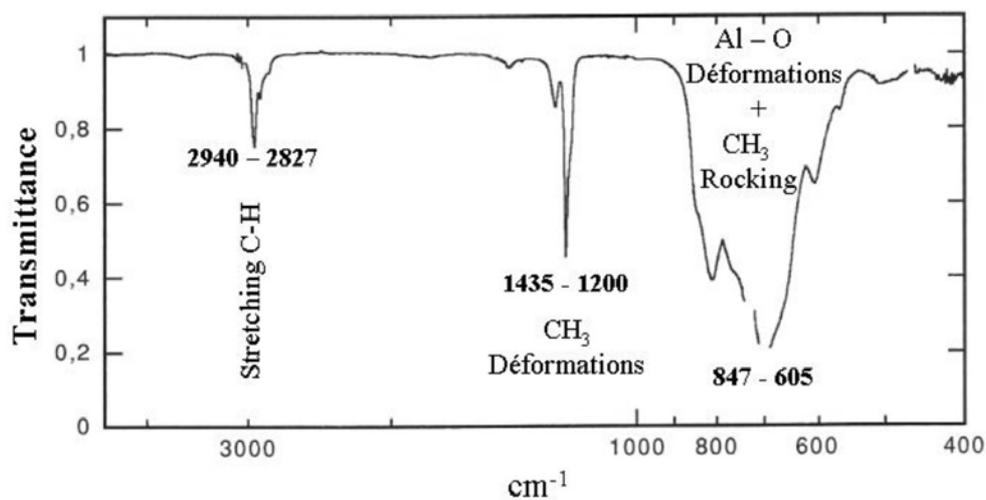


Figure 2: Spectre IR du MAO dans le toluène (spectre du toluène soustrait)

TMA		MAO (sans TMA)	
cm^{-1}	Assiguation	cm^{-1}	Assiguation
2935	Asym. Str C-H	2940	Asym. Str. C-H
2892	Sym. Str C-H	2895	Sym. Str. C-H
2863		2850	
2827		2827	
1435	Def. Asym CH_3	1435	Def. Asym. CH_3
1250	Def. Sym CH_3^{br}	1257	Def. Sym. CH_3^{br}
1197	Def. Sym CH_3^{t}	1219	Def. Sym. CH_3^{t}
769	Rock. CH_3^{br}	1200	Def. Sym. CH_3^{t}
645	Rock. CH_3^{t}	847	
606	Rock. CH_3^{br}	824	
564	Str. Al-Me ^t	808	Def. Asym. Al-O
483	Str. Al-Me ^{br}	770- 675	Rock. Me

	658	Rock. Me
	605	
	500	

Tableau 6: Vibrations observées par spectroscopie IR pour le TMA et le MAO seul
(Def. Asym : Déformation antisymétrique ; Def. Sym : déformation symétrique ; Rock : rocking ;
Str : stretching ; ^{br} : pontant ; ^t : terminal

- Etudes du MAO par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectre RMN ¹H du MAO réalisé par Resconi^[85] est représenté en Figure 3.

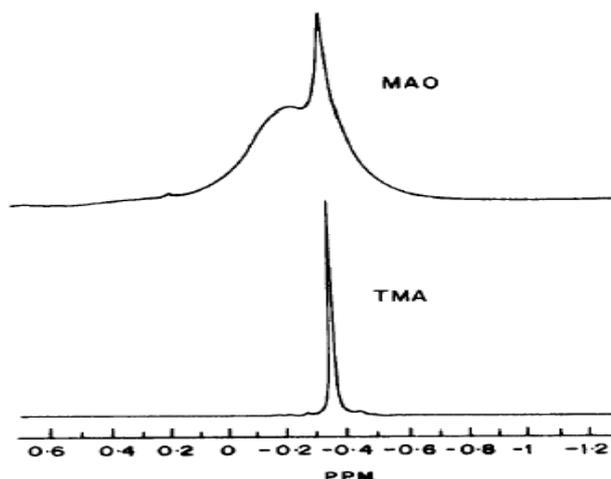


Figure 3: Spectre RMN ¹H du MAO (toluène d-8)

Deux signaux distincts peuvent être observés et attribués respectivement au TMA résiduel ($\delta = -0,36$ ppm) et aux méthyles du MAO (de 0,3 à $-0,8$ ppm) dans le toluène. Cette largeur de bande spectrale témoigne de la complexité de la structure et des nombreuses interactions au sein du MAO. Par déconvolution des signaux respectifs, l'auteur estime le taux de TMA résiduel à 3,5% molaire (calcul effectué par rapport au motif MAO). Par la suite, l'analyse RMN du proton couplée à celle du carbone a conduit à envisager une structure en trois dimensions en forme de cage^[100]. Cette technique combinée à des méthodes de dosage de l'aluminium indique que le rapport Me/Al de la structure MAO est environ égal à 1,5, ce qui va donc à l'encontre du modèle type $-\text{[Al(Me)O]}-$ ^[101]. Il est à noter que dans des solvants tels

le dioxane et le THF, ces deux signaux sont déplacés vers les champs forts, le TMA comparativement plus que le MAO.

Des études par RMN de l'aluminium ^{27}Al et de l'oxygène ^{17}O ne donnent que peu de renseignements sur la structure du MAO à cause de la trop grande largeur des signaux obtenus.

- *Etude du MAO par spectrométrie de masse*

Le spectre de masse effectué par Kaminsky^[10] après fractionnement du MAO par précipitation sélective a permis une nouvelle évolution dans la compréhension de sa structure. En effet, le pic de masse enregistré correspond à une structure cyclique contenant cinq atomes d'aluminium (voir Schéma 27a). De ce résultat, plusieurs structures cycliques ont été proposées (Schéma 27b et 27c).

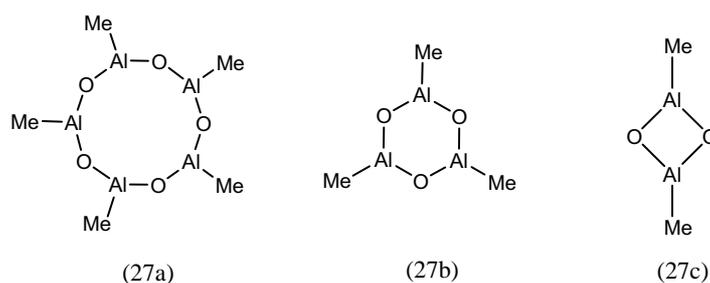


Schéma 27: Structures cycliques proposées pour le MAO

Ces structures possèdent des atomes d'aluminium tri-coordinés. Or, il est connu que l'aluminium présente très souvent un nombre de coordination de quatre. C'est pourquoi plusieurs auteurs proposèrent suite à ces travaux des structures contenant des atomes d'aluminium tétra-coordinés^[98, 102] (voir Schéma 28).

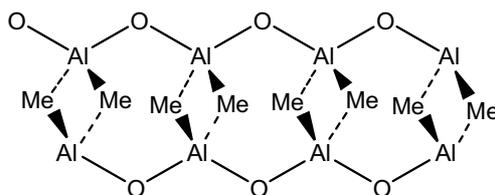


Schéma 28: Structure contenant des atomes d'Al tétra-coordinés proposée pour le MAO

- *Etude du MAO par diffraction des rayons X (RX)*

En raison de nature amorphe, la détermination directe du MAO par diffraction des RX n'est pas possible. Toutefois, l'analyse par diffraction des RX de plusieurs composés de structure voisine à celle du MAO a été effectuée. Ainsi, l'analyse de l'espèce $[Al_7O_6Me_{16}]^-$, K^+ par Atwood et Zawarotko montre que tous les atomes d'aluminium et d'oxygène de l'anion sont respectivement tétra et tri-coordinés^[103] (voir Schéma 29a). La similitude de formule entre cet anion et le MAO suggère que ce dernier présente cette particularité. Cette observation conforta l'idée de structures cycliques contenant des atomes d'aluminium tétra-coordinés^[104] (voir Schéma 29b). Le défaut majeur de ces modèles est la présence d'aluminium 3-coordiné et d'oxygène 2-coordiné. Il fut alors suggéré la présence de méthyles pontants^[105], on s'écarterait alors de la structure type du MAO ($Me/Al=1$). Ceci serait en accord avec les résultats de plusieurs études^[101].

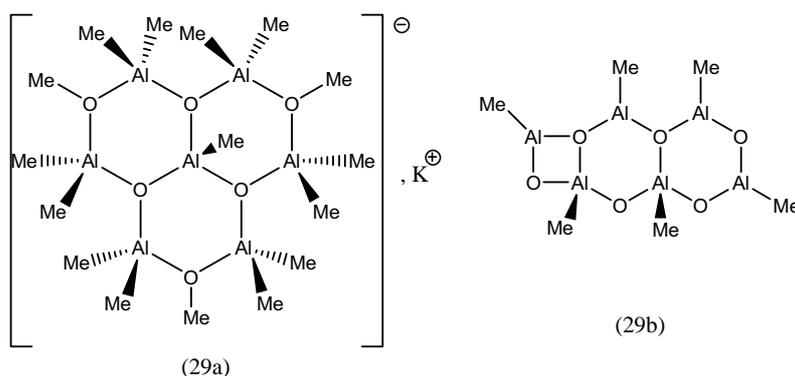


Schéma 29: (a) Structure de l'anion $[Al_7O_6Me_{16}]^-$; (b) structure MAO proposée contenant des Al 4-coordinés

L'étude effectuée par Barron et al. sur des composés de type *tert*-butylaluminoxane ($[(^tBu)Al(\mu_3-O)]_n$, $n=6, 7, 8, 9, 12$) montre que ceux-ci ont une structure cage où tous les atomes d'aluminium et d'oxygène sont respectivement tri et tétra-coordinés (voir exemples du Schéma 30)^[106, 107].

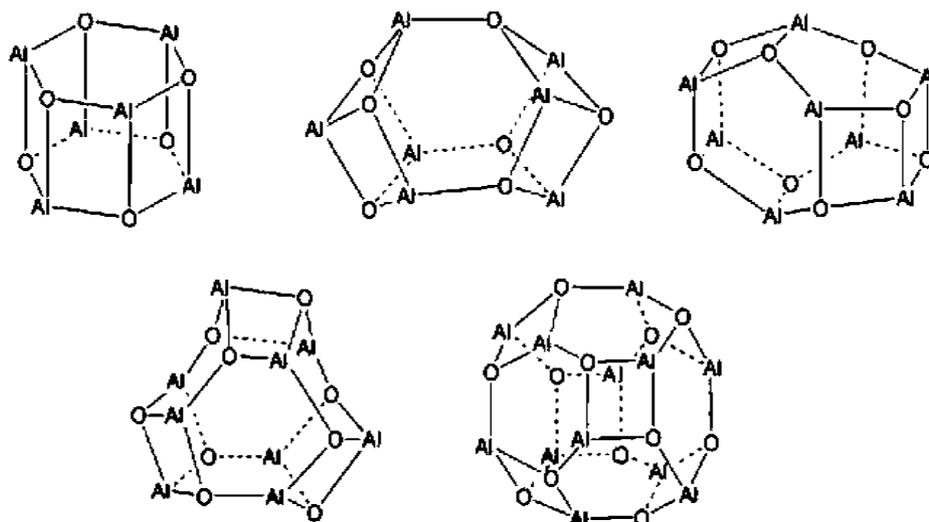


Schéma 30: Structure des composés $[(^t\text{Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_n$ pour $n=6, 7, 8, 9, 12$;
les groupements *t*-Butyle sur l'aluminium sont omis pour une meilleure clarté

Ces mêmes auteurs ont démontré que le composé $[(^t\text{Bu})_2\text{Al}\{\mu\text{-OAl}(^t\text{Bu})_2\}]$ qui ne possède que des atomes d'aluminium trivalents n'active pas le métallocène Cp_2ZrCl_2 , alors que les structures décrites ci-dessus le permettent. Il est surprenant que ce soit les composés coordinativement saturés, donc *a priori* d'acidité de Lewis plus faible, qui permettent l'activation des métallocènes. Barron explique ce résultat par la notion d'acidité de Lewis latente. Sous l'effet de la tension de cycle, la liaison Al-O peut s'ouvrir en présence du métal de transition (voir Schéma 31).

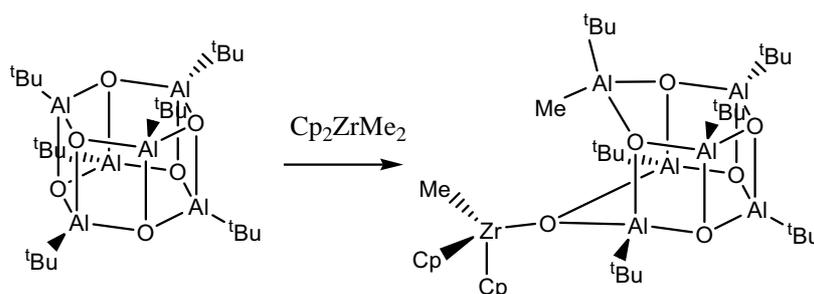


Schéma 31: Activation de Cp_2ZrCl_2 par $[(^t\text{Bu})\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_6$

- *Etude du MAO par modélisation*

Les calculs de DFT (Density Functional Theory) effectués par Zakharov indiquent que les structures cage sont énergiquement plus favorables que les structures cycliques^[108].

Indirectement, les résultats obtenus par Pakkanen^[109] vont aussi dans ce sens : il a montré que pour des MAO ne comportant que de l'aluminium trivalent, les structures linéaires et cycliques sont préférées aux structures cage. L'étude de Zurek^[110] portant sur 36 compositions différentes de MAO de type $(AlOMe)_n$ ($n=4$ à 16) composés de faces octogonales, carrées et hexagonales montre que pour $n=6, 7, 8, 9$ et 12 , les géométries les plus stables sont identiques à celles trouvées par Barron pour $[(^tBu)Al(\mu_3-O)]_n$. Le modèle le plus stable est obtenu pour $n=12$ quel que soit la température et ne comporte que des faces carrées et hexagonales. Cependant, une étude similaire effectuée par Ystenes et al.^[111] désigne la géométrie la plus stable pour $n=18$. Cette différence est expliquée par l'absence de terme enthalpique et entropique dans le modèle mathématique de ce dernier. Après correction, il s'avère que la structure la plus stable est obtenue pour $n=9$ ou 12 , recoupant ainsi les résultats de Zurek. Il est généralement accepté que le TMA interagit avec le MAO selon un processus équilibré et que le rapport théorique Me/Al=1 est sous-estimé. Des tentatives de prédiction du mode de coordination suggèrent que le TMA se lie au MAO par ouverture d'une des faces carrées^[108, 110-114]. En effet, les calculs montrent que les sites situés sur les arêtes des faces carrées présentent la plus forte acidité de Lewis. D'après ce résultat, il apparaît alors que la structure la plus stable proposée auparavant $[Al(Me)O]_{12}$ est la moins réactive puisque c'est la seule à ne pas présenter une arête appartenant à deux faces carrées voisines. Différents assemblages pour la réaction entre $[Al(Me)O]_6$ et une ou deux molécules de TMA sont présentés Schéma 32, la géométrie la plus stable est entourée.

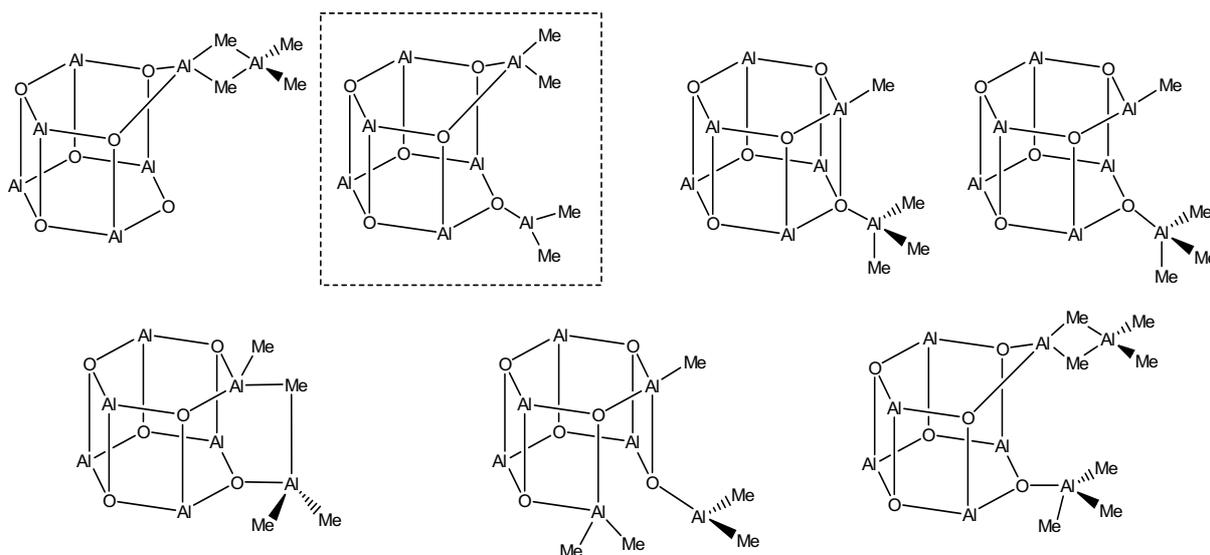


Schéma 32: Structures envisagées pour la réaction entre $[Al(Me)O]_6$ et x TMA ($x=1$ et 2) ; les méthyles d'importance moindre ont été supprimés

Cependant, la non prise en compte de certains paramètres énergétiques dans les modèles entraîne un fort degré d'incertitude dans les résultats.

- *Détermination du taux de TMA et de son influence*

Le MAO étant principalement préparé par hydrolyse partielle du TMA, ce dernier est toujours présent dans les conditionnements commerciaux du MAO, la plupart du temps dissous dans le toluène. Le TMA existe en fait sous une forme unimère AlMe_3 et sous une forme dimère $\text{Me}_2\text{Al}(\mu_2\text{-CH}_3)_2\text{AlMe}_2$ [115]. Les méthodes permettant de déterminer ou plus exactement d'estimer le taux de TMA présent dans les solutions de MAO sont la spectroscopie RMN et les méthodes de titration. En RMN ^1H , la complexation du THF avec le TMA provoque un déplacement du pic de ce dernier qui ne se confond plus avec celui du MAO, rendant l'intégration des méthyles relatifs à chaque structure possible [101]. De la même manière, le complexe particulier formé par le TMA et la triphénylphosphine (Ph_3P) peut être identifié et quantifié par RMN du phosphore (RMN ^{31}P) [116]. La spectroscopie UV-visible permet elle de quantifier le complexe spécifiquement formé par WOCl_4 et le TMA [117].

Il apparaît de ces études que le TMA est présent sous deux formes différentes dans le MAO : sous une forme libre (TMA libre) ou associée au MAO. La quantité de TMA présent semble avoir une influence non négligeable sur la structure du MAO. Howie [118] a montré que le TMA peut être associé au MAO selon l'équilibre décrit Schéma 33.

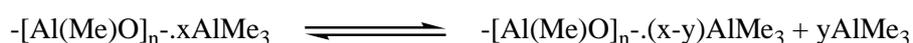


Schéma 33: *Equilibre entre TMA libre et TMA associé*

De plus, l'étude RMN ^1H de l'ajout de TMA deutéré sur du MAO dépourvu de TMA (par évaporation de ce dernier sous vide poussé) provoque l'apparition d'un signal à $-0,25$ ppm, caractéristique du TMA [119].

Selon plusieurs auteurs [82, 97, 120], l'ajout de TMA dans une solution de MAO diminue la masse molaire de ce dernier et par extension modifie sa structure. Il apparaît également que plus le taux de TMA est important, plus l'activité catalytique diminue [46, 97]. Pourtant, une récente étude révèle que l'addition de TMA sur du MAO dépourvu de TMA ne montre aucune modification du spectre infra-rouge du MAO ; le spectre IR obtenu n'est que la superposition

de ces deux composés pris indépendamment^[99]. Sur la Figure 4 sont représentés les spectres IR du TMA seul (a) et du MAOcom (MAO + TMA résiduel) pour lequel la contribution du MAO est soustraite ; la similarité entre les deux spectres laisse supposer qu'il n'y a aucune interaction entre le MAO et le TMA.

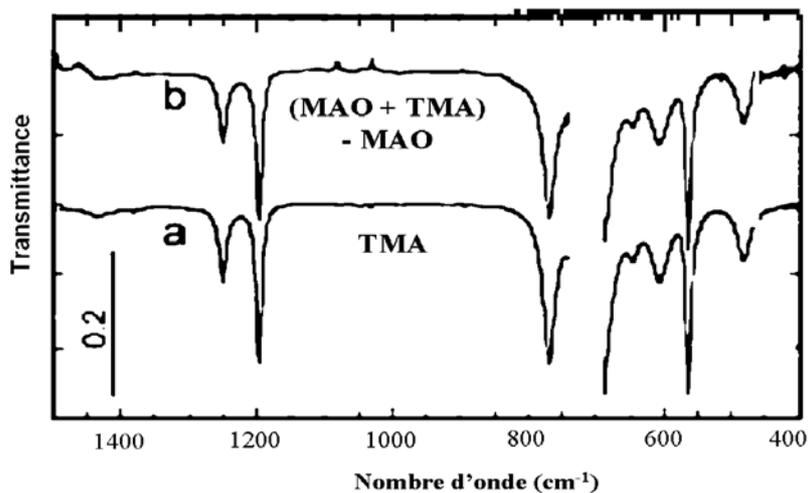


Figure 4: Représentation des spectres IR du TMA seul (a) et du TMA présent dans le MAO (b)

C.2.iii. Les MAO « modifiés » et autres aluminoxanes

Il existe des dérivés aluminoxanes autres que le MAO ; ainsi l'hydrolyse de triéthylaluminium (TEA) ou de tri(iso-butyl)aluminium (TIBA) engendre la formation de triéthylaluminoxane (TEAO) et de tri(iso-butyl)aluminoxane (TIBAO). Même si l'activation des métallocènes par ces composés ne nécessite pas l'emploi de rapports [Al]/[Met] élevés, ils ne permettent pas d'atteindre les activités obtenues avec le MAO (voir Tableau 7)^[121].

Catalyseur	Activateur	[Al]/[Zr]=	Activité Kg _{PE} /(Mol _{Zr} .H.bar)
Cp ₂ ZrCl ₂	TEAO (TEA/H ₂ O =1,7)	23	40
Cp ₂ ZrCl ₂	TEAO (TEA/H ₂ O =1,9)	23	7,8
Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	250	61000

Tableau 7: Comparaison de l'activation de Cp₂ZrCl₂ par le MAO et TEAO pour la polymérisation de l'éthylène ; t= 30°C, solvant toluène

Récemment, une approche nouvelle a été considérée ; l'hydrolyse d'un mélange TEA/TIBA pour former un nouveau dérivé éthyl-iso-butylaluminoxane (EBAO). Ce composé se révèle être aussi efficace que le MAO mais seulement pour certains métallocènes, comme présenté Tableau 8.

Catalyseur	Activateur	[Al/Zr]=	Activité Kg _{PE} /(Mol _{Zr} .H.bar)	Ip
Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	3000	10300	5,3
Cp ₂ ZrCl ₂	EBAO	3000	3200	7,3
(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	MAO	3000	10000	6
(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	EBAO	3000	11600	5,6
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	MAO	3000	12800	2,5
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	EBAO	3000	6980	2,6
(2,4,7-Me ₃ Ind) ₂ ZrCl ₂	MAO	3000	6900	5,1
(2,4,7-Me ₃ Ind) ₂ ZrCl ₂	EBAO	3000	11600	4,3

Tableau 8: Comparaison de l'activation de plusieurs métallocènes par le MAO et EBAO pour la polymérisation de l'éthylène ;préparation de EBAO : TEA/TIBA= 4, H₂O/Al=0,9

Les caractéristiques de la polymérisation dépendant du processus d'activation ainsi que de l'activateur lui-même et de sa capacité - au demeurant très faible pour le MAO commercial - à former des espèces actives, des tentatives ont été effectuées pour modifier le MAO par ajout d'un composé tiers. Fisher et al. ont montré que l'ajout de triméthylboroxine permet une augmentation de l'activité catalytique^[122]. Récemment, ce même effet a été rapporté par Kissin en ajoutant au MAO des composés de type phénol^[123] ; la substitution d'un méthyle du MAO par un groupe phénol fortement substitué entraîne une augmentation de l'activité catalytique (voir Schéma 34).

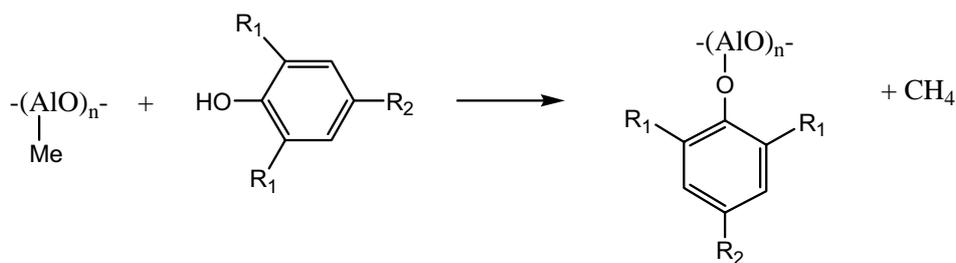


Schéma 34: Réaction entre le MAO et un dérivé phénolique,

$R_1 = \text{tert-Bu}, \text{Ph}, R_2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ar}$

Sur ce principe, l'étude RMN menée par Busico révèle pourtant que l'addition contrôlée du dérivé phénolique 2,6-di-*tert*-butylphénol (${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$) tel que $\text{OH/Al} < 0,5$ entraîne la formation des composés $\text{MeAl}(\text{OPh}({}^t\text{Bu})_2)$ et $\text{Me}_2\text{Al}(\text{OPh}({}^t\text{BU})_2)$ uniquement par réaction avec le TMA libre et non avec le MAO directement^[124]. Cet apparent désaccord entre les deux auteurs sur la réaction ne remet pas en cause les résultats obtenus, à savoir une augmentation de l'activité catalytique, ici constatée lors de la polymérisation du propylène par le métallocène *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{1-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (voir Tableau 9).

Activateur	[Al/Zr]	Activité KgPP/(mol _{Zr} ·[C ₃ H ₆].h)	IP
MAOcom	8000	9400	2,2
MAOcom/ ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, OH/Al= 0,3	8000	21000	2,1
MAOcom/ ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$, OH/Al= 0,5	8000	12000	2,0

Tableau 9: Action de l'ajout du dérivé ${}^t\text{Bu}_2\text{PhOH}$ sur le MAO pour la polymérisation du propylène

C.2.iv. Conclusions

A la vue des résultats décrits précédemment, il apparaît clairement que le MAO demeure un produit dont la composition et la structure sont encore mal définies et ce, malgré la littérature conséquente traitant du sujet. En recoupant ces nombreuses données, il est possible de dégager quelques critères qui conduisent à une description plausible du MAO :

- Le MAO est un mélange d'oligomères de structures cage composées de faces carrées et hexagonales. Celles-ci correspondraient à un degré d'oligomérisation moyen compris entre 10 et 20.
- La plupart des atomes d'aluminium et d'oxygène sont respectivement tétra et tri-coordinés.
- Le MAO contient toujours un certain taux de TMA qui se trouve sous forme libre ou lié au MAO.
- Il pourrait exister un équilibre entre le TMA et le MAO ; le taux de TMA ayant une influence quant à la structure du MAO.

C.2.v. Analyse des systèmes catalytiques métallocène/MAO

L'imprécision concernant la structure et la composition du MAO est un des facteurs qui expliquent la difficulté de compréhension des mécanismes d'activation des métallocènes par ces dérivés. De plus, contrairement aux métallocènes activés par les dérivés borés, ce processus n'est pas stœchiométrique et l'activité catalytique n'atteint son apogée que pour des rapports [MAO]/[Met] d'environ 3000. Les nombreuses études menées dans ce domaine clé de la catalyse métallocène permettent toutefois d'affirmer que le processus d'activation par le MAO se déroule en deux étapes successives : la méthylation puis l'ionisation du métal de transition.

- *Le processus de méthylation*

Le MAO contenant toujours un certain taux de TMA, il existe encore des incertitudes quand au rôle effectif de ce dernier dans le processus de méthylation. Tritto et coll.^[125] ont montré par spectroscopie RMN que l'addition de MAO sur le métallocène Cp_2TiMeCl entraîne la formation de l'espèce diméthylée Cp_2TiMe_2 avec un rendement de 86% alors que le signal lié au TMA reste intact. L'addition de TMA sur le même système engendre seulement 2% d'espèces diméthylées. Ce résultat indiquerait que le TMA ne participe pas à l'étape de méthylation du métallocène. A l'inverse, pour Cp_2ZrCl_2 , Cam et al.^[82] observent par RMN ^1H la disparition du signal lié au TMA, témoignant donc de son rôle actif. Des analyses par spectroscopie UV-visible réalisées dans notre laboratoire montrent clairement que le TMA est capable de monométyler les métallocènes EBIZrCl_2 ^[126, 127] et $\text{Ipr}(\text{CpFluo})\text{ZrCl}_2$ ^[128].

- *Le processus de cationisation*

L'étape de méthylation est suivie d'une étape de cationisation du métal de transition, pour créer une lacune électronique sur laquelle l'oléfine peut se coordiner. Ce processus se fait par extraction du deuxième ligand X par le MAO ; le cation alors formé est appelé cation métallocénium. Une des premières mises en évidence directe de ce cation a été réalisée par Eisch et al.^[129] pour le système $\text{Cp}_2\text{TiClCH}_2\text{SiMe}_3/\text{AlCl}_3$. Grâce à la spectroscopie RMN, la structure cationique du métal a pu être démontrée pour la première fois par l'identification du composé $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{SiMe}_3]^+$, $[\text{AlCl}_4]^-$. La première preuve de la formation du cation métallocénium pour un système métallocène/MAO a été apportée par Marks et al.^[130] dans le cas du système $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{}^{13}\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$. En présence de MAO, le déplacement chimique des groupes méthyle vers les champs faibles traduit l'électrodéficiency du métal, ce qui est en accord avec une structure cationique ; la structure de l'espèce active serait du type $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+$, $[\text{MAO}]^-$. Sur la base de travaux précédents portant sur l'étude de systèmes catalytiques $\text{Cp}_2\text{ZrX}_2/\text{TMA}$ (X= Me, Ph, CH_2Ph), Resconi et al. désignent le TMA comme agent ionisant^[85]. Ce résultat n'est pas en accord avec des études plus récentes qui montrent que les ansa-métallocènes ne sont pas activables par le TMA^[128, 131]. De plus, les activités catalytiques des systèmes activés par le TMA sont nettement inférieures à celles obtenues avec le MAO. Les études menées indépendamment par Kaminsky^[132] et Chien^[47] sur le système $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ montrent elles aussi l'existence d'une espèce active cationique. Chien suggère que le MAO a la double capacité de sublimer l'activité catalytique et de minimiser les réactions de désactivation. Les analyses RMN ^1H et ^{13}C du système $\text{Cp}_2\text{TiClMe}/\text{MAO}$ par Tritto^[133] ont mis en évidence qu'il y a formation de la paire d'ions $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+$, $[\text{Cl-MAO}]^-$ suivant la réaction décrite Schéma 35.



Schéma 35: Réaction entre le MAO et Cp_2TiMeCl

Très récemment, une étude par voltamétrie cyclique du système $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ met en évidence l'électro-déficiency de l'espèce active^[134].

Toutes ces premières études tendent donc à confirmer les mécanismes pressentis, à savoir une étape de méthylation (mono ou di) suivie d'une étape de cationisation par abstraction d'un

ligand X. Il est maintenant acquis que coexistent plusieurs sortes de paires d'ions qui ne sont pas toutes capables de permettre la coordination et l'insertion de l'oléfine.

Ainsi, l'analyse par RMN ^{13}C du système $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{}^{13}\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$ par Tritto^[135] met en évidence l'existence de trois complexes cationiques différents dont les proportions varient en fonction du rapport $[\text{MAO}]/[\text{Met}]$ et de la température : un complexe monométallique « classique » $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$, $[\text{Me-MAO}]^-$ (a), un second complexe monométallique avec la participation du TMA $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$, $[\text{Me-MAO}]^-$ (c) et un complexe bi-métallique $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\mu\text{-Me})_2]^+$, $[\text{Me-MAO}]^-$ (b), voir le Schéma 36.

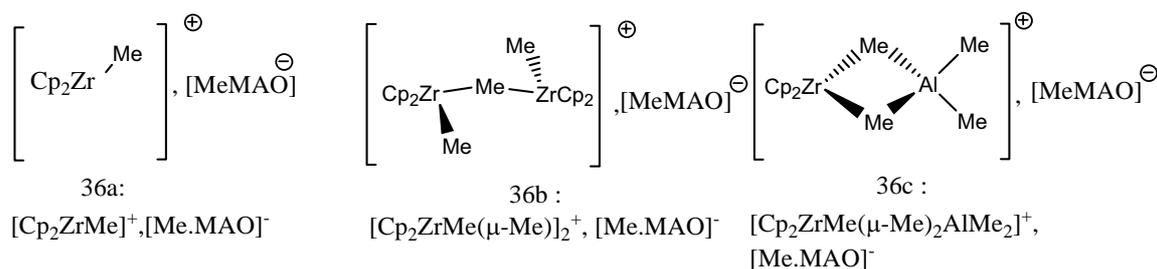


Schéma 36: Espèces mono et bi-métalliques observées pour le système $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{}^{13}\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$

Une étude plus précise de ce système effectuée par Babushkin^[136] montre que le rapport (c)/(a) croît avec l'ajout de MAO, tout comme l'activité catalytique. L'auteur suggère alors l'existence d'un équilibre entre ces deux espèces, mais seul $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$, $[\text{Me-MAO}]^-$ (a) permettrait la coordination de l'oléfine.

Les différentes études de l'activation du métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par spectroscopie UV-visible menées au laboratoire suggèrent un résultat similaire^[127, 137]. Pour des rapports $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$ relativement faibles (150- 200), l'espèce monométhylée ($\lambda_{\text{max}} = 390\text{nm}$) est convertie en une espèce électro-déficiente ($\lambda_{\text{max}} = 440\text{nm}$). Cependant, pour de tels rapports, l'activité catalytique résultante est nulle. Ce n'est que pour des rapports plus importants ($[\text{MAO}]/[\text{Zr}] > 2000$), provoquant alors un déplacement de cette bande d'absorbance de 440 à 470nm, que l'activité catalytique devient importante. Or, une seule espèce électro-déficiente ($\lambda_{\text{max}} = 440\text{nm}$) est détectée dans le cas où l'activation s'effectue par du MAO dépourvu de TMA libre (obtenu par évaporation sous vide poussé). L'ajout de TMA sur cette dernière espèce conduit à la création de l'entité de $\lambda_{\text{max}} = 470\text{nm}$, témoignant ainsi de sa participation active à sa formation. L'activation de ce métallocène par le MAO sera plus amplement détaillée ultérieurement. Les structures suggérées pour ces entités sont représentées Schéma 37.

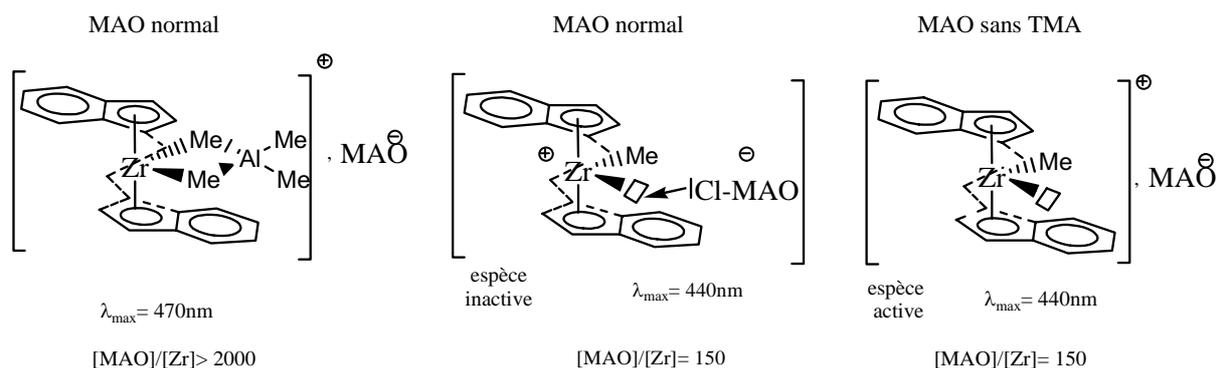


Schéma 37: Espèces électro-déficientes résultant de l'activation de $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ par le MAO et le MAO dépourvu de TMA

- Influence du rapport $[\text{MAO}]/[\text{Met}]$

Le rapport $[\text{MAO}]/[\text{Met}]$ est un paramètre de premier ordre dans la polymérisation des oléfines par les métallocènes. En effet, il influe grandement sur l'activité catalytique, la masse molaire du polymère et le profil cinétique de polymérisation. Si tous ces métallocènes n'ont pas le même comportement en fonction de ce rapport, leur activité catalytique n'atteint leur maximum qu'en présence d'une grande quantité de MAO. Pour exemple, Chien^[138] a montré que l'activité catalytique lors de la polymérisation du propylène par le système $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ augmente régulièrement avec le rapport $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$ de 350 à 10000. A l'opposé, la même étude pour le catalyseur $\text{Et(H}_4\text{Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ montre que l'activité atteint un maximum pour un rapport de 2000 puis décline pour des taux supérieurs (voir Figure 5).

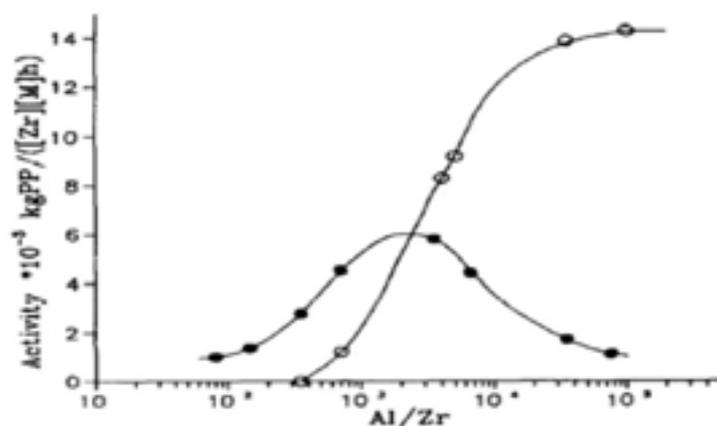


Figure 5: Variation de l'activité catalytique en fonction du rapport $[\text{MAO}]/[\text{Zr}]$ ^[138]

(●) = $\text{Et(H}_4\text{Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, (○) = $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$

Dans le but d'expliquer la nécessité d'activer le métallocène par une grande quantité de MAO, des études cinétiques approfondies du système catalytique ont été entreprises. Pour un rapport [MAO]/[Met] donné, les résultats montrent que la vitesse de polymérisation augmente dans un premier temps, puis décline progressivement (voir Figure 6).

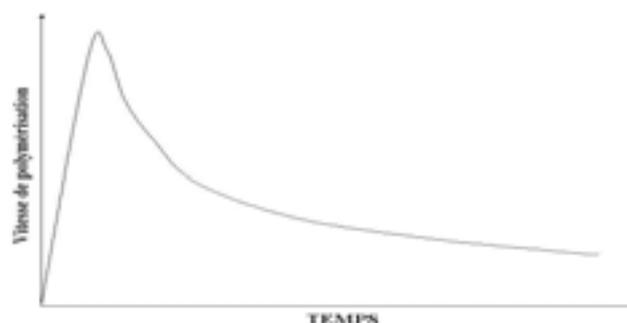


Figure 6: Profil cinétique typique de la polymérisation par un couple métallocène/MAO

Toutefois, un incrément de MAO pendant la phase où la vitesse de polymérisation diminue entraîne un accroissement significatif de l'activité. Mülhaupt^[139] justifie ce résultat par la transformation des espèces dormantes, sont ré-activables en espèces actives par addition de MAO. Par ailleurs, le suivi cinétique par Kaminsky^[140] du couple $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ montre qu'il se dégage du méthane lors de la polymérisation de l'éthylène, dégagement intimement lié à la quantité de MAO. L'auteur explique ce phénomène par une réaction de transfert conduisant à la formation de deux espèces dormantes dont les proportions varieraient en fonction du rapport [MAO]/[Zr]. L'espèce dormante formée pour des rapports élevés serait alors plus encline à polymériser une fois revenue sous sa forme active que son homologue formée pour des faibles rapports (voir Schéma 38).

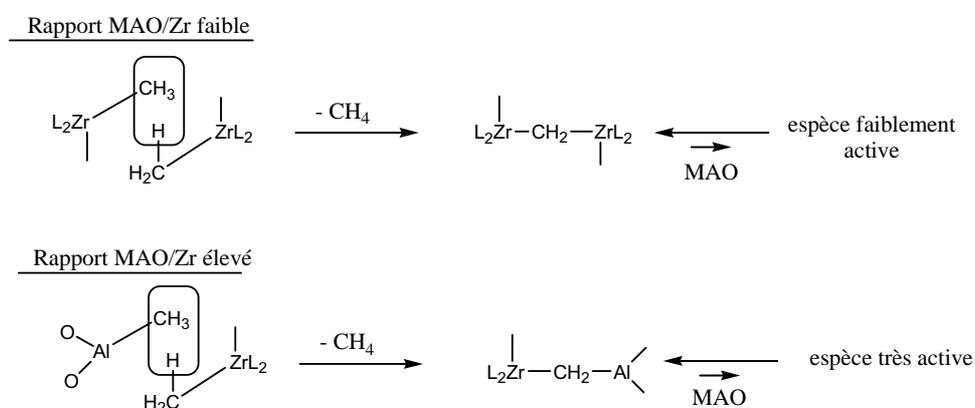


Schéma 38: Mécanismes conduisant à la formation des deux espèces dormantes selon Kaminsky^[140]

En fait, il n'y a pas de théories faisant l'unanimité permettant d'expliquer complètement la nécessité d'activer les métallocènes par une grande quantité de MAO. L'existence d'espèces dormantes et ré-activables et la capacité du MAO à stabiliser les espèces actives sont toutefois deux principes généralement admis par l'ensemble de la communauté spécialisée pour expliquer le besoin d'un gros excès de MAO.

- *Influence de la température de polymérisation*

Avec le rapport [MAO]/[Met], la température de polymérisation est le facteur qui a le plus d'influence que ce soit sur l'activité catalytique ou bien la masse molaire des polyoléfinés. Pour chaque système catalytique, il existe une température pour laquelle l'activité atteint un maximum. Pour des températures inférieures à cette valeur, Chien^[138] a montré que l'activité augmente progressivement avec la température. Il propose alors que l'apport d'énergie favorise la formation d'espèces fortement actives jusqu'à la température optimale. Il semble aussi également que la température ait une forte influence sur les constantes de vitesse de polymérisation, de transfert et de terminaison. Ainsi, avant d'atteindre la température optimale, la masse molaire du polymère diminue avec la température, suggérant ainsi une augmentation des mécanismes de transfert.

- *Influence du solvant de polymérisation*

Un changement de la polarité du solvant de polymérisation a une influence non négligeable sur des paramètres tels l'activité catalytique, les rapports de réactivité en copolymérisation ou même la stéréospécificité. Il a été proposé qu'en fonction du solvant et de sa polarité, des paires d'ions de nature différente peuvent alors se former. L'analyse par spectroscopie RMN des complexes résultant de l'activation du métallocène $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{R})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) par AlCl_3 a ainsi démontré l'existence de plusieurs complexes dont la structure dépend de la nature du solvant utilisé^[141]. Les auteurs ont montré que le rapport entre la quantité de paires d'ions séparés par le solvant et la quantité de paires d'ions de contact (SSIP/CIP) augmente avec la polarité du solvant utilisé. L'utilisation de solvants aromatiques π -donneurs a permis de mettre en évidence un troisième type de paires d'ions, appelé paire anion-cation solvatée (PACS). Cette dernière espèce apparaît par exemple lors d'un mélange équimolaire entre

C.3. Comparaison entre les activateurs borés et le méthylaluminoxane

Les dérivés borés mentionnés auparavant sont comparables au méthylaluminoxane en termes d'activité catalytique pure. Tout d'abord, les quantités de MAO nécessaires pour activer un métallocène sont considérables puisqu'en polymérisation homogène un rapport $[\text{MAO}]/[\text{Met}] = 3000$ est généralement admis pour atteindre un rendement catalytique maximal. Avec les dérivés borés, le rapport Bore/Met s'approche de la stoechiométrie. Une autre différence importante est la gamme de température permettant d'avoir le maximum d'espèces actives. Ainsi, pour le métallocène $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ une diminution de la température de polymérisation (de 20°C à -55°C) engendre une hausse de l'activité catalytique dans le cas d'une activation par $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Activé par le MAO, l'activité du métallocène augmente avec l'élévation de la température^[69]. Ceci est en accord avec les données spectroscopiques montrant que la formation des espèces actives par le MAO est moins efficace à basse température. A l'opposé, les espèces actives dérivant des activateurs borés ne sont stables qu'à basse température. La facile désactivation des composés dérivant du bore vis à vis de la température et de traces d'impuretés pouvant résider dans le milieu réactionnel font que le MAO est l'activateur préférentiellement choisi en milieu industriel pour la polymérisation des oléfines par les métallocènes.

IV. Les nouveaux catalyseurs monosites

La meilleure compréhension des mécanismes de polymérisation et une recherche toujours soutenue en chimie de coordination ont permis l'émergence de nouveaux catalyseurs à base de métaux de transition n'appartenant pas à la famille des métallocènes. Ainsi, l'apparition de nouveaux types de ligands a permis d'élargir la gamme de métaux susceptibles de polymériser efficacement des monomères par mécanisme d'insertion-coordination. Les métaux de la droite de la classification étant des acides dits « mous », ils sont plus enclins à tolérer des milieux polaires (monomères ou solvants). L'engouement que suscitent ces nouveaux catalyseurs monosites ne cesse d'augmenter depuis leur apparition au début des années 90, comme en témoigne le nombre sans cesse grandissant de publications sur ce sujet (voir Figure 7).

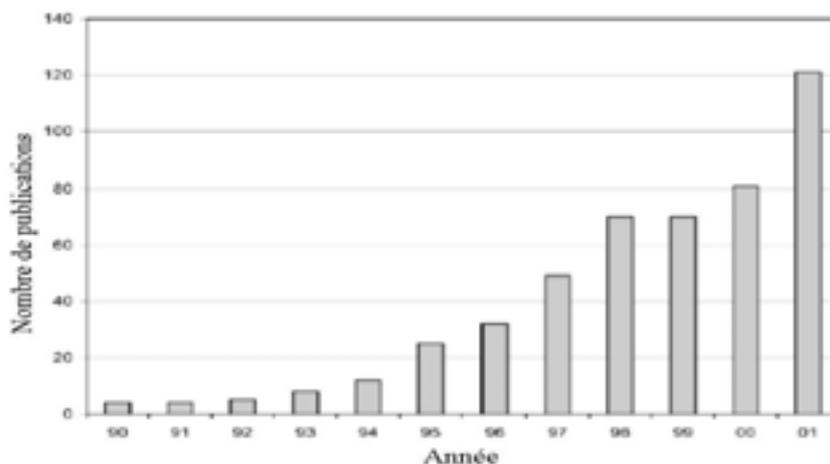


Figure 7: Evolution du nombre de publications traitant des nouveaux catalyseurs monosites.

Les résultats les plus intéressants sont obtenus avec les métaux de transition des groupes IV, IX, X et VIII, seuls ceux-ci sont développés dans les paragraphes suivants.

A. Nouveaux catalyseurs du groupe IV

Les complexes à base de titane ou de zirconium ne contenant qu'un seul ligand cyclopentadiényle sont généralement peu efficaces en polymérisation. Cependant, l'ajout d'un groupement donneur neutre dit « pendant » tel NMe_2 permet une augmentation significative de l'activité^[144, 145]; le doublet électronique peut être alors coordonné au métal, suivant la nature du métal et des ligands X. Sur ce même principe, un groupement phényle attaché au Cp peut se coordonner au métal après l'étape de cationisation (voir Schéma 40).



a : doublet coordonnant

b : groupe coordonnant après activation

Schéma 40: Exemple de catalyseurs mono Cp avec groupe électro-donneur coordonnant (a) et coordonnant après activation (b)

Lorsque l'atome d'azote est lié de façon covalente au métal, on obtient alors un catalyseur à géométrie contrainte (CGC). En fonction de la structure des différents ligands et du métal, ces

catalyseurs s'avèrent très efficaces pour la polymérisation des α -oléfinés et en copolymérisation. Des exemples de CGC sont représentés Schéma 41.

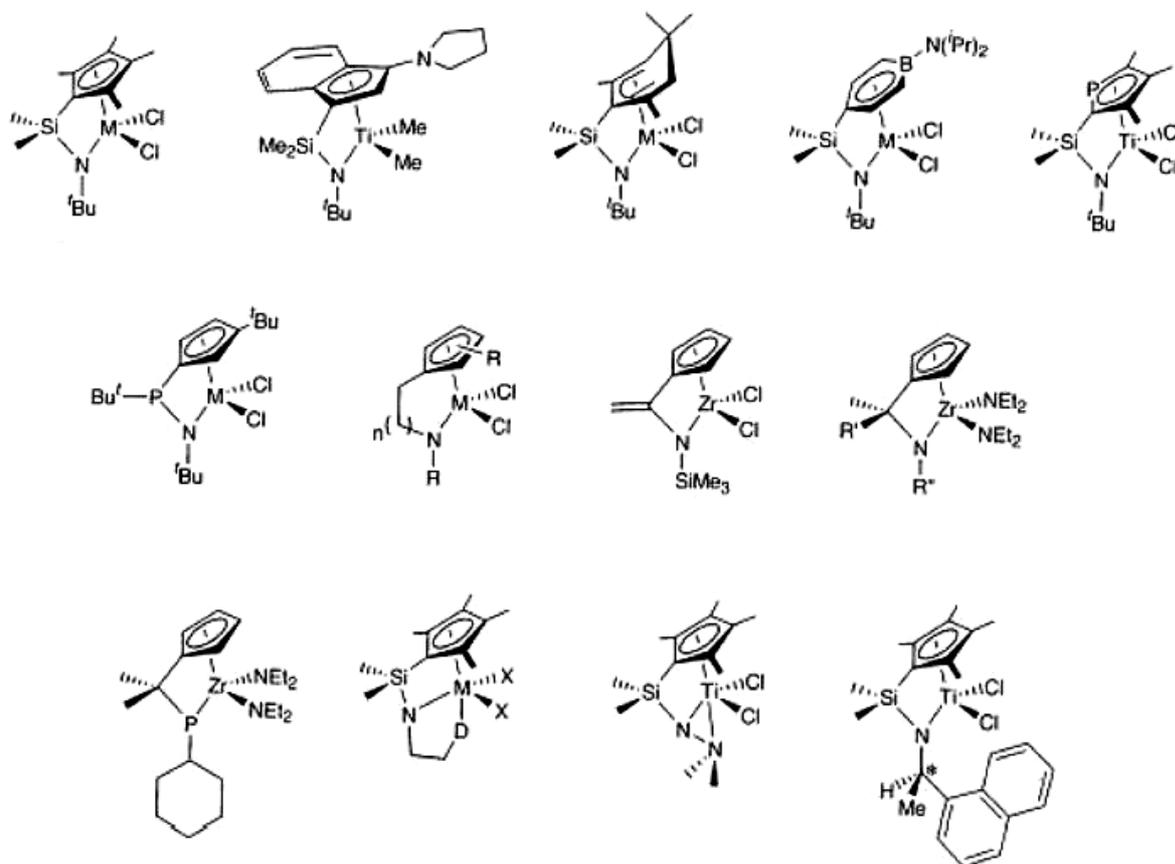


Schéma 41: Exemple de catalyseurs à géométrie contrainte (CGC)

Il a été rapporté que la présence de ligands phosphinimide ($-N=PR_3$) sur le métal permet la polymérisation d'éthylène avec une bonne activité catalytique^[146, 147]. Pour exemples, les résultats de plusieurs polymérisations de l'éthylène par des catalyseurs du type $CpTiR_2(NPR'_3)$ ($R=Me$ ou Cl et $R'=iPr$ ou tBu) activés par le MAO ou $Ph_3C[B(C_6F_5)_4]$ sont présentés Tableau 10.

$\text{CpTiR}_2(\text{NPR}'_3)$	Activateur	Temps (h)	Activité (g/(mmol _{Ti} ·h))	\overline{M}_w (g/mol)	IP
R= Cl R'= ⁱ Pr	MAO (500eq)	3	49	578000	44.4 (bimodal)
R= Cl R'= ^t Bu	MAO(500eq)	3	500	89900	1,6
R= Me R'= ⁱ Pr	Ph ₃ C[B(C ₆ F ₅) ₄] (2eq)	3	225	163800	3,9
R= Me R'= ^t Bu	Ph ₃ C[B(C ₆ F ₅) ₄] (2eq)	3	401	165800	3,4
Cp ₂ TiCl ₂	MAO (500eq)	3	415	116300	2,8

Tableau 10: Comparaison de l'activation de $\text{CpTiR}_2(\text{NPR}'_3)$ (R=Me, Cl et R'=ⁱPr, ^tBu) par le MAO et $\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

Sont apparus ensuite des catalyseurs dépourvus de ligands Cp. Ceux-ci ont été remplacés par des ligands contenant des hétéroatomes (N, O) liés au métal soit de façon covalente, soit par coordination du doublet électronique. En 1996, McConville a démontré la forte capacité à polymériser les α -oléfines des catalyseurs « habillés » de ligands diamide^[148, 149]. Le catalyseur *42a* (Met= Ti, X= Me), est ainsi capable de polymériser l'hexène de façon vivante. Les catalyseurs *42b* et *42c* activés par le MAO^[150] se révèlent être de très bon composés pour la polymérisation de l'éthylène. Dans le but de stabiliser le cation formé, ces ligands peuvent posséder des entités donneurs d'électrons, comme un atome d'oxygène^[151] (*42d* et *42e*).

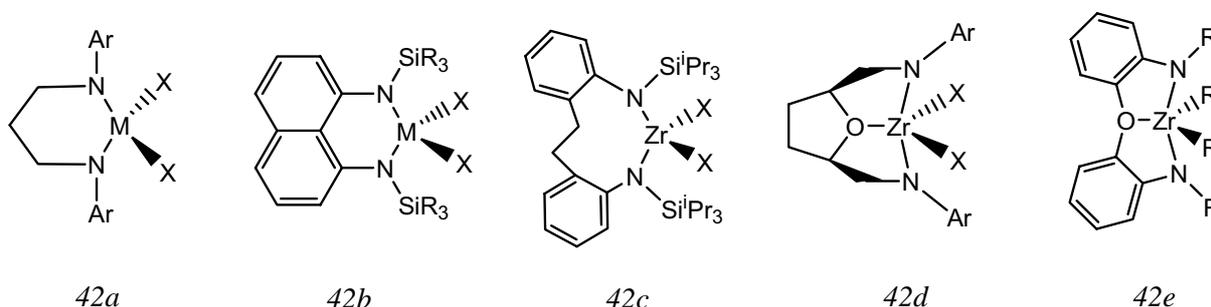


Schéma 42: Exemple de catalyseurs portant des ligands diamide

Sur ces principes, une multitude de catalyseurs à base de titane et de zirconium ont été développés à partir de ligands iminopyrolide et amidinates^[152]. Le remplacement des atomes

d'azote par des atomes d'oxygène a aussi été considéré. Ainsi, toute une gamme de ligands est apparue pour « habiller » le métal central : ligands phénoxy-amine, phénoxy-imine, aryloxyde, alkoxyde etc... Pour exemples, les composés *43a* (bisphénoxy-amine) et *43b* (bisphénoxy-imine (FI)) présentent une forte activité catalytique vis-à-vis de la polymérisation de l'éthylène^[20, 153].

Pour comparaison, le composé *43b* présente une activité de 519 kgPE/(mmol.h) contre seulement 27 kgPE/(mmol.h) pour Cp₂ZrCl₂ (conditions : [MAO]/[Zr]= 5000, 25°C, toluène). Activé par le mélange Ph₃C[B(C₆F₅)₄] (B/Zr= 0,5), ce même complexe présente une activité similaire à Cp₂ZrCl₂ mais il permet de produire des chaînes de polyéthylène de masse molaire exceptionnellement élevée (> 5*10⁶ g/mol).

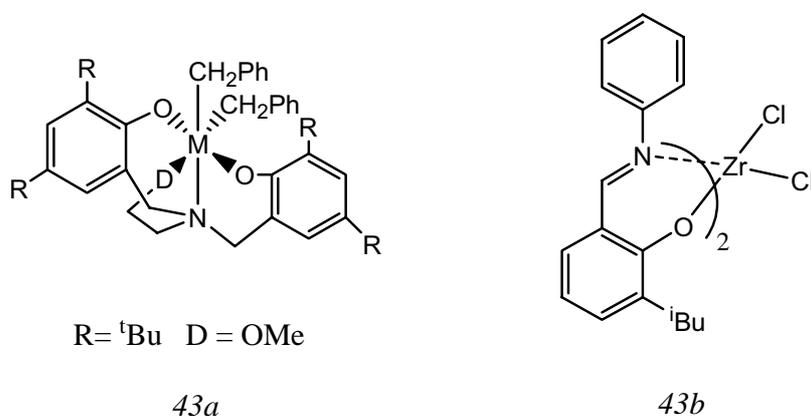


Schéma 43: Catalyseurs à base de ligands bisphénoxy-amine (a) et bisphénoxy-imine (b)

Certains dérivés porteurs de ligands phénoxy-imine autorisent la formation de polymères présentant une forte tacticité. Ainsi, l'utilisation du catalyseur *44a* par Fujita permet la synthèse de polypropylène hautement syndiotactique (98% de triades *rr*) et ce, de façon vivante. L'auteur explique ce résultat par la présence d'une interaction entre les atomes de fluor (adjacents à l'atome d'azote) et l'atome d'hydrogène en β de la chaîne en croissance qui orienterait la dernière unité insérée mais aussi le futur monomère (Schéma *44b*).

Dans les conditions mentionnées en légende, l'activité catalytique relevée est de 3,7 Kg_{PP}(mol_{Ti}.h), les polypropylènes synthétisés ayant pour caractéristiques $\overline{Mn} = 28500$ et $I_p = 1,1$.

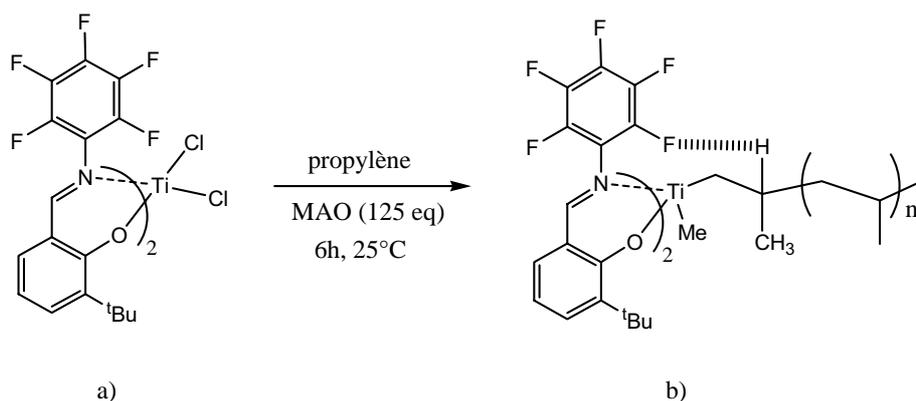


Schéma 44: Catalyseur bis(phénoxy-imine) permettant la formation de polypropylène syndiotactique (a) ; représentation de l'interaction expliquant la syndiotacticité (b)

B. Nouveaux catalyseurs du groupe IX

Parmi les métaux composant le groupe IX, l'utilisation du cobalt comme atome central du catalyseur donne les meilleurs résultats. Lié à un ligand bis(imino)pyridine, le cobalt démontre la plus grande activité catalytique de toute la colonne IX ; activité qui reste néanmoins inférieure à celles des catalyseurs des groupes IV et X. Dérivant de la structure bis(imino)pyridine (45a), des ligands bis(phosphinimide)pyridine^[154] (45b) et iminopyrrolide^[155] (45c) ne démontrent qu'une faible aptitude à polymériser l'éthylène (voir Schéma 45).

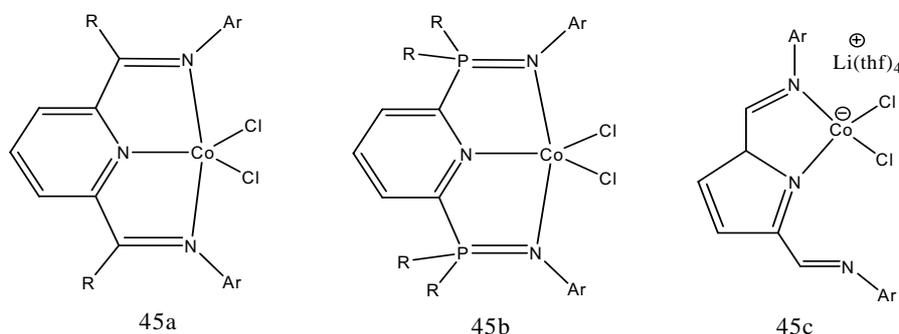


Schéma 45: Catalyseur à base de cobalt lié à des ligands bis(imino)pyridine (a), bis(phosphinimide)pyridine (b) et iminopyrrolide (c)

D'autres essais ont été réalisés avec des ligands de type Cp-amine et α -diimine, mais les activités catalytiques relevées restent faibles et les polymères obtenus ne présentent pas de caractéristique particulière.

C. Nouveaux catalyseurs du groupe X

De tous les catalyseurs récemment apparus, les complexes à base de palladium et de nickel sont peut-être ceux qui suscitent le plus d'intérêt. En effet, en fonction des différents ligands portés, l'activité catalytique, la masse molaire du polymère ou encore l'indice de polymolécularité sont autant de paramètres pouvant être plus ou moins ajustés. La famille des catalyseurs (Ni et Pd) porteurs de ligand α -diimine introduite en 1995 par Brookhart et al.^[13] est encore source de nombreuses publications^[156, 157]. Récemment, l'étude de la polymérisation de l'éthylène par un catalyseur cationique du type (46a) porteur d'un ligand α -diimine démontre le caractère vivant de la polymérisation, \overline{Mn} augmentant de façon linéaire avec le temps^[158]. Activé par $B(C_6F_5)_3$, ce même catalyseur permet la copolymérisation de l'éthylène avec des acrylates, monomères polaires difficilement polymérisables. Ces catalyseurs diimine ne conduisent pas à des polymères linéaires, mais à des structures présentant des ramifications. Cela est dû à la ré-insertion de l'oléfine créée après une étape de β -élimination. De structure quasi similaire, le complexe (46b) permet de polymériser l'éthylène avec une très forte activité catalytique (5800KgPE/(mol.h.bar)), témoignant une fois de plus de l'importance des substituants. La modification des ligands par l'emploi d'hétéroatomes a été examinée. Ainsi, il a été montré que le complexe de nickel (46c) portant des atomes de phosphore possède une forte activité catalytique vis à vis de l'éthylène et que le poly(éthylène) obtenu a une masse molaire relativement élevée (environ 120000g/mol, activateur $H(Et_2O)_2B[3,5(CF_3)_2C_6H_3]_4$). Ce résultat est intéressant car jusqu'alors, les complexes du nickel étaient considérés comme des catalyseurs d'oligomérisation de l'éthylène du fait d'une réaction prépondérante de β -H élimination.

présence d'un substituant stériquement encombrant à proximité de l'atome d'oxygène lié au métal augmente grandement l'activité catalytique du système^[165].

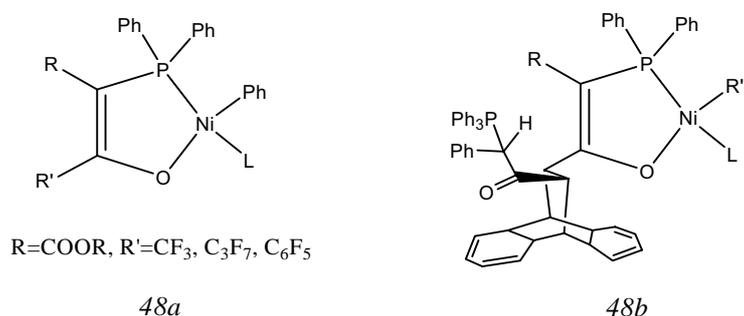
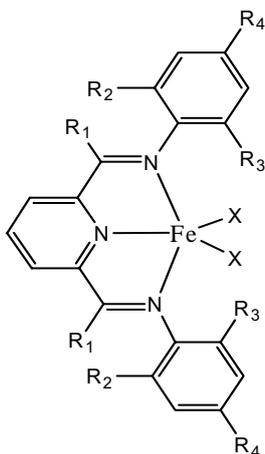


Schéma 48: Représentation des catalyseurs (48a) et (48b)

Tous ces catalyseurs porteurs de ligand L triphénylphosphine (PPh₃) ont la particularité d'être activables par déplacement de cette base en ajoutant soit un dérivé boré classique B(C₆F₅)₃, soit du Ni(COD)₂ (COD= cyclooctadiène). Les espèces actives ne sont donc pas cationiques mais neutres, et sont en général moins efficaces.

D. Nouveaux catalyseurs du groupe VIII

Les récents progrès effectués sur les catalyseurs de polymérisation à base de métaux de transition du groupe VIII ne concernent que les complexes à base de fer. Plus précisément, ces recherches se sont orientées vers les systèmes possédant un ligand bis(imino)pyridine, déjà évoqué dans le cas du cobalt. Cette famille de catalyseurs suscite beaucoup d'intérêt, aussi bien sur le plan académique qu'industriel^[18, 156, 157, 166-177]. Initialement découverts par Brookhart^[17] et Gibson^[18], ces catalyseurs peuvent présenter une forte activité catalytique et produire du polyéthylène linéaire de masse molaire élevée^[167]. Les substituants portés par la fonction imino ont une grande influence sur les mécanismes de propagation et de terminaison, donc sur l'activité du catalyseur et sur la masse molaire du polymère obtenu, comme on peut le constater dans le Tableau 11.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	X	catalyseur N°
Me	iPr	iPr	H	Cl	1
Me	Me	Me	H	Cl	2
Me	Me	Me	Me	Cl	3
Me	Me	Me	Me	Br	4
Me	^t Bu	H	H	Cl	5

Catalyseur N°	[MAO]/[Fe]	Activité KgPE/(mol.h.bar)	Mw (g/mol)
1	2000	5340	611000
2	1670	9340	242000
3	1670	20600	148000
4	1430	17750	141000
5	1670	3750	313000

Tableau 11: Influence des ligands pour un complexe du fer activé par le MAO

L'étude de l'action du MAO sur les complexes dichlorés bis(imino)pyridine du fer par spectroscopie Mössbauer révèle que l'état d'oxydation du fer passe d'un degré +II à un degré +III^[168]. Activé par un dérivé aluminique (MAO ou AlR_xCl_(3-x)), les réactions de transfert sont courantes, ce qui engendre un indice de polymolécularité élevé, voire une bimodalité. L'activation par le couple TMA/B(C₆F₅)₃ permet de limiter les réactions de transfert à l'aluminium, donc d'obtenir un polymère d'indice faible. Il a été rapporté que les complexes pourvus de substituants aryles peu encombrants ne produisent que des oligomères de polyéthylène^[174]. A l'opposé, du polyéthylène de très forte masse molaire peut être obtenu si les substituants aryles sont stériquement encombrants^[17, 18, 167], qui semblent alors stabiliser les espèces actives. Il a été montré que le type d'activateur, ainsi que le rapport activateur/Fer sont des paramètres importants pouvant influencer grandement l'activité catalytique ainsi que les propriétés intrinsèques du polymère^[177]. La faiblesse de tels complexes est leur incapacité à polymériser des oléfines autres que l'éthylène et le propylène ; les oléfines polaires tel l'acétate de vinyle conduisent à la désactivation du catalyseur. Contrairement aux catalyseurs

Ni et Pd porteurs de ligands diimine, le poly(éthylène) obtenu est strictement linéaire ; ceci est expliqué par l'inaptitude du catalyseur à polymériser les oléfines issues des réactions de β -élimination et de transfert au monomère (voir Schéma 49).

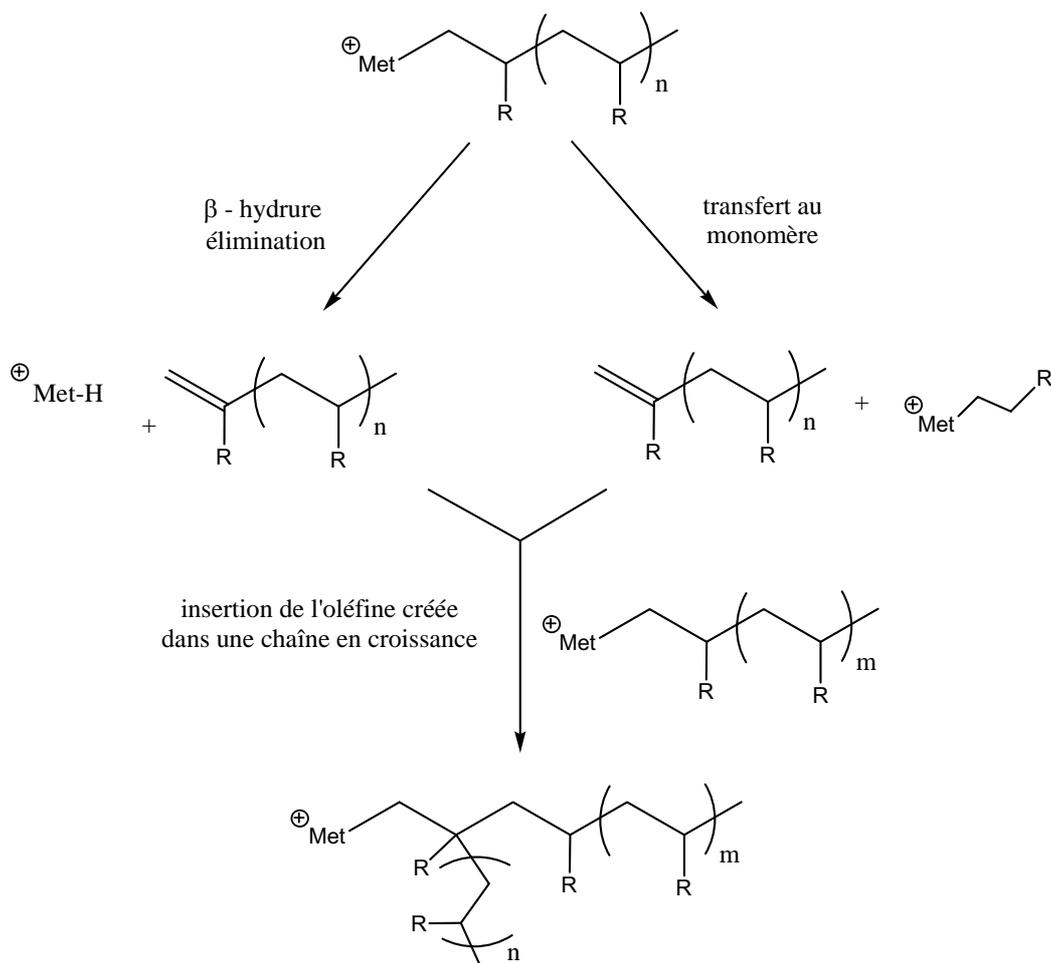


Schéma 49: Création de polyoléfines branchées due aux réactions de β -élimination et de transfert au monomère

De nombreux essais ont été effectués en modifiant la structure du ligand. Le Tableau 12 regroupe quelques unes des expériences effectuées^[169]. Tous ces essais n'ont pourtant pas permis d'atteindre les activités obtenues avec un ligand bis(imino)pyridine classique.

Groupe Modifié	Polymérisation de l'éthylène ($\text{Kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{Bar}^{-1}$)				
	> 1000	1000 - 100	100 - 10	< 1	inactif

Tableau 12: Influence des groupements portés par le ligand bis(imino)pyridine sur l'activité catalytique

Bien que très sélectifs vis à vis du monomère, les catalyseurs au fer porteurs de ligand bis(imino)pyridine restent des complexes grandement étudiés par les industriels du fait de leur stabilité à des températures élevées.

E. Conclusion

Ces dix dernières années ont vu l'émergence de nouveaux catalyseurs « non-métallocènes ». Construits autour de métaux de transition plus « mous », ces nouveaux complexes sont moins sélectifs et plus tolérants vis à vis du monomère et du milieu réactionnel, permettant ainsi la polymérisation de monomères polaires, même dans un solvant protique. Les progrès effectués et le savoir faire maintenant acquis pour les métallocènes dans le design de nouveaux ligands se sont de suite répercutés sur ces nouveaux métaux, et un nombre considérable de couples métal/ligand est envisageable. L'étude approfondie de ces systèmes permet à présent de prédire les caractéristiques des polymères formés ; masse molaire, tacticité, taux de

ramification etc... Les barrières que l'on pensait infranchissables par les métallocènes sont tombées en une dizaine d'années par l'emploi de ces nouveaux complexes. Même si les résultats les plus probants restent confinés à seulement quelques métaux (Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Co), nul doute que d'ici peu de temps, l'émergence de nouveaux ligands permettra d'agrandir cette famille ainsi que le nombre de monomères polymérisables.

- [1] K. Ziegler, in *Angew. Chem*, Vol. 64, **1952**, p. 323.
- [2] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin, H. Breil, in *Angew. Chem*, Vol. 67, **1955**, p. 541.
- [3] G. Natta, in *Angew. Chem*, Vol. 68, **1956**, p. 393.
- [4] G. Natta, in *Mod. Plast*, Vol. 34, **1956**, p. 169.
- [5] G. Wilkinson, M. S. Rosenblum, M. L. Whiting, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 74, **1952**, p. 2125.
- [6] E. O. Fisher, R. Jira, in *Naturforsch*, Vol. 8b, **1953**, p. 217.
- [7] K. H. Reichert, K. R. Meyer, in *Makromol. Chem*, Vol. 169, **1973**, p. 163.
- [8] W. P. Long, D. S. Breslow, in *Justus. Liebigs. Ann. Chem*, **1975**, p. 463.
- [9] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, in *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, Vol. 19, **1980**, p. 390.
- [10] W. Kaminsky, H. Sinn, in *Adv. Organomet. Chem*, Vol. 18, **1980**, p. 99.
- [11] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, in *J. Organomet. Chem*, Vol. 232, **1982**, p. 233.
- [12] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 110, **1988**, p. 6255.
- [13] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 117, **1995**, p. 6414.
- [14] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 118, **1996**, p. 267.
- [15] C. M. Killian, D. J. Temple, L. K. Johnson, M. Brookhart, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 118, **1996**, p. 11664.
- [16] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 120, **1998**, p. 888.
- [17] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. P. White, D. Williams, in *Chem. Commun*, **1998**, p. 849.
- [18] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 120, **1998**, p. 4049.
- [19] C. Wang, S. K. Friedrich, T. R. Younkin, R. T. Li, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, M. W. Day, in *Organometallics*, Vol. 17, **1998**, p. 3149.
- [20] S. Matsui, T. Fujita, in *Catalysis Today*, Vol. 66, **2001**, p. 63.
- [21] G. Natta, in *J. Polym. Science*, Vol. 34, **1959**, p. 31.
- [22] D. S. Breslow, N. R. Newburg, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 79, **1957**, p. 5072.
- [23] D. S. Breslow, N. R. Newburg, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 81, **1959**, p. 81.

- [24] S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitaburu, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 123, **2001**, p. 6847.
- [25] P. Cossee, in *Tetrahedron*, Vol. 17, **1960**, p. 12.
- [26] E. J. Arlman, in *J. Catalysis*, Vol. 3, **1964**, p. 89.
- [27] M. Brookhart, M. L. H. Green, in *J. Organomet. Chem.*, Vol. 250, **1983**, p. 395.
- [28] A. Berry, J. M. Derome, J. C. Green, M. L. H. Green, P. M. Hare, M. P. Payne, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, Z. Dawoodi, in *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, p. 520.
- [29] Z. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, A. J. Schultz, J. M. Williams, T. F. Koetzle, in *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1986**, p. 1629.
- [30] J. Z. Cayias, E. A. Babaian, D. C. Hrcir, S. G. Bott, J. L. Atwood, in *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1986**, p. 2743.
- [31] M. Mena, M. A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, in *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1986**, p. 1118.
- [32] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schaefer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 111, **1989**, p. 1319.
- [33] R. M. Bullok, F. R. Lemke, D. J. Szalda, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, **1990**, p. 3244.
- [34] I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwieter, G. Erker, in *Organometallics*, Vol. 9, **1990**, p. 517.
- [35] C. Janiak, in *J. Organomet. Chem.*, Vol. 452, **1993**, p. 63.
- [36] H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, **1992**, p. 2359.
- [37] L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, T. Fiorani, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 114, **1992**, p. 1025.
- [38] L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, R. Ziegler, in *Macromolecules*, Vol. 28, **1995**, p. 6667.
- [39] M. Farina, in *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, Vol. 89, **1995**, p. 489.
- [40] M. Farina, G. D. Silvestro, A. Terragini, in *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 196, **1995**, p. 353.
- [41] P. Corradini, G. Guerra, in *Prog. Polym. Science*, Vol. 16, **1991**, p. 239.
- [42] J. A. Ewen, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106, **1984**, p. 6355.
- [43] P. C. Mohring, N. Vlachakis, N. E. Grimmer, N. J. Coville, in *J. Organomet. Chem.*, Vol. 483, **1994**, p. 159.

- [44] J. W. Lauher, R. Hoffmann, in *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 98, **1976**, p. 1729.
- [45] W. Kaminsky, K. Kuiper, S. Niedoba, in *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, Vol. 3, **1986**, p. 377.
- [46] Giannetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi, in *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 23, **1985**, p. 2117.
- [47] J. C. W. Chien, B.-P. Wang, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 28, **1990**, p. 15.
- [48] C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 180, **2002**, p. 43.
- [49] U. Wieser, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, N. I. Makela, H. R. Knuuttila, M. Leskela, in *Organometallics*, Vol. 21, **2002**, p. 541.
- [50] K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, D. V. Yudaev, V. A. Zakharov, H.-H. Brintzinger, M. Ystenes, E. Rytter, E. P. Talsi, in *J. Organometal. Chem.*, 683, **2003**, p. 92.
- [51] N. E. Grimmer, N. J. Coville, C. B. Koning, in *J. Organometal. Chem.*, Vol. 642, **2002**, p. 195.
- [52] E. J. Thomas, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, in *Organometallics*, Vol. 18, **1999**, p. 1439.
- [53] C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, T. Dall'Occo, in *Organometallics*, Vol. 20, **2001**, p. 3436.
- [54] K. Thorshaug, A. Stovngeng, E. Rytter, in *Macromolecules*, Vol. 33, **2000**, p. 8136.
- [55] E. J. Thomas, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, in *Macromolecules*, Vol. 33, **2000**, p. 1546.
- [56] M. Toto, L. Cavallo, P. Corradini, G. Moscardi, L. Resconi, G. Guerra, in *Macromolecules*, Vol. 31, **1998**, p. 3438.
- [57] R. Quijada, J. Retuert, J. L. Guevara, R. Rojas, M. Valle, P. Saavedra, H. Palza, G. B. Galland, in *Macromol. Symp.*, 189, **2002**, p. 111.
- [58] C. Janiak, K. C. H. Lange, P. Marquardt, in *J. Molecular. Catalysis a*, Vol. 3408, **2001**, p. 1.
- [59] A. Koppl, A. I. Babel, H. G. Alt, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 153, **2000**, p. 109.
- [60] M. N. Herzog, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, in *J. Organometal. Chem.*, Vol. 654, **2002**, p. 29.
- [61] N. J. Coville, P. C. Mohring, in *J. Organomet. Chem.*, Vol. 479, **1994**, p. 1.
- [62] I. M. Lee, W. J. Gauthier, J. M. Ball, B. Iyengar, S. Collins, in *Organometallics*, Vol. 11, **1992**, p. 2115.

- [63] W. Roll, H.-H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, in *Angew. Chem, Vol. 102*, **1990**, p. 339.
- [64] P. Burger, K. Hortmann, H.-H. Brintzinger, in *Makromol. Chem., Macromol. Symp, Vol. 66*, **1993**, p. 127.
- [65] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, in *Makromol. Chem, Vol. 193*, **1992**, p. 1643.
- [66] W. Spaleck, K. F. Winter, A. Rohrmann, J. Bachmann, B. Antberg, M. Dolle, E. F. Paulus, in *Organometallics, Vol. 13*, **1994**, p. 954.
- [67] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 116*, **1994**, p. 10015.
- [68] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 113*, **1991**, p. 3623.
- [69] J. C. W. Chien, W. M. Tsai, M. D. Rausch, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 113*, **1991**, p. 8570.
- [70] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, in *Organometallics, Vol. 10*, **1991**, p. 840.
- [71] M. Bochman, S. J. Lancaster, in *Angew. Chem., Int. Ed., Engl, Vol. 33*, **1994**, p. 1634.
- [72] M. Bochman, S. J. Lancaster, in *J. Organometal. Chem, Vol. 434*, **1992**, p. C1.
- [73] P. A. Deck, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 117*, **1995**, p. 6128.
- [74] J. C. W. Chien, L. Song, M. D. Rausch, in *Macromolecules, Vol. 26*, **1993**, p. 3239.
- [75] M. A. Giardello, M. S. Eisen, C. L. Stern, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 117*, **1995**, p. 12114.
- [76] L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, in *Organometallics, Vol. 16*, **1997**, p. 842.
- [77] E. Y.-X. Chen, C. L. Stern, S. Yang, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 118*, **1996**, p. 12451.
- [78] L. Li, C. L. Stern, T. J. Marks, in *Organometallics, Vol. 19*, **2000**, p. 3332.
- [79] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, in *Organometallics, Vol. 16*, **1997**, p. 3649.
- [80] W. Kaminsky, H. Hahnsen, Hoechst A.G, DE Patent (1982), **3240383**.
- [81] H. Hahnsen, in *Ph. D.Thesis, Vol. Université de Hambourg*, **1984**.
- [82] D. Cam, E. Albizzati, P. Cinquina, in *Makromol. Chem, Vol. 191*, **1990**, p. 1641.
- [83] E. I. Vandenberg, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem, Vol. 47*, **1960**, p. 4.
- [84] J. C. W. Chien, B.-P. Wang, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem, Vol. 26*, **1988**, p. 3089.
- [85] L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, in *Macromolecules, Vol. 23*, **1990**, p. 4489.
- [86] Y. V. Kissin, A. J. Brandolini, in *Macromolecules, Vol. 1*, **36**, **2003**, p. 18.
- [87] Y. V. Kissin, Mobil Oil Corporation, US Patent (1993), **5258475**.
- [88] S. J. Obrey, A. R. Barron, in *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2001**, p. 2456.
- [89] R. L. Geer, T. G. Hill, Phillips Petroleum Company (1993), US Patent, **5414180**.

- [90] Exxon Chemical, Eur Patent (1993), **348126**.
- [91] G. M. Smith, S. W. Palmaka, J. S. Rogers, D. B. Malpass, Akzo Nobel nv, US Patent (1998), **5831109**.
- [92] H. Cramail, K. Radhakrishnan, A. Deffieux, in *Comptes Rendus Chimie, Vol. 5*, **2002**, p. 49.
- [93] K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, P. François, A. Momtaz, in *Macromol. Rapid. Commun, Vol. 23*, **2002**, p. 829.
- [94] S. A. Sangokoya, Albemarle Corporation, US Patent (1998), **6013820**.
- [95] S. J. Obrey, S. G. Scott, R. Barron, in *Organometallics, Vol. 20*, **2001**, p. 5162.
- [96] S. S. Reddy, K. Radhakrishnan, S. Sivaram, in *Polym. Bulletin, Vol. 36*, **1996**, p. 165.
- [97] I. Tritto, C. Mealares, M. C. Sacchi, in *Macromol. Chem. Phys, Vol. 198*, **1997**, p. 3963.
- [98] Giannetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem, Vol. 23*, **1985**, p. 2117.
- [99] J. L. Eilertsen, E. Rytter, M. Ystenes, in *Vibrational Spectroscopy, Vol. 24*, **2000**, p. 257.
- [100] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko, A. P. Sobolev, I. I. Zakharov, E. P. Talsi, in *Macromol. Chem. Phys, Vol. 198*, **1997**, p. 3845.
- [101] D. W. Imhoff, L. S. Simeral, S. A. Sangokoya, J. H. Peel, in *Organometallics, Vol. 17*, **1998**, p. 1941.
- [102] T. Sugano, K. Matsubara, T. Fuijita, T. Takahashi, in *J. Mol. Catal, Vol. 82*, **1993**, p. 93.
- [103] J. L. Atwood, R. D. Preister, R. D. Rogers, in *Organometallics, Vol. 2*, **1983**, p. 985.
- [104] S. Pasynekiewicz, in *Polyhedron, Vol. 9*, **1990**, p. 429.
- [105] H. Sinn, in *Macromol. Symp, Vol. 97*, **1995**, p. 27.
- [106] C. J. Harlan, M. R. Mason, A. R. Barron, in *Organometallics, Vol. 13*, **1994**, p. 2957.
- [107] M. R. Mason, S. G. B. J. M. Smith, A. R. Barron, in *J. Am. Chem. Soc, Vol. 115*, **1993**, p. 4971.
- [108] I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, A. G. Potapov, G. M. Zhidomirov, in *Theory Simul, Vol. 8*, **1999**, p. 272.
- [109] T. N. P. Luhtanen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, in *J. Organometal. Chem, Vol. 648*, **2002**, p. 49.
- [110] E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, in *Inorg. Chem, Vol. 40*, **2001**, p. 361.

- [111] M. Ystenes, J. L. Eilersten, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, A. Stovng, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, Vol. 38, **2000**, p. 3106.
- [112] I. I. Zakharov, V. A. Zakharov, in *Macromol. Theory. Simul*, Vol. 10, **2001**, p. 108.
- [113] P. L. Bryant, C. R. Harwell, A. A. Mrse, E. F. Emery, Z. Gan, T. Caldwell, A. P. Reyes, P. Kuhns, D. W. Hoyt, L. S. Simeral, R. W. Hall, L. G. Butler, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 123, **2001**, p. 12009.
- [114] E. Zurek, T. Ziegler, in *Inorg. Chem*, Vol. 40, **2001**, p. 3279.
- [115] A. W. Laubengayer, W. G. Gilliam, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 63, **1941**, p. 447.
- [116] A. R. Barron, in *Organometallics*, Vol. 14, **1995**, p. 3581.
- [117] E. Thorn-Csanyi, D. B. Dahlke, J. Dehmel, in *Macromol. Symp*, Vol. 97, **1995**, p. 91.
- [118] M. S. Howie, in *Met Con*, **1993**, p. 245.
- [119] J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G. S. R. R, U. W, in *Catalyst Design for Tailormade Polyoléfins*, Elsevier, Amsterdam, **1994**, p. 221.
- [120] I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, S. X. Li, in *Macromol Symp*, Vol. 97, **1995**, p. 101.
- [121] G. P. Belov, H. R. Gyulumyan, I. M. Khrapova, V. P. Maryin, N. N. Korneev, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 115, **1997**, p. 155.
- [122] D. Fischer, S. Jungling, R. Mulhaupt, in *Makromol. Chem. Macromol. Symp*, Vol. 66, **1993**, p. 191.
- [123] Y. V. Kissin, in *Macromolecules*, 36, **2003**, p. 7413.
- [124] V. Busico, R. Cipullo, F. Cutillo, N. Friederichs, S. Ronca, B. Wang, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 41, **2003**, p. 12402.
- [125] I. Tritto, M. C. Sacchi, S. Li, in *Macromol. Rapid. Commun*, Vol. 15, **1994**, p. 217.
- [126] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 199, **1998**, p. 1459.
- [127] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 199, **1998**, p. 1451.
- [128] J.-N. Pedeutour, D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 200, **1999**, p. 1215.
- [129] J. J. Eisch, K. R. Caldwell, S. Werner, C. Kruger, in *Organometallics*, Vol. 10, **1991**, p. 3417.
- [130] C. Sishta, R. M. Hathron, T. J. Marks, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 114, **1992**, p. 1112.
- [131] J.-N. Pedeutour, H. Cramail, A. Deffieux, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 3262, **2001**, p. 1.

- [132] W. Kaminsky, A. Bark, R. Steiger, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 74, **1992**, p. 109.
- [133] I. Tritto, S. X. Li, M. C. Sacchi, G. Zannoni, in *Macromolecules*, Vol. 26, **1993**, p. 7111.
- [134] F. G. Costa, L. M. T. Simplicio, Z. N. d. Rocha, S. T. Brandao, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 211, **2004**, p. 67.
- [135] I. Tritto, R. Donetti, M. C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, in *Macromolecules*, Vol. 30, **1997**, p. 1247.
- [136] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 201, **2000**, p. 558.
- [137] J.-N. Pedeutour, H. Cramail, A. Deffieux, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 174, **2001**, p. 81.
- [138] J. C. W. Chien, R. Sugimoto, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, Vol. 29, **1991**, p. 459.
- [139] R. Mulhaupt, D. Fisher, S. Jungling, in *J. Organomet. Chem*, Vol. 27, **1995**, p. 497.
- [140] W. Kaminsky, in *Macromol. Chem. Macromol. Symp*, Vol. 79, **1995**, p. 97.
- [141] J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G.-X. Zheng, in *Organometallics*, Vol. 12, **1993**, p. 3856.
- [142] F. Forlini, Z. Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, M. C. Sacchi, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 198, **1997**, p. 2397.
- [143] S. Bruzaud, H. Cramail, L. Duvignac, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 198, **1997**, p. 291.
- [144] M. Bochman, S. J. Lancaster, in *Organometallics*, Vol. 12, **1993**, p. 633.
- [145] J. C. Flores, J. C. W. Chen, M. D. Ransch, in *Organometallics*, Vol. 14, **1995**, p. 1827.
- [146] D. W. Stephan, F. Guerin, R. E. V. H. Spence, L. Koch, X. Gao, S. J. Brown, J. W. Swabey, Q. Wang, W. Xu, P. Zoricak, D. J. Harrison, in *Organometallics*, Vol. 18, **1999**, p. 2046.
- [147] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, R. Spence, W. Xu, D. J. Harrison, in *Organometallics*, Vol. 18, **1999**, p. 1116.
- [148] J. D. Scollard, D. H. McConville, K. W. Payne, J. J. Vittal, in *Macromolecules*, Vol. 29, **1996**, p. 5241.
- [149] J. D. Scollard, D. H. McConville, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 118, **1996**, p. 10008.
- [150] K. Nomura, K. Oya, Y. Imanishi, in *Polymer*, Vol. 41, **2000**, p. 2755.
- [151] J. C. Flores, M. R. Manzoni, R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, in *Organometallics*, Vol. 18, **1999**, p. 3220.
- [152] Y. Matsuo, K. Mashima, K. Tani, in *Chem. Letters*, **2000**, p. 1114.

- [153] E. Y. Tshuva, S. Groysman, I. Goldberg, M. Kol, Z. Goldshmidt, in *Organometallics*, Vol. 21, **2002**, p. 662.
- [154] S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Bres, M. Bochman, in *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **2000**, p. 4247.
- [155] D. M. Dawson, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochman, in *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, **2000**, p. 459.
- [156] K. R. Kumar, S. Sivaram, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 201, **2000**, p. 1513.
- [157] G. J. P. Britovsek, S. P. D. Baugh, O. Hoarau, V. C. Gibson, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, in *Inorganica. Chimica. Acta*, Vol. 00, **2002**, p. 1.
- [158] A. C. Gottfried, M. Brookhart, in *Macromolecules*, Vol. 34, **2001**, p. 1140.
- [159] E. N. Jacobsen, R. Breinbauer, in *Science*, Vol. 287, **2000**, p. 437.
- [160] E. F. Connor, T. R. Younkin, J. I. Henderson, S. Hwang, R. H. Grubbs, W. P. Roberts, J. J. Litzau, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, Vol. 40, **2002**, p. 2842.
- [161] F. A. Hicks, M. Brookhart, in *Organometallics*, Vol. 20, **2001**, p. 3217.
- [162] R. Soula, J. P. Broyer, M. F. Llauro, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, in *Macromolecules*, Vol. 34, **2001**, p. 2438.
- [163] R. Soula, B. Saillard, R. Spitz, J. Claverie, M. F. Llauro, C. Monnet, in *Macromolecules*, Vol. 35, **2002**, p. 1513.
- [164] V. C. Gibson, A. Tomov, in *Chem. Commun*, **2001**, p. 1964.
- [165] V. C. Gibson, A. Tomov, A. J. P. White, D. J. Williams, in *Chem. Commun*, **2001**, p. 719.
- [166] A. S. Abu-Surrah, K. Lappalainen, U. Piironen, P. Lehmus, T. Repo, M. Leskela, in *J. Organometal. Chem*, Vol. 648, **2002**, p. 55.
- [167] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, in *J. Am. Chem. Soc*, 121, **1999**, p. 8728.
- [168] G. J. P. Britovsek, G. K. B. Clentsmith, V. C. Gibson, D. M. L. Goodgame, S. J. McTavish, Q. A. Pankhurst, in *Catalysis Communications*, 3, **2002**, p. 207.
- [169] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, in *Chem. Reviews*, Vol. 103, **2003**, p. 283.
- [170] H. K. Luo, Z. H. Yang, N. Q. Mao, D. S. Yu, R. G. Tang, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 177, **2002**, p. 195.
- [171] R. Quijada, R. Rojas, G. BaZan, Z. J. A. Komon, R. S. Mauler, G. B. Galland, in *Macromolecules*, Vol. 34, **2001**, p. 2411.

- [172] R. Schmidt, M. B. Welch, S. J. Palackal, H. G. Alt, in *J. Molecular. Catalysis A*, 179, **2002**, p. 155.
- [173] R. Schmidt, U. Hammon, S. Gottfried, M. B. Welch, H. G. Alt, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, 88, **2003**, p. 476.
- [174] B. L. Small, M. Brookhart, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 120, **1998**, p. 7143.
- [175] B. L. Small, M. Brookhart, in *Macromolecules*, 32, **1999**, p. 2120.
- [176] Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, in *Macromol. Rapid. Commun*, Vol. 23, **2002**, p. 639.
- [177] Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, H. Xu, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, Vol. 42, **2004**, p. 1093.

Deuxième Partie :

Synthèse de nouveaux activateurs

pour la

catalyse Ziegler-Natta

I. Synthèse d'activateurs type MAO par voie non hydrolytique

Sur le marché, la principale forme disponible du MAO est obtenue par hydrolyse partielle du TMA. Les caractéristiques, les performances mais également les limites de ce composé ont été évoquées dans la partie bibliographique. Récemment, des études menées dans diverses équipes mais également au LCPO ont montré que des structures de type MAO peuvent également être obtenues par réaction du TMA avec des composés organiques, la plupart du temps porteurs de fonctions carbonyle ou alcool. Suivant cette voie, nous avons décidé d'étudier les réactions mises en jeu entre le TMA et l'acide benzoïque conduisant à des structures méthylaluminoxane, en essayant de dégager les paramètres pouvant influencer sur la structure des produits de réaction obtenus et leur efficacité en tant qu'activateur de catalyseurs Ziegler- Natta.

A. Etude des réactions entre le TMA et l'acide benzoïque

Il est mentionné dans la littérature qu'une structure de type MAO peut être obtenue par réaction entre le TMA et l'acide benzoïque^[1-3] ; cependant une réelle étude de la réaction et des paramètres qui gouvernent les produits formés n'a jamais été effectuée. Dans les années 70, Mole et al. ont été les premiers à décrire la réaction de C-méthylation des acides carboxyliques, dont celle de l'acide benzoïque, par réaction avec le TMA^[4]. Le principe de cette réaction est présenté Schéma 1.

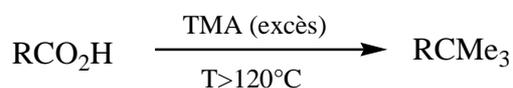


Schéma 1: Principe de la réaction de C-méthylation

Le but étant alors à l'époque de récupérer les produits de réaction organiques, les composés aluminiques formés étaient détruits par hydrolyse et non caractérisés ; de plus aucun schéma réactionnel détaillé n'a été proposé. C'est avec un tout autre objectif que nous avons entrepris une analyse plus poussée de la réaction entre le TMA et l'acide benzoïque. Pour ce faire, nous

avons fait varier deux paramètres de la réaction, le rapport entre le TMA et l'acide et la température de réaction. Le TMA étant un composé sensible à l'hydrolyse, toutes les manipulations sont effectuées sous pression d'azote sec. Pour une facilité d'écriture, l'acide benzoïque sera désigné par l'abréviation AB.

A.1. Influence du rapport TMA/AB à 20°C

Dans un premier temps, il a été examiné l'impact du rapport TMA/BA (R) sur les produits obtenus. Bien qu'existant sous une forme dimère en milieu organique, le TMA sera décrit et considéré sous sa forme unimère. L'acide benzoïque est tout d'abord dissous dans du toluène anhydre (voir partie expérimentale) puis la solution est portée à 0°C. La quantité de TMA désirée (en solution dans le toluène) est alors ajoutée goutte à goutte. En fin d'addition, on laisse la solution revenir lentement à 20°C sous agitation pendant 60 heures. Les différentes solutions obtenues à 20°C seront notées MAO_{20°C(R), (R)} indiquant le rapport TMA/AB utilisé.

A.1.i. Etude de la réaction équimolaire (R= 1)

Premièrement, la réaction équimolaire (R= 1) a été envisagée. Dès les premières gouttes de TMA, un dégagement gazeux apparaît à la surface de la solution. Une fois le temps de réaction écoulé, l'analyse du milieu réactionnel est alors effectuée par RMN ¹H dans le CDCl₃. Les différents déplacements chimiques, en particulier ceux des protons en α du carbonyle (δ= 8,4 ppm) ainsi que les intégrations des différents signaux indiquent la formation d'un unique produit. Il s'agit d'un carboxylate de diméthylaluminium, PhCOOAlMe₂; son spectre RMN ¹H obtenu est représenté Figure 1.

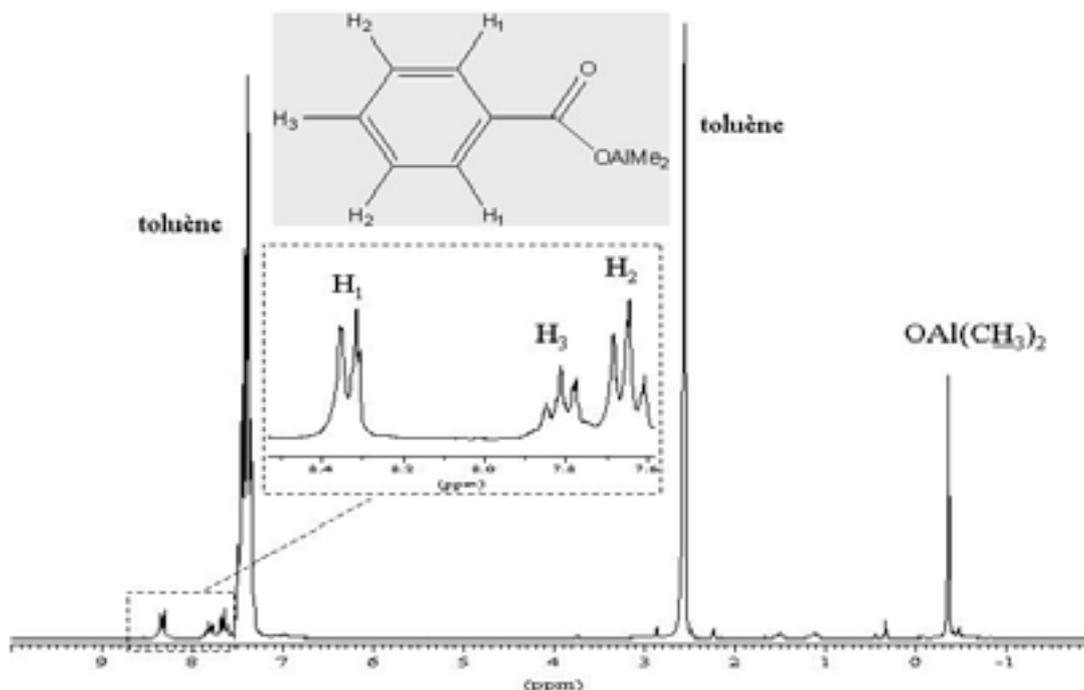
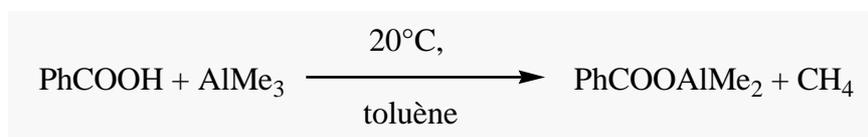


Figure 1: Spectre RMN ^1H du produit obtenu pour $R=1$ à 20°C (CDCl_3)

On distingue les protons des groupements méthyle liés à l'aluminium ($\text{OAl}(\underline{\text{CH}}_3)_2$, $\delta = -0,35$ ppm), largement déplacés par rapport à $\text{Al}(\underline{\text{CH}}_3)_3$ ($\delta = -0,25$ ppm). L'intégration des signaux concorde avec la formation de méthane, ce qui explique le dégagement gazeux observé lors de l'addition. Dans ces conditions de réaction, on n'observe ni formation de structure MAO, ni de produit de C-méthylation (PhCMe_3) et la réaction est quantitative. Tout comme le TMA, il est possible que ce composé existe en fait sous une forme dimère plutôt qu'unimère, mais il n'est pas possible de distinguer l'une ou l'autre des deux formes sur le spectre.

Le schéma réactionnel pour la réaction entre le TMA et l'AB, à 20°C est le suivant :



A.1.ii. Etude de la réaction pour $1 < \text{TMA}/\text{AB} < 4$

Dans les mêmes conditions de réaction (20°C , 60h), la nature et les proportions relatives des produits formés pour des rapports TMA/AB compris entre 1 et 4 ont ensuite été déterminées.

Les spectres RMN ^1H des composés obtenus pour R= 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 sont présentés Figure 2. Le spectre RMN des produits de réaction formés pour R= 4 est identique à celui pour R= 3.

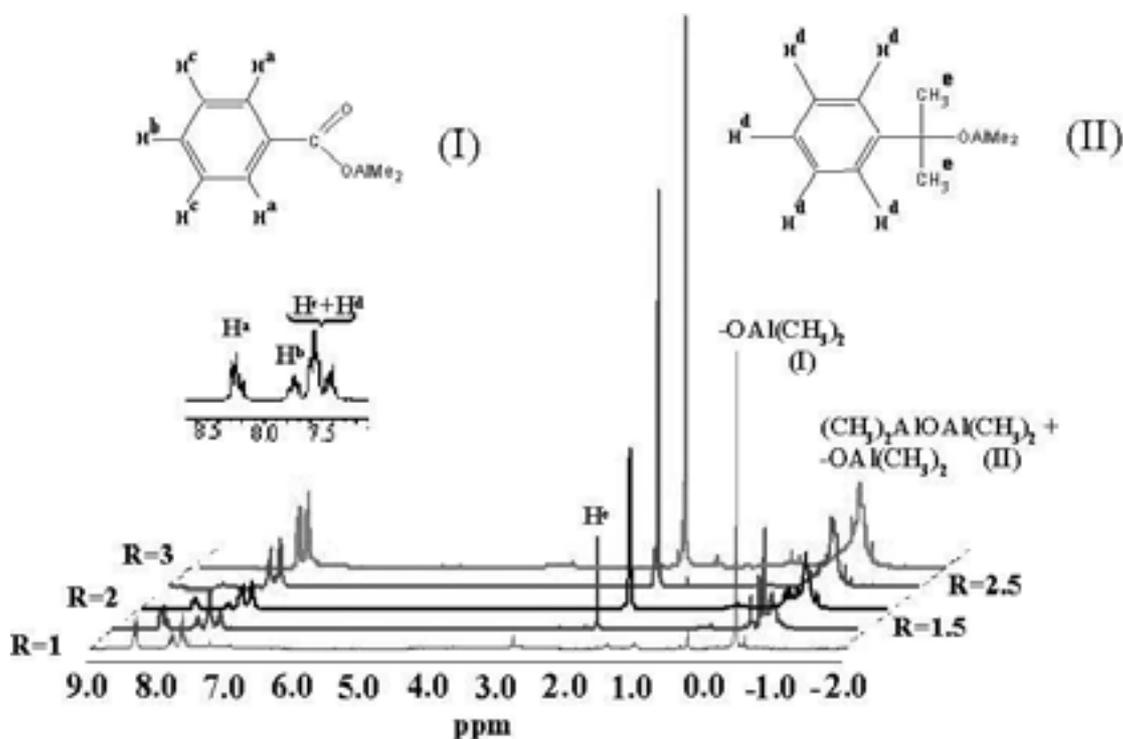


Figure 2: Spectres RMN ^1H des produits de réaction obtenus pour R=1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 (CDCl_3)

Alors qu'à la stœchiométrie (R= 1) un unique composé est formé, PhCOOAlMe_2 , pour des rapports supérieurs, un mélange de plusieurs composés est observé. En se basant sur l'intensité relative des protons en α du carbonyle du composé carboxylique, on s'aperçoit que la proportion de PhCOOAlMe_2 diminue avec l'augmentation de R, pour totalement disparaître à partir de R= 3. Cette diminution s'accompagne de la formation de deux autres composés identifiés comme étant $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ ($\delta = 1.83$ ppm (CH_3), -0.9 ppm (AlCH_3) $_2$) et $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$. Ce dernier est caractérisé par un large signal qui s'étend de $-1,5$ à $0,7$ ppm, de façon similaire à celui obtenu avec les structures MAO (voir Figure 3 partie bibliographique). Il est important d'indiquer que la formule « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » ne représente qu'une vision théorique et simplifiée du composé de type MAO ; sa structure est probablement plus complexe comme généralement les composés aluminoxane. Les proportions de chaque composé en fonction du rapport R, déterminées par RMN ^1H , sont indiquées dans le Tableau 1.

[TMA]/[AB] (R)	Composition des solution MAO _{20°C(R)}			
	PhCOOAlMe ₂ (I)	PhCMe ₂ OAlMe ₂ (II)	"Me ₂ AlOAlMe ₂ "	TMA libre
1	1	0	0	0
1.5	0.63	0.29	0.29	0
2	0.44	0.52	0.52	0
2.5	0.25	0.75	0.75	0
3	0	1	1	0
4	0	1	1	1

Tableau 1: Composition du milieu réactionnel à 20°C en fonction du rapport TMA/AB introduit

Dans chaque expérience, les composés PhCMe₂OAlMe₂ et Me₂AlOAlMe₂ sont toujours en égales proportions, suggérant que leur formation est liée. Jusqu'à R= 3, la réaction entre le TMA et l'acide benzoïque est quantitative ; au delà (R= 4), le TMA en excès reste dans la solution et n'est pas réactif vis à vis des composés formés. Ce tableau indique qu'un rapport égal à 3 permet d'obtenir le meilleur rendement en MAO tandis que tout le TMA a réagi. Un schéma réactionnel expliquant la formation des diverses espèces est présenté Schéma 2.

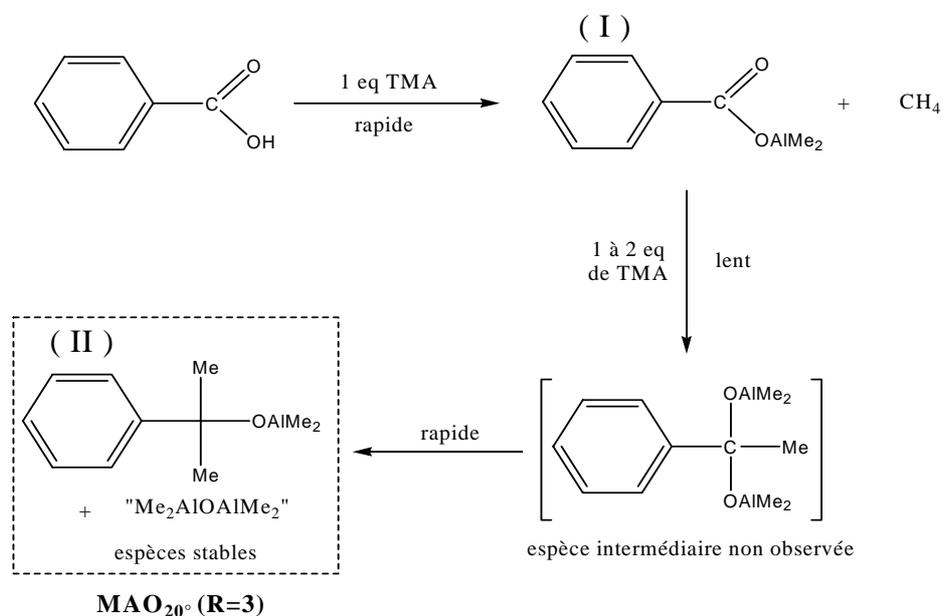


Schéma 2: Schéma réactionnel proposé des rapports TMA/AB > 1, à 20°C

La première réaction, évoquée dans le paragraphe précédent (R= 1), se produit rapidement conduisant à la formation de PhCOOAlMe₂. Il reste alors (R-1) mole(s) de TMA qui peuvent

réagir avec ce carboxylate d'aluminium. Dans une deuxième étape supposée cinétiquement plus lente, le TMA restant réagit avec PhCOOAlMe_2 pour donner une espèce intermédiaire di(alcoxy-aluminique) instable, $\text{PhCMe}(\text{OAlMe}_2)_2$. Cette espèce se décompose facilement en présence d'une autre molécule de TMA pour donner simultanément $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$, ce qui explique les proportions similaires de ces deux composés et l'absence du composé PhCOOAlMe_2 pour des rapports $\text{TMA/AB} > 3$. A partir de ces observations, et en considérant la première étape (formation de PhCOOAlMe_2) et la dernière (décomposition de $\text{PhCMe}(\text{OAlMe}_2)_2$) comme instantanées, il est alors possible de proposer une équation de la réaction, à 20°C , entre l'acide benzoïque et le TMA et ainsi de prédire la composition finale du mélange. Cette équation bilan est présentée Schéma 3.

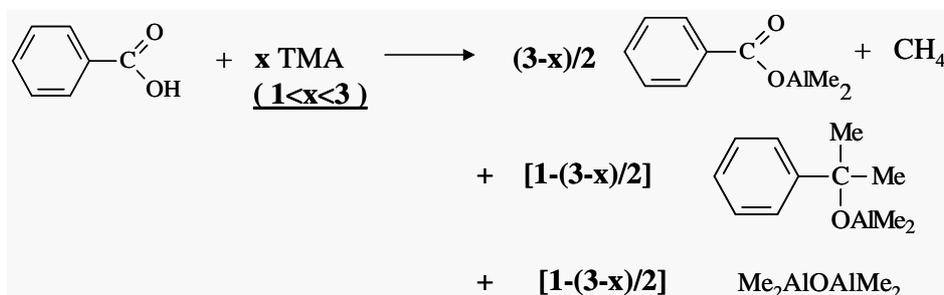


Schéma 3: Equation bilan proposée pour $1 < R < 3$

Pour attester de la véracité du schéma proposé, les proportions expérimentales et théoriques de chaque composé aluminique pour chaque valeur de R sont comparées et rassemblées dans le Tableau 2.

TMA/AB (R)	Composition des solutions MAO _{20°C(R)}					
	PhCOOAlMe ₂		PhCMe ₂ OAlMe ₂		Me ₂ AlOAlMe ₂	
	Exp	Théo	Exp	Théo	Exp	Théo
1	1	1	0	0	0	0
1,5	0,63	0,75	0,29	0,25	0,29	0,25
2	0,44	0,5	0,52	0,5	0,52	0,5
2,5	0,25	0,25	0,75	0,75	0,75	0,75
3	0	0	1	1	1	1

Tableau 2: Compositions expérimentales et théoriques du milieu réactionnel en fonction du rapport TMA/AB à 20°C selon le Schéma 3

Les valeurs expérimentales sont relativement bien en accord avec les valeurs théoriques déduites du Schéma 3, ce qui confirme notre interprétation. Dans le but de mieux comprendre les aspects cinétiques de cette réaction, la consommation en TMA en fonction du temps pour une réaction TMA/AB= 3, à 20°C, est suivie par RMN ^1H (voir Figure 3).

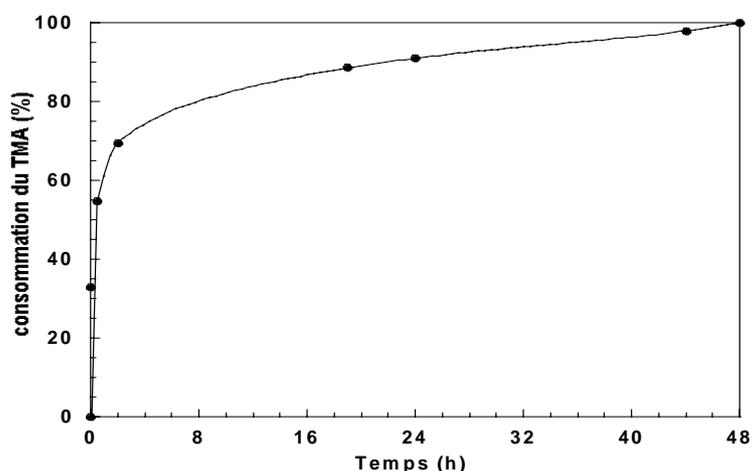


Figure 3: Suivi de la consommation du TMA pour la réaction TMA/AB= 3 en fonction du temps, à 20°C

On constate que très rapidement (quelques minutes), 1/3 du TMA environ est consommé ; cela correspond à la formation de PhCOOAlMe_2 . En à peine deux heures, 70% du TMA a réagi, puis, la réaction ralentit, peut-être à cause de la diminution conjuguée du TMA et de PhCOOAlMe_2 dans le milieu. Finalement, le TMA est totalement consommé au bout de 48 heures. Avec ces données cinétiques, nous avons tenté de déterminer l'ordre de la réaction en considérant la première étape instantanée (formation de PhCOOAlMe_2). L'équation bilan devient alors :



On peut écrire :

$$-1/2. \frac{d[\text{TMA}]}{dt} = k. [\text{PhCOOAlMe}_2]. [\text{TMA}]^2$$

or, à tout moment on peut considérer que $[\text{TMA}] = 2[\text{PhCOOAlMe}_2]$

$$\text{donc } -1/2. \frac{d[\text{TMA}]}{dt} = -1/2. k. [\text{TMA}]^3$$

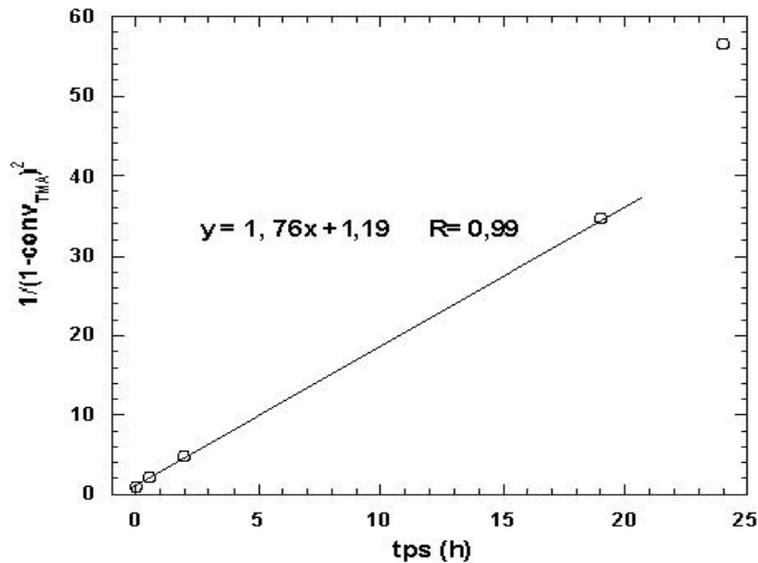
$$-\frac{d[TMA]}{[TMA]^3} = k \cdot dt$$

$$\left(\frac{1}{[TMA]^2} - \frac{1}{[TMA_0]^2} \right) = 2 \cdot k \cdot t \quad [TMA_0] : \text{concentration initiale en TMA}$$

$$\frac{1}{[TMA]^2} = 2 \cdot k \cdot t + \frac{1}{[TMA_0]^2} \quad [TMA] = [TMA_0](1 - conv_{TMA})$$

d'où: $\boxed{\frac{1}{(1 - conv_{TMA})^2} = 2 \cdot [TMA_0]^2 \cdot k \cdot t + 1}$

La courbe $1/(1 - conv_{TMA})^2 = f(t)$ est représentée ci-après.



La valeur de l'ordonnée à l'origine trouvée expérimentalement (1,19) concorde relativement bien avec la valeur théorique (1) pour un taux de conversion inférieur à 86%. Au delà, on observe une déviation des points expérimentaux peut-être due à la diminution conjuguée de la concentration de TMA et de $PhCOOAlMe_2$. Cette étude cinétique indique que notre compréhension de la réaction entre l'acide benzoïque et le TMA à 20°C semble correcte.

A.2. Influence de la température de réaction

Un des problèmes auquel nous avons été confrontés lors de la préparation de MAO par cette voie est l'hétérogénéité de certaines solutions, lorsque l'on fait varier le rapport TMA/AB et la température de réaction ($T \geq 60^\circ C$). Ainsi, des solutions correspondant à des rapports TMA/AB compris entre 2 à 4 ont été préparées et mises à chauffer de 60°C à 120°C pendant

plusieurs heures. Ces expériences montrent qu'à la fois la température et le rapport TMA/AB utilisé sont deux facteurs importants influant fortement sur les caractéristiques de la solution finale. Ainsi, pour des rapports TMA/AB < 3, la solution obtenue est hétérogène pour une température de 60°C. Nous nous sommes donc concentrés sur les solutions TMA/AB ≥ 3 en faisant varier le paramètre température (60, 80, 110 et 130°C). Les résultats ont montré que la solution restait homogène seulement pour une température de 60°C.

A.2.i. Synthèse de la solution de MAO_{60°C(3)}

Dans le but de garder la solution homogène, nous avons étudié les produits formés lors de la réaction entre le TMA et l'AB pour un rapport de 3, à 60°C.

L'analyse par RMN ¹H de la solution confirme la présence du produit de C-méthylation, (*tert*-butylbenzène, PhCMe₃) ainsi que d'autres produits organiques : le 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane (**A**) et le 2,4-diméthyl-2,4-diphénylpentane (**B**). Un large signal (δ = -0,5 à 0,9 ppm) est attribué à la formation conjointe de MAO. La réaction est quantitative et le spectre nous indique qu'il n'y a pas de composés carboxy et alcoxy-aluminiques (PhCOOAlMe₂ et PhCMe₂OAlMe₂) présents. Le spectre ¹H de la solution obtenue pour un rapport TMA/AB = 3 après chauffage à 60°C pendant 60 heures est représenté Figure 4.

L'intégration des différents signaux permet de remonter à la proportion de chaque produit organique présent dans la solution. L'analyse RMN de la phase liquide récupérée après évaporation des composés les plus volatils révèle la présence de PhCMe₃ (60%) et de TMA en très faible quantité. Dès lors, l'équation bilan de la réaction entre l'acide benzoïque et le TMA tel que TMA/AB = 3, à 60°C pendant 60 heures peut être établie. Elle est représentée Schéma 4.

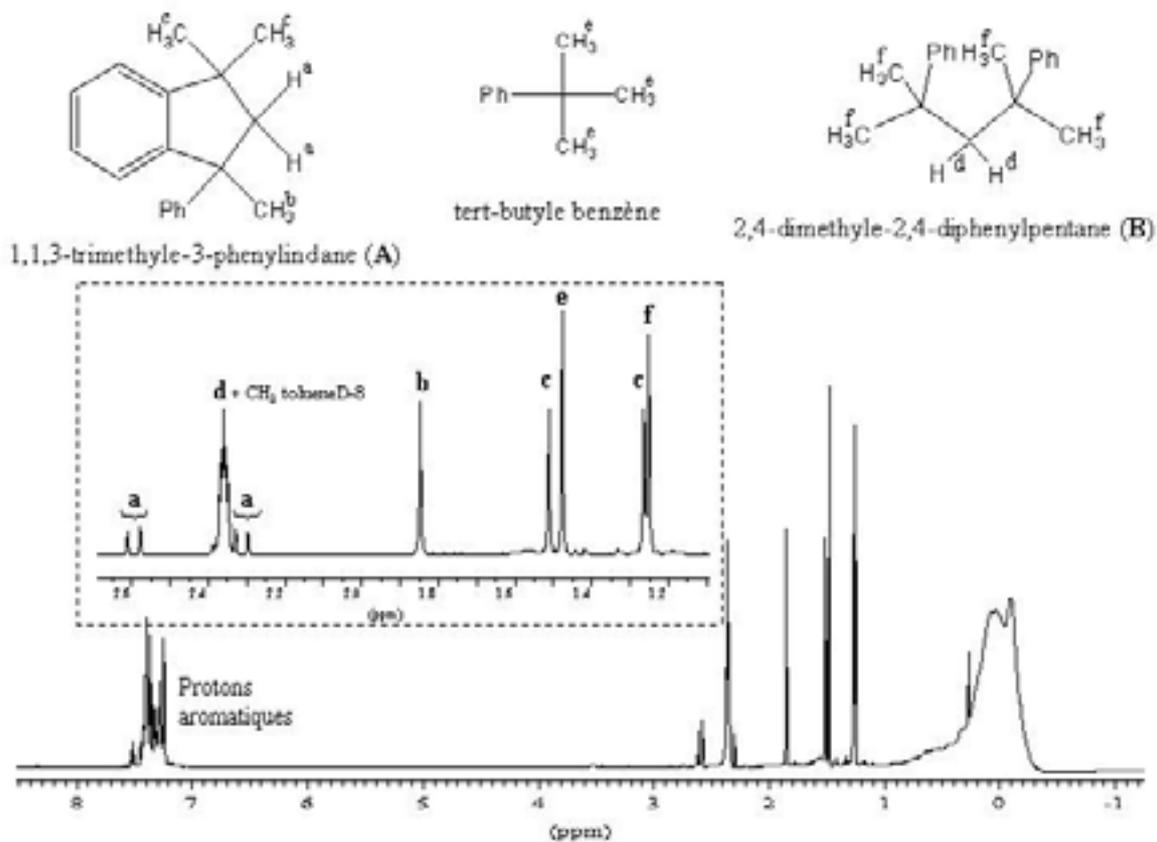


Figure 4: Spectre RMN ^1H de la solution obtenue pour $R=3$, à 60°C pendant 60 heures (Toluène D-8)

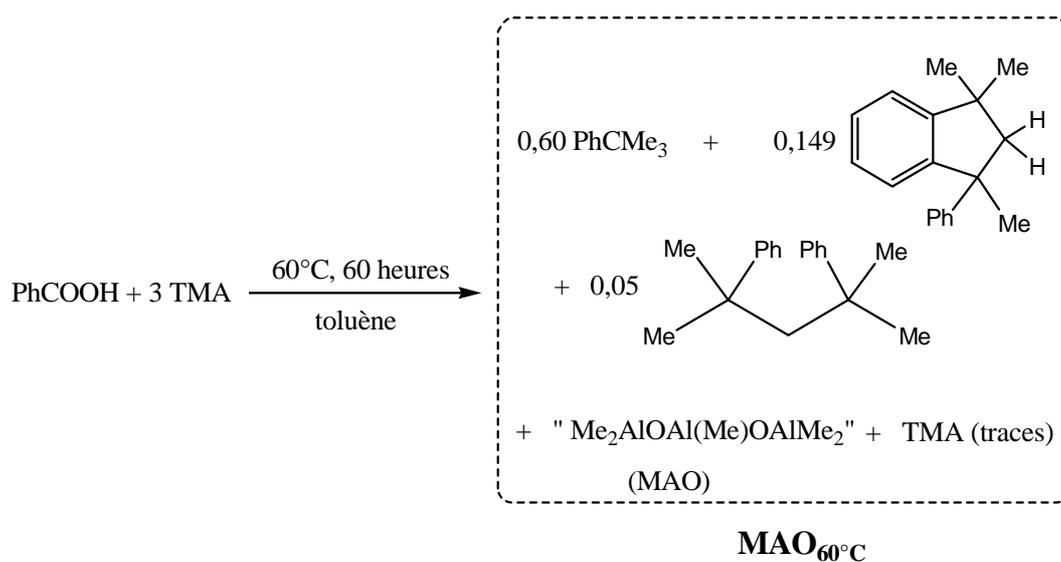


Schéma 4: Synthèse de la solution MAO $_{60^\circ\text{C}}$ par réaction de l'acide benzoïque avec le TMA ($R=3$), à 60°C pendant 60 heures

Cette solution entière (MAO + produits organiques + traces de TMA) est dénommée MAO_{60°C(3)}. La formation des produits organiques 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane (**A**) et 2,4-diméthyl-2,4-diphénylpentane (**B**) peut être expliquée par réaction de l'ion diméthylphénylcarbénium avec l' α -méthylstyrène formés durant le processus de C-méthylation, comme présenté Schéma 5.

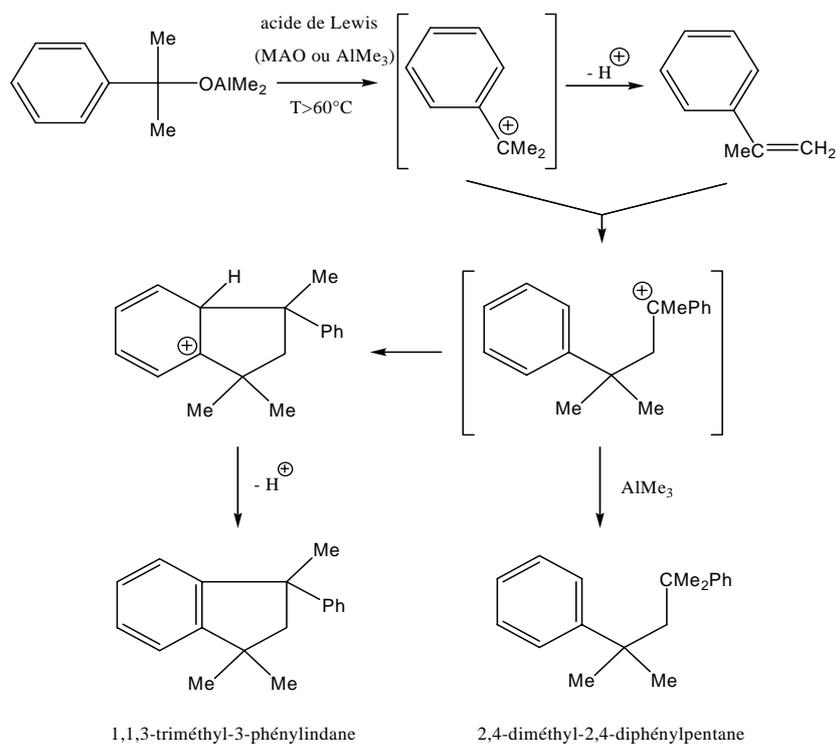


Schéma 5: Réaction proposée pour expliquer la formation de 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane et de 2,4-diméthyl-2,4-diphénylpentane.

Dans la mesure où partant des mêmes composants initiaux, les produits formés sont significativement différents lorsque la réaction est réalisée à 20 et 60°C, nous avons examiné l'effet de la température sur les solutions de MAO_{20°C(3)}, contenant uniquement PhCMe₂OAlMe₂ et Me₂AlOAlMe₂ en égales proportions. Tout comme précédemment, la température de la réaction est un paramètre important. Les systèmes obtenus pour des températures supérieures ou égales à 80°C étant hétérogènes, la température de 60°C a été retenue. Après 10 heures de chauffage, le mélange réactionnel est analysé par RMN ¹H. Le spectre obtenu est similaire à celui obtenu pour la solution de MAO_{60°C(3)} et les proportions des divers composés sont identiques. Il n'y a plus de dérivé PhCMe₂OAlMe₂, la réaction est donc quantitative. Par contre, la présence de dérivés aromatiques (Schéma 5) est à nouveau observée. Tout comme l'expérience précédente, la présence de TMA en très petite quantité est

détectée alors que ce composé est absent avant le chauffage de la solution. Sa présence peut s'expliquer par la condensation de deux structures MAO, cette réaction est décrite Schéma 6

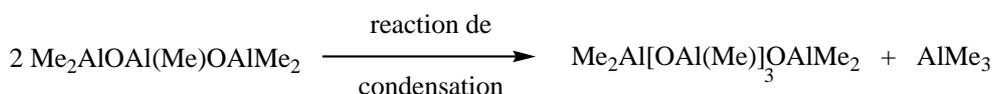


Schéma 6: Réaction de condensation expliquant la formation de TMA

Dans cette équation, le MAO est décrit comme un oligomère contenant 3 atomes d'aluminium. Cette écriture est déduite du fait que dans le schéma réactionnel, trois équivalents d'aluminium sont totalement consommés pour conduire à une structure MAO. Dans le cas du MAO_{20°C(3)}, un MAO avec seulement deux atomes d'aluminium (Me₂AlOAlMe₂) est présent dans la mesure où il provient de la décomposition de PhCMe(OAlMe₂)₂ et qu'un tiers de l'aluminium total appartient à l'alcoxy-aluminique PhCMe₂OAlMe₂. Le processus conduisant à la formation du mélange MAO_{60°C(3)} à partir d'un mélange équimolaire de PhCMe₂OAlMe₂ et Me₂AlOAlMe₂ (solution MAO_{20°C(3)}) est présenté Schéma 7.

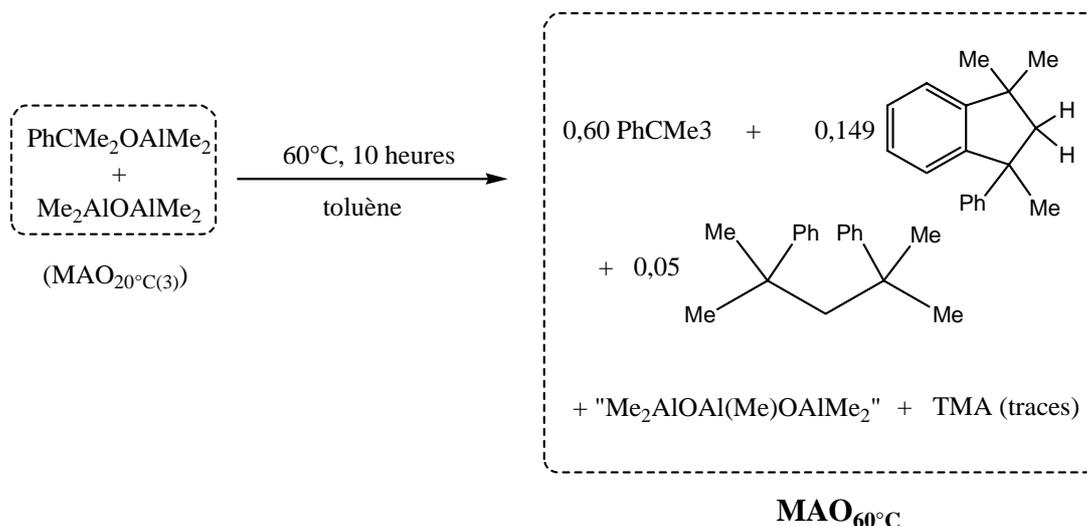


Schéma 7: Formation de MAO_{60°C(3)} à partir du MAO_{20°C(3)}

A.2.ii. Etude de la réaction de C-méthylation

On peut s'étonner de la différence de temps de réaction nécessaire pour que le processus de C-méthylation soit total dans les deux cas vus précédemment (60 heures contre 10 heures) bien que cela n'affecte pas la composition finale du mélange. Pour tenter d'expliquer cette

différence, nous avons préparé l'alcoxy-aluminique $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ seul, par réaction équimolaire entre le TMA et le 2-phényl-2-propanol (PhCMe_2OH) dans le toluène à 20°C . Cette réaction est présentée Schéma 8.

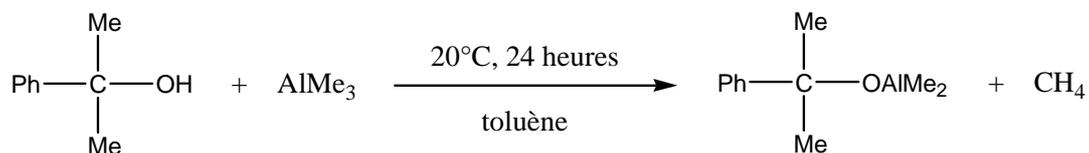


Schéma 8: Synthèse de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$

La réaction est quantitative et le produit obtenu se présente sous forme de poudre blanche facilement soluble dans le toluène. Son spectre RMN ^1H est présenté Figure 5.

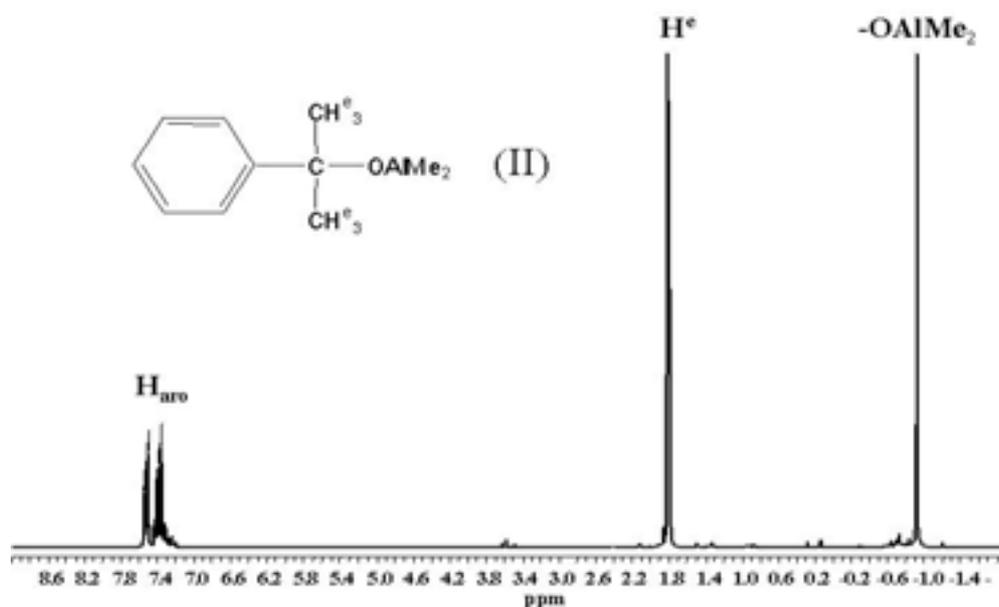


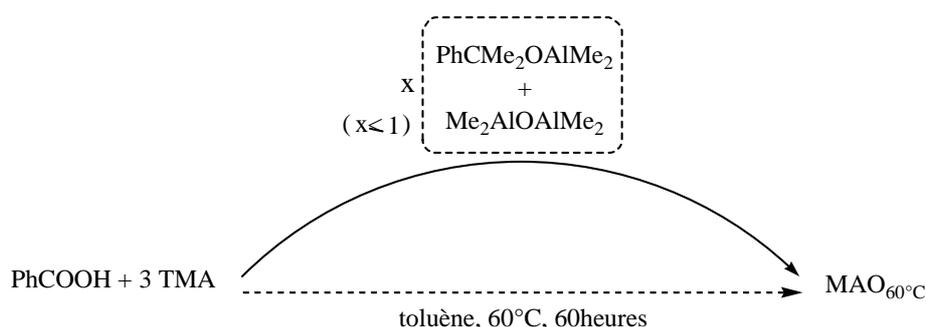
Figure 5: Spectre RMN ^1H de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$

Une fois ce composé redissous dans le toluène, cinq équivalents de TMA sont alors additionnés et la solution est laissée à 60°C pendant 4 jours. L'analyse par RMN ^1H ne montre aucune différence avant et après traitement thermique indiquant qu'il n'y a aucune réaction entre $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et le TMA à 60°C .

Cette expérience démontre que la réaction de C-méthylation entre le TMA et l'acide benzoïque n'est possible que si le composé « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » est présent dans le milieu réactionnel pour catalyser la réaction. Ce résultat permet d'expliquer pourquoi la réaction de

C-méthylation est plus lente en partant de l'acide benzoïque puisqu'il faut nécessairement que le composé $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ soit premièrement formé. En partant de l'acide benzoïque, 60 heures sont nécessaires pour avoir une réaction totale alors qu'en partant du mélange du $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$ ($\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2 + \text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$), 10 heures suffisent. Cette différence correspond au temps nécessaire pour une réaction totale entre l'acide benzoïque et le TMA ($R=3$), comme nous l'avons vu précédemment (*cf.* page 81).

Le schéma réactionnel correspondant à la réaction entre l'acide benzoïque et le TMA ($R=3$) à 60°C peut être représenté comme suit :



La réaction de formation de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ et la réaction de C-méthylation de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ sont deux réactions concomitantes mais la seconde est dépendante de la première.

A.2.iii. Synthèse de la solution de $\text{MAO}_{100^\circ\text{C}(3)}$

A titre comparatif, nous avons examiné la réaction entre l'acide benzoïque et le TMA ($R=3$), à 100°C pendant 90 heures dans le toluène. Comme décrit précédemment, la solution obtenue est hétérogène et on note la présence d'un composé insoluble qui a l'apparence d'un gel. Par décantation de cette partie insoluble, il est possible de séparer les deux phases. Après une première séparation, la partie insoluble est lavée deux fois avec du toluène pour récupérer les produits organiques et la phase liquide est de nouveau récupérée. L'analyse des composés les plus volatils par RMN ^1H montre la présence du produit de C-méthylation (PhCMe_3) et de TMA (Figure 6).

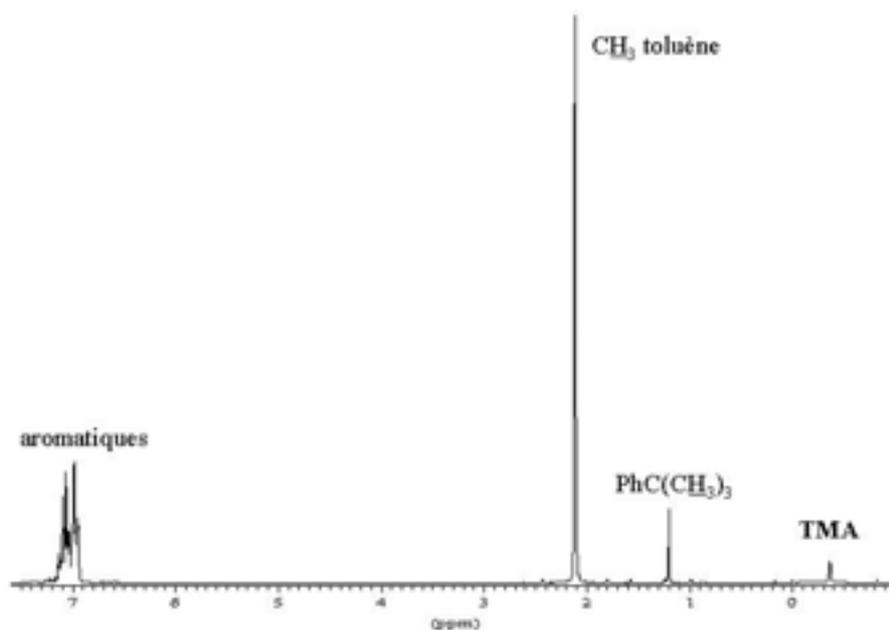


Figure 6: Spectre RMN ^1H des produits récupérés après évaporation de la phase liquide de la solution MAO_{100°C(3)}

Après séchage de la phase insoluble, on obtient donc le composé MAO qui se présente sous forme de poudre blanche insoluble dans les solvants organiques.

B. Etude des MAO synthétisés par impact électronique

B.1. Principe de l'impact électronique

L'impact électronique est une méthode de détermination des masses molaires pour les composés sous forme de poudre. Le produit à analyser est d'abord mis sous vide primaire puis sous vide secondaire. Ensuite, un bombardement électronique provoque l'ionisation du produit et le composé est alors chauffé graduellement. La montée en température est de 25°C à 800°C en seulement 10 minutes. Le produit ionisé se vaporise et est accéléré par un champ électromagnétique ; chacune des espèces chargées subit alors une déflexion proportionnelle au rapport m/z où m représente la masse de la particule et z le nombre de charges qu'elle porte. Après ionisation, de nombreuses recombinaisons sont susceptibles de se produire, ce qui explique que pour un composé défini, le spectre indiquera la présence de plusieurs entités différentes, de rapport m/z inférieur à celui du pic de masse et dans des proportions souvent importantes.

Le spectre obtenu indique la quantité relative de chaque composé en fonction du rapport m/z. Ce dernier est en fait la masse molaire puisque c'est sa masse à laquelle est soustraite la masse d'un électron (négligeable). Les pics satellites autour des pics principaux sont dûs aux différents isotopes des atomes.

B.2. MAO_{20°C(3)}

Pour mémoire, cette solution contient un mélange équimolaire de PhCMe₂OAlMe₂ et Me₂AlOAlMe₂. Malgré toutes les précautions prises, le produit a été hydrolysé. En effet, le spectre obtenu est celui du 2-phényl-2-propanol, alcool provenant de l'hydrolyse du composé PhCMe₂OAlMe₂. Les résultats pour ce composé ne sont donc pas exploitables. Il est important de préciser qu'après évaporation du solvant de réaction, on obtient un liquide relativement visqueux. PhCMe₂OAlMe₂ se présentant comme une poudre, le composé Me₂AlOAlMe₂ n'est donc pas une poudre mais est un liquide visqueux.

B.3. MAO_{60°C(3)}

L'échantillon de MAO_{60°C} est préparé par traitement thermique du MAO_{20°C(3)} à 60°C pendant 20 heures. La solution est alors mise sous vide jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche, qui est stockée sous atmosphère inerte pour l'analyse. Les résultats de l'analyse sont présentés Figure 7.

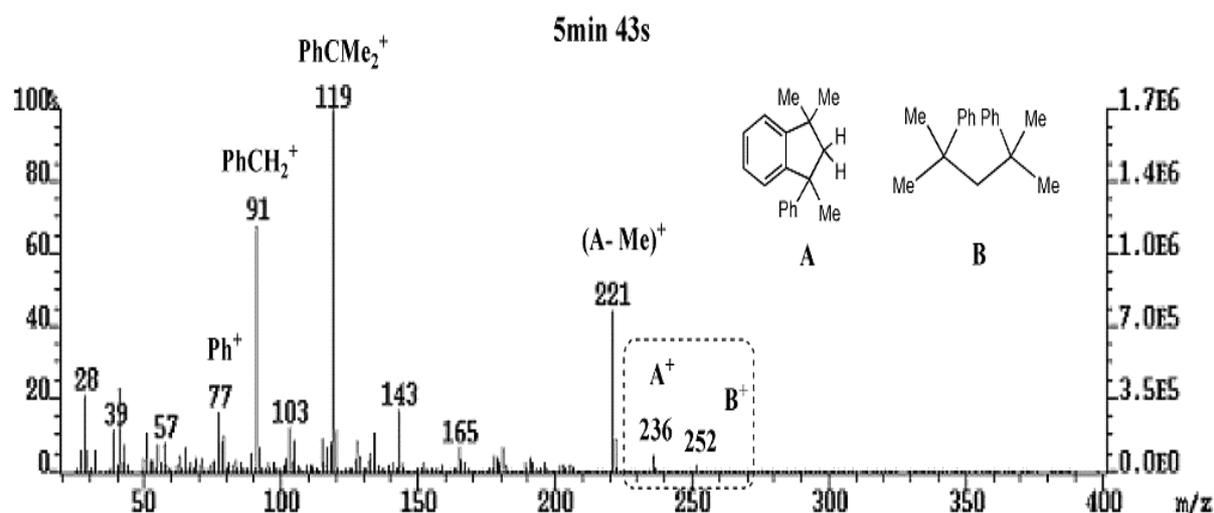


Figure 7: Spectre d'impact électronique du MAO_{60°C(3)} obtenu après environ 5 minutes

Les deux masses détectées les plus élevées sont $m/z = 236$ et 252 g/mol. Elles correspondent parfaitement aux masses des sous-produits de C-méthylation déjà identifiés : respectivement le 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane (**A** : $M^+ = 236$ g/mol) et le 2,4-diméthyl-2,4-diphénylpentane (**B** : $M^+ = 252$ g/mol). A $m/z = 221$ correspond la masse du composé **A** privé d'un groupe méthyle. Il est très difficile d'indexer tous les pics tellement les possibilités de fractionnement et de réarrangement sont nombreuses. Cependant, certains pics sont couramment observés et identifiés pour des composés hydrocarbonés. Ainsi, les pics à $m/z = 77$, 91 et 119 peuvent être attribués à $C_6H_5^+$, $PhCH_2^+$ et $PhCMe_2^+$ respectivement.

Après environ neuf minutes d'analyse, de nouveaux composés sont détectés (voir Figure 8).

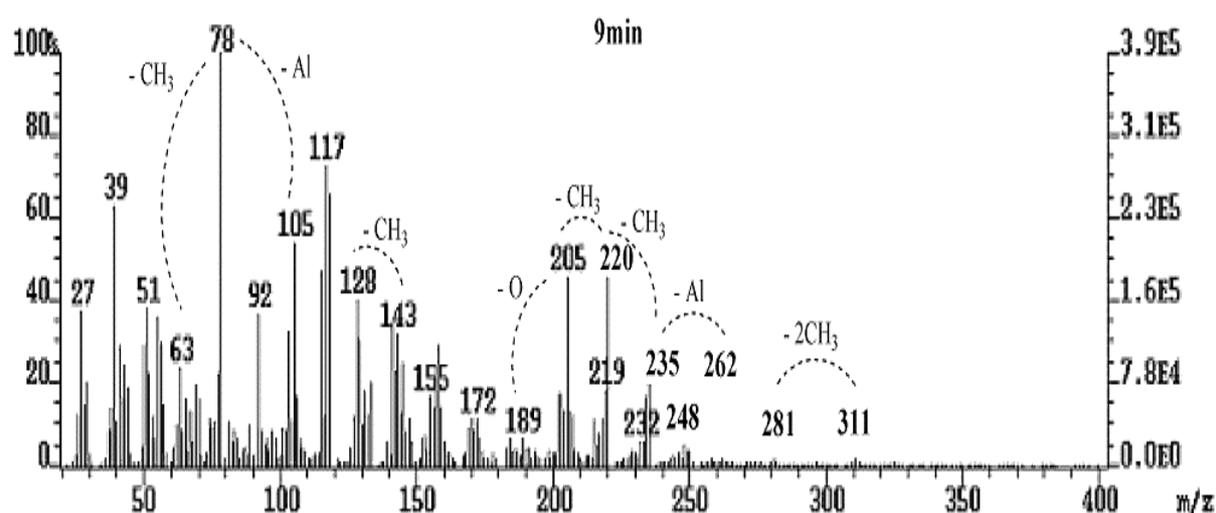


Figure 8: Spectre d'impact électronique du $MAO_{60^\circ C(3)}$ obtenu après 9 minutes

On distingue un nombre important de pics. Le pic correspondant à la masse la plus élevée est obtenu pour $m/z = 311$ g/mol. De cette masse semble découler un grand nombre de composés de masse molaire moins élevée par fractionnements successifs. Les différences de valeur correspondent pour la plupart au départ de un ou plusieurs groupes méthyle ($m_{CH_3} = 15$). On distingue aussi des écarts qui peuvent correspondre à l'abstraction d'un atome d'aluminium ($m_{Al} = 27$) et d'oxygène ($m_O = 16$). Ces fractionnements probables sont représentés sur le spectre. Il est important de préciser qu'après examen du tube contenant l'échantillon, aucune trace de produit résiduel n'est présente ; ceci signifie que tout le composé de départ a été vaporisé. Ce résultat suggère que ce spectre est celui de la structure MAO contenue dans la solution $MAO_{60^\circ C(3)}$. Ce dernier aurait donc une masse molaire maximum de 311 g/mol (peut-être à un groupe méthyle près, dans ce cas $M = 326$ g/mol).

Nous avons considéré plusieurs structures théoriques pour des MAO linéaires, des cycles ou des cages avec participation ou non du TMA (*cf.* étude bibliographique) et comparé les masses molaires théoriques avec celles obtenues. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Structure envisagée		Linéaire $\text{Me}_2\text{Al}[\text{OAlMe}]_n\text{OAlMe}_2$ $M= 130+ 58n$	Cyclique ou cage $[\text{OAl}(\text{Me})]_n$ $M= 58n$	Cage liée à 1 TMA $[\text{OAl}(\text{Me})]_n\bullet\text{TMA}$ $M= 58n + 72$	Cage liée à 2 TMA $[\text{OAl}(\text{Me})]_n\bullet 2\text{TMA}$ $M= 58n + 144$
Masse théorique	n= 1	188	58	130	202
	n= 2	246	116	188	260
	n= 3	304	174	246	318
	n= 4	362	232	304	376
	n= 5	420	290	362	434
	n= 6	478	348	420	492

Tableau 3: *Masse théorique d'une structure MAO en fonction de sa structure et du degré d'oligomérisation*

Quelle que soit la structure envisagée et le degré d'oligomérisation (n), une masse molaire théorique de 311 ou 326 g/mol n'est pas répertoriée dans le tableau ci-dessus. Ce résultat peut être expliqué de plusieurs manières. Premièrement, la technique en elle-même est incertaine ; on ne sait pas quel est le comportement du MAO soumis à un bombardement électronique et de nombreuses recombinaisons ne sont pas à exclure. Deuxièmement, les structures proposées ne sont que des modèles théoriques repris dans la littérature, modèles figés et donc limités. Enfin, même si toutes les précautions ont été prises, l'échantillon est malheureusement exposé à l'air ambiant avant d'être introduit dans la chambre d'ionisation. Dès lors, le MAO peut avoir subi une hydrolyse partielle en contact avec l'humidité ambiante.

D'après le Tableau 3, une masse molaire de 311g/mol correspondrait en moyenne à une structure contenant 6 à 7 atomes d'aluminium, donc éloignée de l'écriture utilisée dans l'équation du Schéma 4 ($\text{Me}_2\text{AlOAl}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$).

B.4. MAO_{100°C(3)}

Contrairement aux autres solutions MAO_{20°C(3)} et MAO_{60°C(3)}, la partie MAO du MAO_{100°C(3)} a été isolée (voir précédemment). C'est donc directement la partie MAO qui est analysée par impact électronique. Après environ 7 minutes d'analyse, les premiers composés sont détectés (voir Figure 9).

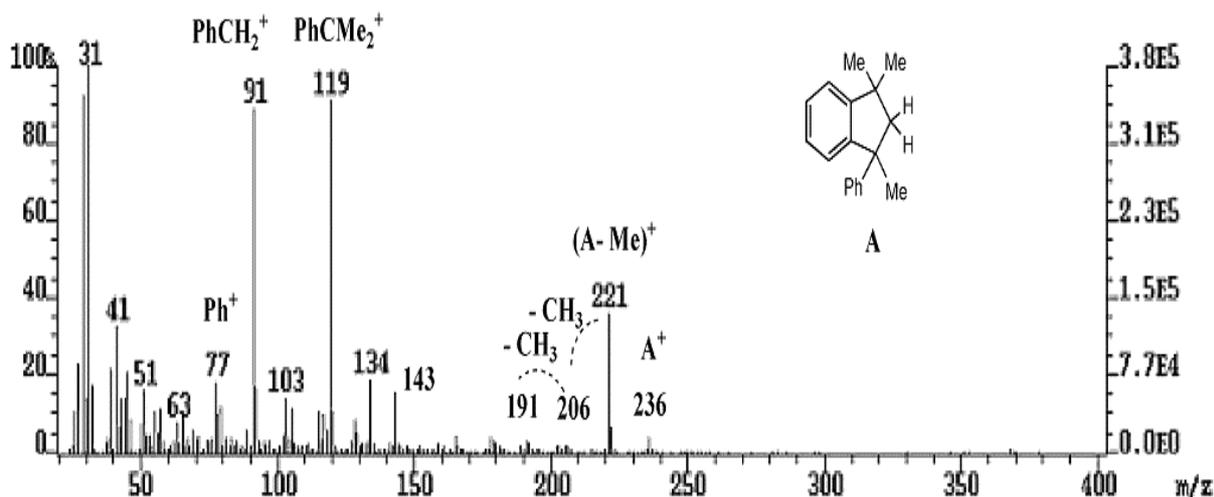


Figure 9: Spectre d'impact électronique du MAO_{100°C} obtenu après 7 minutes

Le spectre obtenu montre la présence du composé organique 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane (**A**) et de ses produits de décomposition ; les intensités relatives des signaux correspondant au 1,1,3-triméthyl-3-phénylindane (**A**) sont toutefois très faibles indiquant qu'il n'est présent qu'en très faible quantité. La présence de nouveaux composés n'est détectée qu'en toute fin d'analyse (t= 10 minutes). Le spectre correspondant est présenté Figure 10.

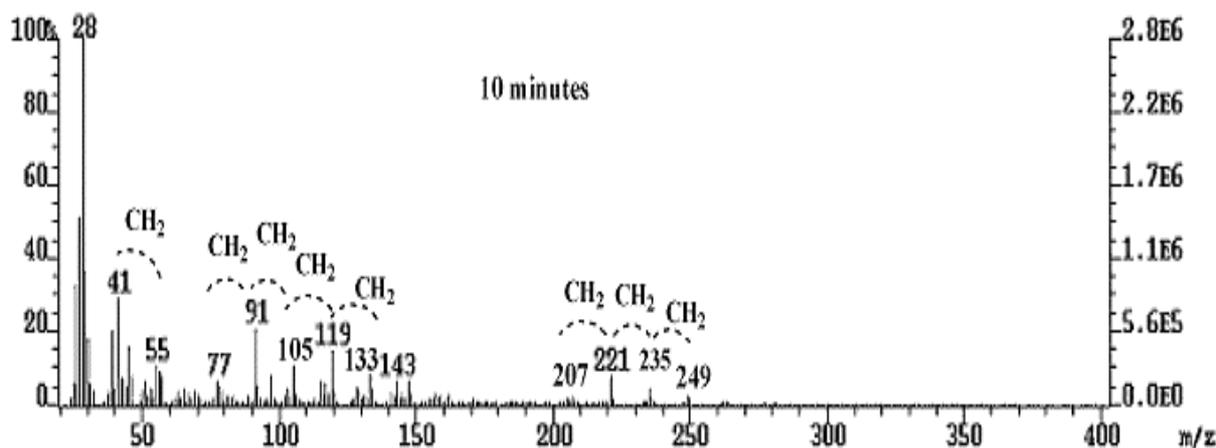


Figure 10: Spectre d'impact électronique du MAO_{100°C(3)} obtenu après 10 minutes

Le pic de masse a une valeur de 249g/mole. En regardant les pics de masse inférieure, on aperçoit entre chaque un écart de 14g/mole. Cette valeur est représentative des produits décomposés sous l'effet de la température (départ de CH₂). En effet, en fin d'analyse, la température est alors de 800°C. Ces pics sont donc sûrement dus à la thermolyse partielle du MAO et donc ne peuvent renseigner sur sa masse molaire. De plus, une fois l'analyse effectuée, on remarque que le tube contenant l'échantillon n'est pas vide, donc que tout le produit n'a pas été vaporisé. Cela peut s'expliquer par une masse molaire trop importante du MAO. On peut donc en déduire que le MAO formé à 100°C a une masse molaire plus importante que le MAO formé à 60°C, expliquant son insolubilité dans le toluène.

C. Conclusion

Nous avons montré que la synthèse d'un composé type méthylaluminoxane est possible par réaction de l'acide benzoïque avec le triméthylaluminium. Contrairement à la voie hydrolytique, leur synthèse s'accompagne de la formation de composés organiques ou organo-aluminiques tiers. L'étude de plusieurs paramètres (rapport entre le TMA et l'acide benzoïque et la température de réaction) a permis de montrer que les caractéristiques du MAO obtenu sont très dépendantes de son mode de préparation. Les analyses effectuées laissent présumer que la masse molaire du méthylaluminoxane du MAO_{20°C(3)} est plus faible que celle contenue dans le MAO_{60°C(3)}, elle même plus faible que pour le MAO_{100°C(3)}. Ces différences de structure présagent des différences de propriétés et de comportement, spécialement dans leur utilisation en tant qu'activateurs de catalyseurs Ziegler-Natta.

II. Synthèse d'activateurs alcoxy-aluminiques par voie non-hydrolytique

Dans ce paragraphe, nous discutons de la synthèse de composés alcoxy-aluminiques ($R^1R^2R^3COAlR^4_2$). La similarité de leur structure avec celle du MAO nous a incités à les synthétiser d'autant plus que certains de ces dérivés sont des intermédiaires dans la synthèse non hydrolytique du MAO. Nous les avons ensuite testés comme activateurs potentiels d'un métallocène du groupe IV (Zr) ainsi qu'un dérivé des métaux de transition du groupe VIII (Fe) connu également pour être activable par le MAO. Décrite depuis le milieu des années 60, la synthèse de ces composés s'effectue par réaction entre un trialkylaluminique (AlR_3) et soit un alcool, un aldéhyde ou une cétone^[5-8]. Nous avons retenu la synthèse de composés alcoxy-aluminiques par réaction du TMA avec la benzophénone (Ph_2CO). Pour des raisons de commodité, la benzophénone sera désignée par l'abréviation BZ.

A. Etude de la réaction entre le TMA et la benzophénone

La réaction entre le TMA et la benzophénone a fait l'objet d'une étude vers la fin des années 70. A partir d'une étude cinétique^[5], Ashby a montré que le mécanisme de la réaction dépendait du rapport TMA/BZ. Ainsi, pour un rapport TMA/BZ égal à 1, la formation de $Ph_2C(Me)OAlMe_2$ procède par un intermédiaire à 4 centres alors qu'en présence d'un excès de TMA ($TMA/BZ > 1$), un mécanisme à 6 centres est préféré (voir Schéma 9).

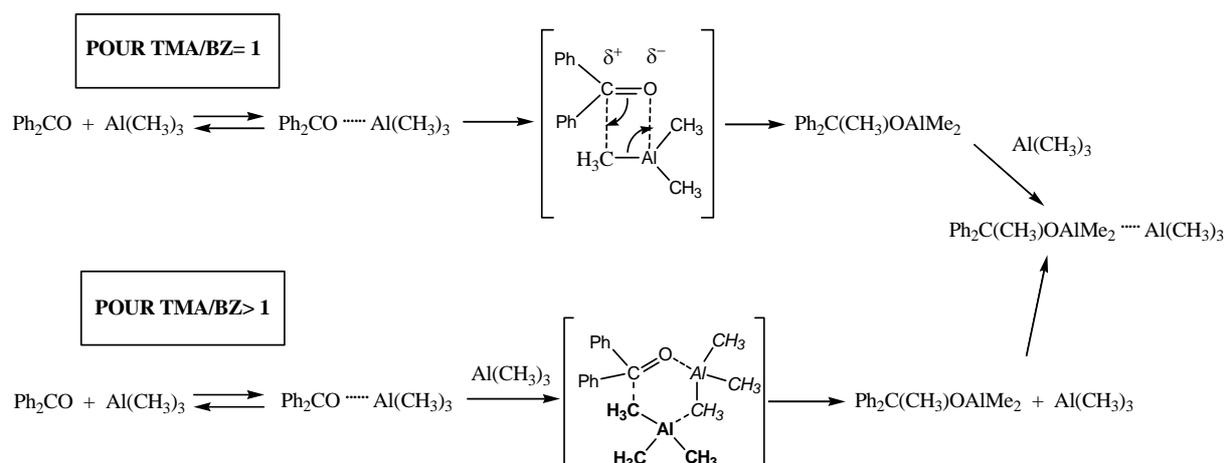


Schéma 9: Mécanismes de réaction entre le TMA et la benzophénone en fonction de la stœchiométrie d'après Ashby^[5] ; toluène à reflux, 2h.

Des analyses par RMN du proton montrent l'existence d'interactions entre $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$ et le TMA^[6]. Bien qu'ayant été apparemment étudiée, la nature des produits de réaction issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone est très peu, voire très mal identifiée. En effet, la plupart des articles concernant cette réaction fondent leur interprétation sur l'analyse des complexes intermédiaires ou sur les produits obtenus après hydrolyse. En fait, il n'existe aucune équation bilan de la réaction entre le TMA et la benzophénone. Notre premier travail a donc été d'analyser et de caractériser les produits obtenus en faisant varier les paramètres expérimentaux que sont le rapport TMA/BZ (R') et la température de réaction.

A.1. Influence du rapport TMA/BZ à 20°C

A.1.i. Caractérisation des produits obtenus pour $R' = 1$ à 20°C

- *Etude par RMN*

Une première réaction entre le TMA et la benzophénone à la stoechiométrie à 20°C, dans le toluène a été réalisée. Dès le début de l'ajout du TMA sur la solution de benzophénone dans le toluène, le milieu réactionnel vire au jaune. Cette solution, dont la coloration persiste après l'addition totale du TMA, est laissée sous vive agitation pendant 48 heures. Au fil du temps, la solution s'éclaircit jusqu'à devenir incolore. Après évaporation du solvant, on obtient un solide blanc. Son analyse par RMN ^1H et ^{13}C indique que le produit formé est un monoalcoolate de diméthylaluminium $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$. Son spectre RMN ^1H et l'indexation des différents signaux sont présentés Figure 11.

Les différents déplacements chimiques et l'intégration des signaux indiquent que tout le TMA est consommé et que toute la benzophénone a réagi (disparition du signal des protons en position ortho ($\delta = 7,78- 7,82$ ppm)). Il est très probable que ce composé existe sous forme de dimère ; nous avons alors effectué une analyse de sa structure par impact électronique.

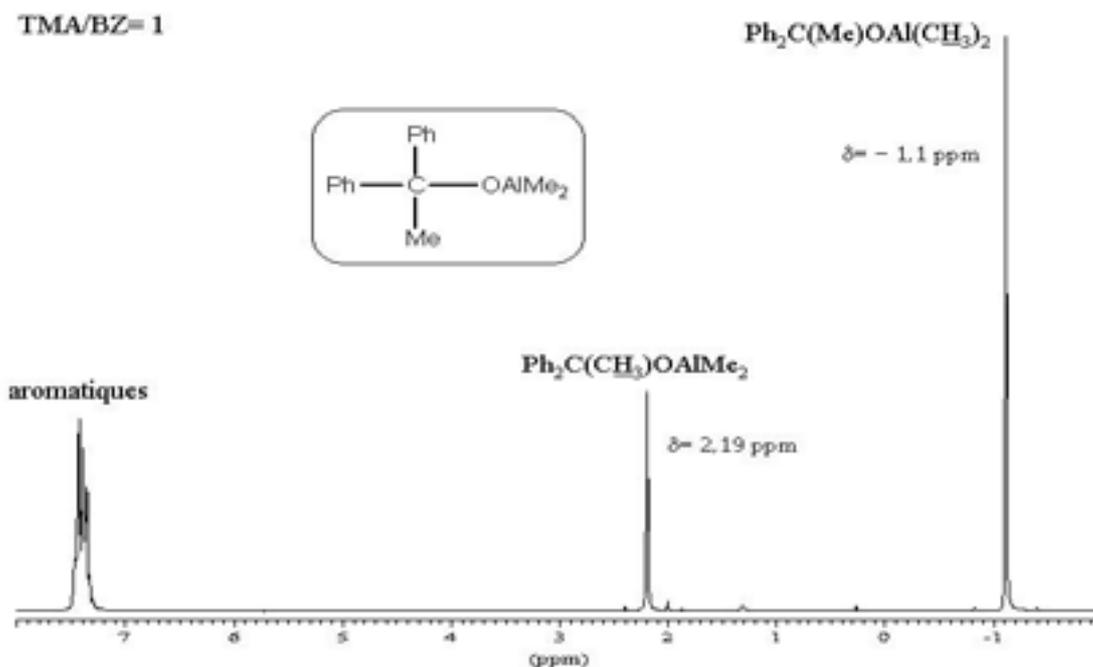


Figure 11: Spectre RMN ^1H de $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$ obtenu pour TMA/BZ= 1, à 20°C après 48 heures (CDCl_3)

- Etude par impact électronique

Après 2 minutes d'analyse, les premiers composés vaporisés sont détectés. La suite de l'analyse ne révèle pas la présence d'autres composés. Le spectre obtenu est présenté Figure 12.

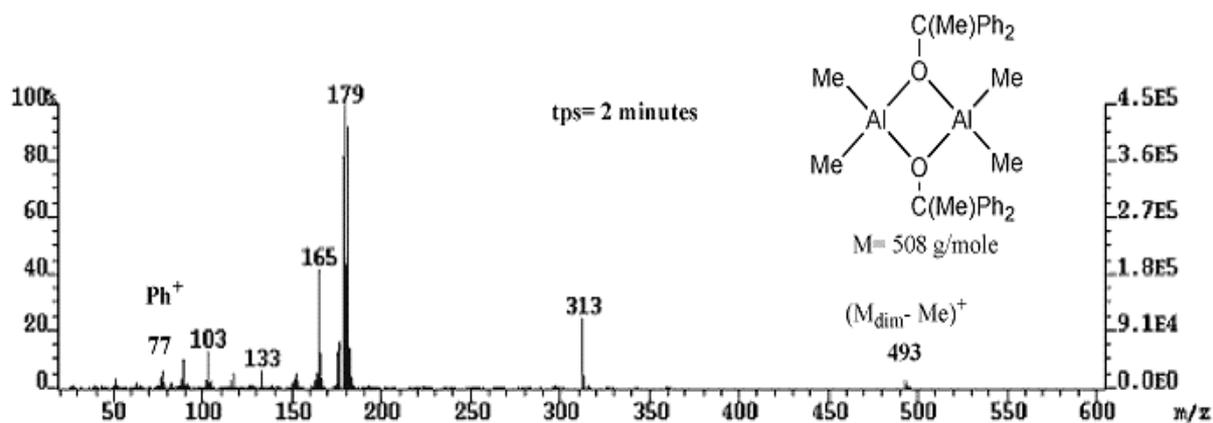


Figure 12: Spectre d'impact électronique du produit obtenu pour TMA/BZ=1, 20°C , tps= 48 h

Le pic de masse a une valeur de 493g/mole, correspondant à la masse de la forme dimère $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2]_2$ privée d'un méthyle ($254 \times 2 - 15$). Nous n'avons pas réussi à indexer les autres pics, particulièrement le pic de base ($M = 179\text{g/mole}$). Ce résultat indique que le composé unique (ou très majoritaire) formé pour $R'=1$ à 20°C se présente sous une forme dimère $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2]_2$ (III) probablement par affectivité électronique entre le doublet libre de l'atome d'oxygène et la lacune électronique de l'atome d'aluminium, comme illustré sur la Figure 12.

A.1.ii. *Caractérisation des produits obtenus pour TMA/BZ= 2*

- *Etude par RMN*

Dès le début de l'ajout de TMA la solution devient jaunâtre. Cependant, contrairement au cas précédent ($R'=1$), la couleur s'estompe presque totalement une fois tout le TMA additionné. Après 48 heures d'agitation, la solution, devenue totalement incolore est mise à évaporation et l'on obtient un solide blanc. L'analyse RMN ^1H dans CDCl_3 est présentée Figure 13.

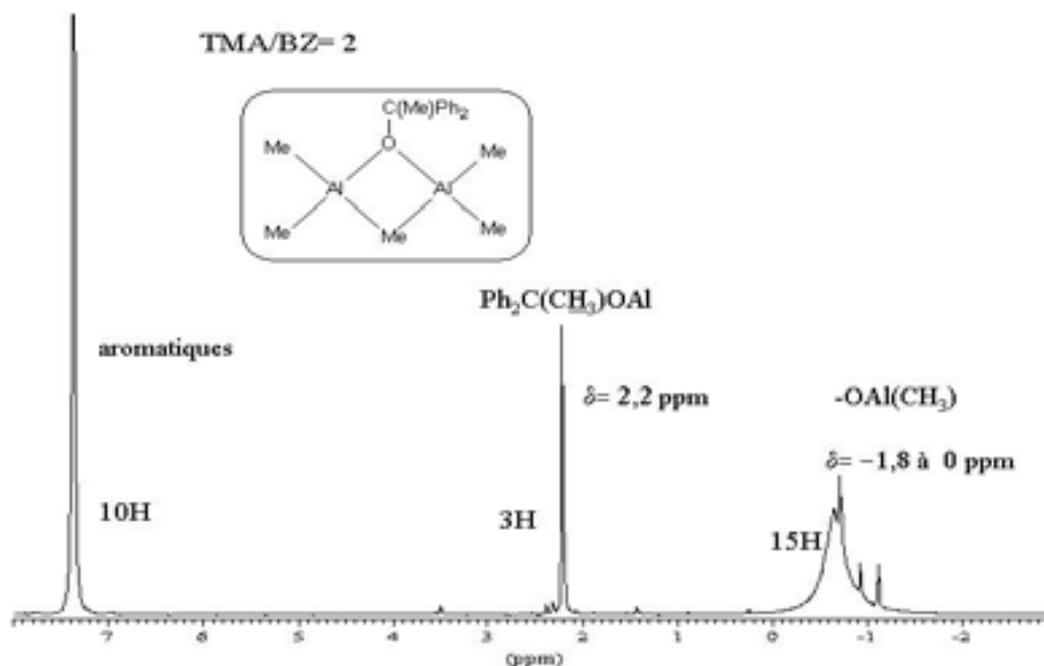


Figure 13: Spectre RMN ^1H du produit obtenu pour TMA/BZ= 2, à 20°C

Comme pour $R'=1$, l'apparition d'un signal à 2,2 ppm attribué à la fixation d'un groupement méthyle sur le carbonyle est observé. Alors que pour $R'=1$ un signal étroit apparaît à -1,1 ppm, à $R'=2$ un large signal s'étalant de -1,8 à 0 ppm est détecté. Ce déplacement chimique peut être également attribué à des liaisons $\text{Al}-(\text{CH}_3)$, mais d'environnement différent. Les déplacements chimiques et l'intégration des signaux permettent d'affirmer que toute la benzophénone a réagi et que tous les protons « apportés » par le TMA sont présents. L'intégration des signaux aromatiques et de ceux situés à 2,2 ppm indique que chaque molécule de benzophénone est mono-méthylée ($n_{\text{Haro}}/n_{\text{H(Me)}} = 10/3$). La formation de $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$ est donc envisagée. L'intégration des protons situés entre -1,8 et 0 ppm indique pourtant un excédent de 3 groupes méthyle par molécule de $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$. On peut donc penser que le solide récupéré a une structure correspondant à l'association d'une molécule de TMA par molécule de $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$. Ce TMA ne peut être « libre » (car plus volatil que le toluène), ce qui explique l'absence d'un signal étroit situé à -0,2 ppm ; on suppose donc une interaction entre $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2$ et le TMA, permettant à l'aluminium de combler sa lacune électronique. Nous assimilerons par la suite ce composé à une espèce hétéro-bimétallique $\mu-(1,1\text{-diphényléthoxy})-\mu\text{-méthyl-tétraméthylaluminium}$ (IV) représentée Figure 13.

- *Etude par impact électronique*

La masse molaire théorique de ce composé est 326g/mole. Malheureusement, malgré les précautions prises lors de son introduction dans l'appareil, il semblerait qu'il ait été hydrolysé. En effet, l'analyse montre que le composé attendu n'est pas détecté dans l'échantillon. Le spectre d'impact électronique obtenu est présenté Figure 14.

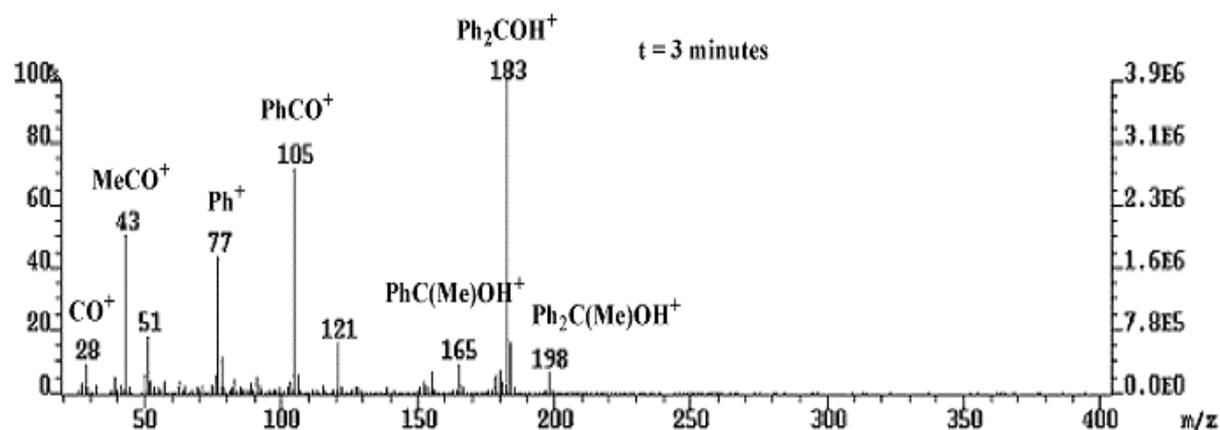


Figure 14: Spectre d'impact électronique du dérivé (IV) obtenu pour TMA/BZ = 2 à 25°C

La comparaison avec les bases de données montre que le spectre enregistré correspond au 1,1-diphényléthanol ($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OH}$), résultant probablement de l'hydrolyse de l'alcoxy-aluminique. Le composé à analyser a donc été dégradé. Son apparente plus grande sensibilité que $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2]_2$ (III) est sans doute liée à la présence du motif TMA, très réactif au contact de l'air. Cela nous conforte dans l'écriture du produit obtenu pour $\text{TMA/BZ} = 2$ à 20°C .

A.1.iii. Caractérisation des produits obtenus pour $\text{TMA/BZ} > 2$

Nous avons effectué la même réaction pour des rapports $R' = 5$ et 10 . L'analyse par RMN des produits obtenus montre qu'il y a formation exclusive du composé hétéro-bimétallique μ -(1,1-diphényléthoxy)- μ -méthyle-tétraméthylaluminium (IV), déjà obtenu pour $R' = 2$. L'excès de TMA ($R' - 2$) reste sous forme libre dans la solution, sans qu'il n'y ait évolution de la réaction.

A.1.iv. Caractérisation des produits obtenus pour $1 < R' < 2$

- *Etude par RMN ^1H et ^{13}C*

Toujours par analyse RMN ^1H et ^{13}C , l'analyse de solutions préparées pour $R' = 1,24 ; 1,33 ; 1,45 ; 1,58$ et $1,79$ montre la présence d'un mélange des composés homo-dimère (III) et hétéro-bimétallique obtenus à l'état pur respectivement pour $R' = 1$ et 2 . Pour exemple, les spectres RMN ^1H et ^{13}C des composés obtenus pour $R' = 1,33$ sont présentés Figure 15.

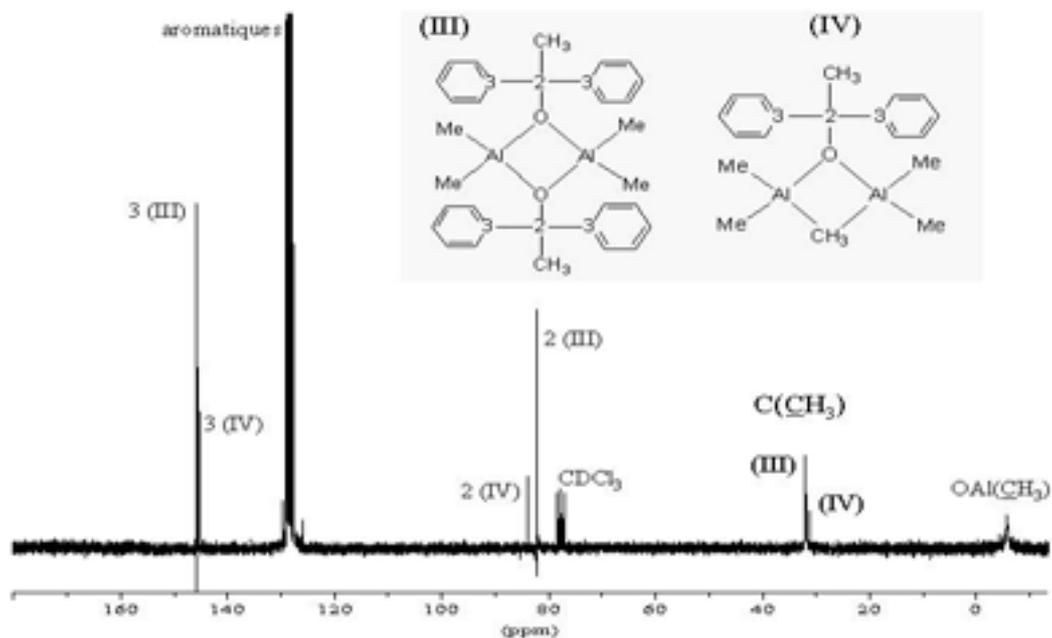
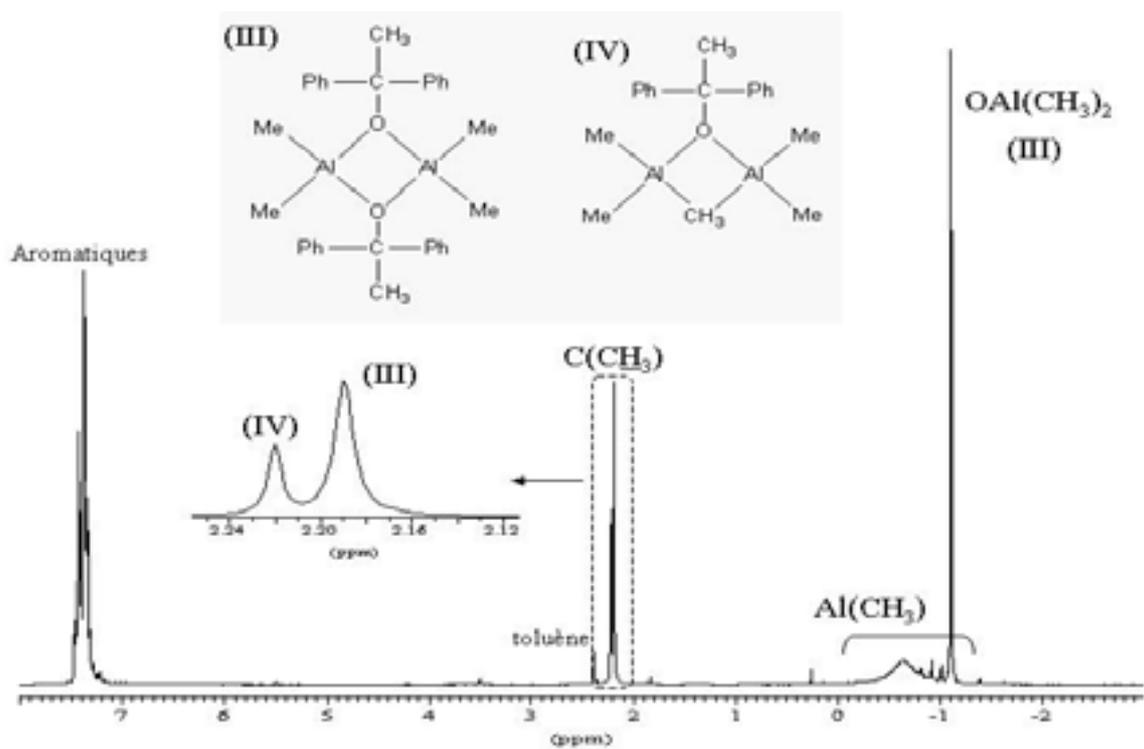


Figure 15: Spectres RMN ^1H et ^{13}C des produits obtenus pour TMA/BZ= 1,33 à 20°C

Les proportions relatives des composés (III) et (IV) en fonction de R' sont rapportées dans le Tableau 4 (détermination par RMN ^1H).

TMA/BZ (R')	% (III)	% (IV)
1	100	0
1.24	61	39
1.33	51	49
1.45	40	60
1.58	31	69
1.79	11	89
2	0	100

Tableau 4: Proportions relatives des composés (III) et (IV) en fonction du rapport TMA/BZ

Plus la valeur de R' s'approche de 2, plus la proportion du composé hétéro-bimétallique (IV) augmente. L'étude plus approfondie de la réaction entre la benzophénone et le TMA dans les paragraphes suivants permet d'expliquer les résultats obtenus.

A.2. Etude du mécanisme de formation des espèces (III) et (IV)

Nous avons réalisé *in situ* un suivi par spectroscopie RMN de la réaction pour R'=1, le produit final attendu est donc le dimère $[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Me})\text{OAlMe}_2]_2$ (III). Le spectre obtenu après 30 minutes de réaction est présenté Figure 16.

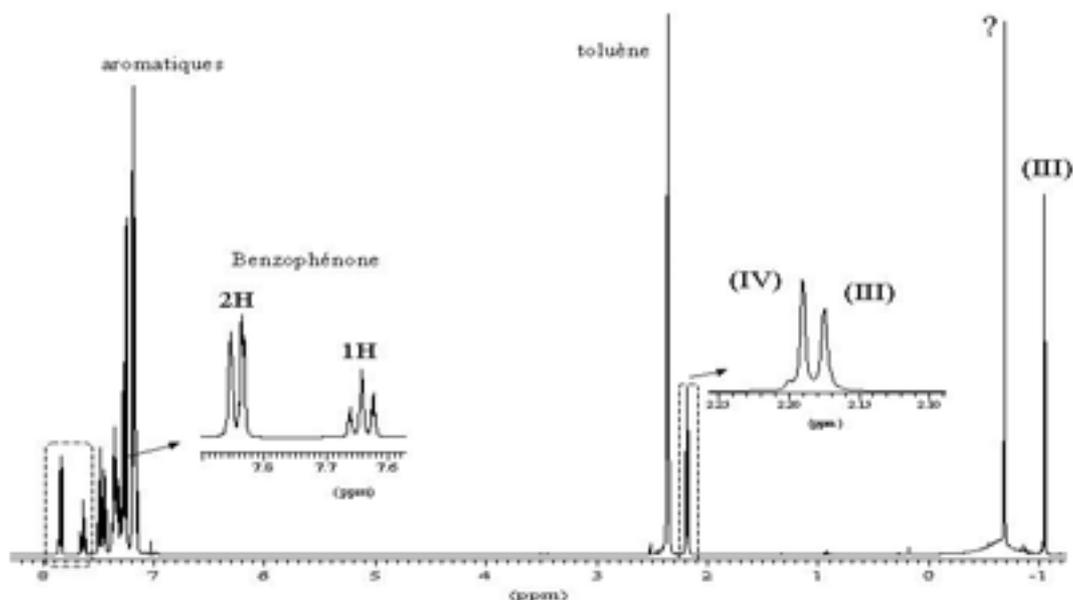


Figure 16: Spectre RMN ^1H *in situ* de la réaction TMA/BZ= 1 à 25°C, après 30mn de réaction

Comme attendu, on voit que le composé (III) est déjà présent dans la solution. Les protons situés à $\delta = 7,85$ et $7,65$ ppm prouvent cependant que toute la benzophénone n'a pas encore totalement réagi. Contre toute attente, on distingue également le composé (IV) alors que le signal du TMA « libre » est absent ($\delta = -0,25$ ppm) et un pic de haute intensité à $-0,8$ ppm est aussi présent. Plusieurs spectres ont été réalisés à des temps de réaction croissants. Leur analyse montre que le rapport (III) / (IV) augmente au cours du temps jusqu'à la disparition totale du composé (IV). On note aussi la disparition progressive des signaux de la benzophénone et du signal à $-0,8$ ppm. Ces résultats montrent que le composé (IV) est un composé intermédiaire amenant à la formation du composé (III). La benzophénone n'étant pas totalement consommée dans les premiers temps de la réaction mais le signal du TMA « libre » étant absent, on peut supposer que le signal à $-0,8$ ppm est celui du TMA mais sous une forme différente, probablement en interaction avec la benzophénone.

Afin d'appréhender mieux le processus réactionnel, nous avons premièrement effectué la réaction entre l'homo-dimère (III) et du TMA en excès (temps de réaction : 48 heures). Le spectre RMN obtenu indique qu'il n'y a aucune réaction entre ces deux composés (pas de formation du composé (IV)). Nous avons ensuite examiné la réaction équimolaire entre le composé hétéro-dimère (IV) et la benzophénone ; la RMN montre dans ce cas qu'il y a réaction totale entre ces deux composés et que le produit final obtenu est le composé (III). Enfin, par comparaison, nous avons effectué la réaction entre le 1,1-diphényléthanol et le TMA tel que $TMA/OH = 1$ et 2 (addition du TMA sur l'alcool). Contrairement aux expériences effectuées avec le TMA et la benzophénone, il n'y a pas de coloration jaune lors de l'ajout du TMA, seul un dégagement gazeux est observé (CH_4). Les spectres obtenus montrent que pour ces deux rapports, seul le dimère (III) est obtenu, et que le TMA en excès reste libre dans la solution. Ces diverses expériences sont résumées Schéma 10.

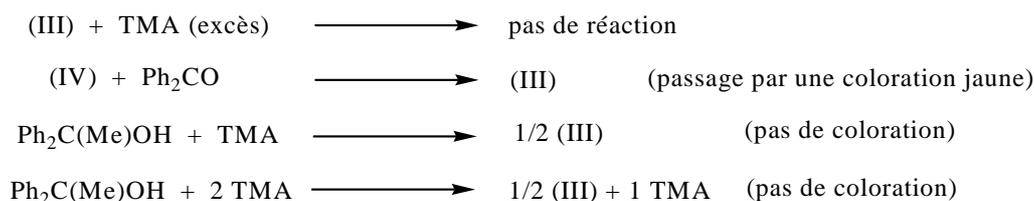
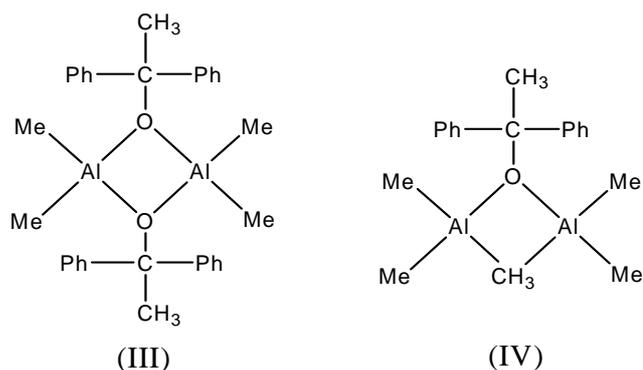


Schéma 10: Résultats des diverses réactions étudiées

L'ensemble de ces résultats laisse supposer que lors de la réaction entre le TMA et la benzophénone, il y a d'abord formation du composé hétéro-bimétallique (IV), puis, la benzophénone restante réagit avec ce dernier pour donner le composé (III) qui n'est plus réactif vis à vis des composés présents (notamment le TMA), ce qui implique que (III) ne peut redonner (IV). Dans ce cas là, il est possible de déduire les proportions de chaque composé en fonction de R'. L'équation proposée est présentée Schéma 11.

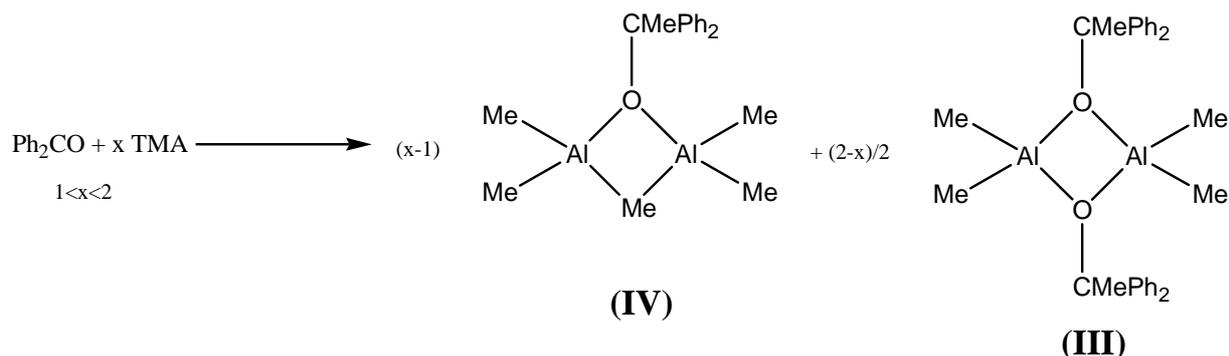


Schéma 11: Equation bilan proposée pour la réaction le TMA et la benzophénone

La comparaison entre les pourcentages expérimentaux et théoriques (obtenus à partir de l'équation précédente) de chaque composé en fonction de R' est présentée Tableau 5.

TMA/BZ (R')	% (III) expérimental	% (III) théorique	% (IV) expérimental	% (IV) théorique
1	100	100	0	0
1.24	61	61	39	39
1.33	51	50	49	50
1.45	40	37	60	63
1.58	31	27	69	73
1.79	11	12	89	88
2	0	0	100	100

Tableau 5: Comparaison des pourcentages expérimentaux et théoriques des dérivés (III) et (IV)

Les valeurs théoriques calculées selon cette hypothèse rejoignent les données expérimentales, le mécanisme proposé paraît donc valable.

Comme indiqué précédemment, la réaction entre le 1,1-diphényléthanol et le TMA (TMA/OH > 1) donne exclusivement le composé (III) et aucun changement de coloration n'est observé. Cela signifie que dans ce cas, le mécanisme réactionnel est totalement différent. Au regard des résultats, on peut envisager que la réaction entre le TMA et la benzophénone passe par un complexe intermédiaire et fait appel à un mécanisme à 6 centres dans lequel deux molécules de TMA (ou une seule si le TMA est sous forme dimère) viendraient se coordonner avec une molécule de benzophénone. Le passage par une coloration jaunâtre peut être expliqué par la formation de ce complexe intermédiaire. Un tel mécanisme est présenté Schéma 12 :

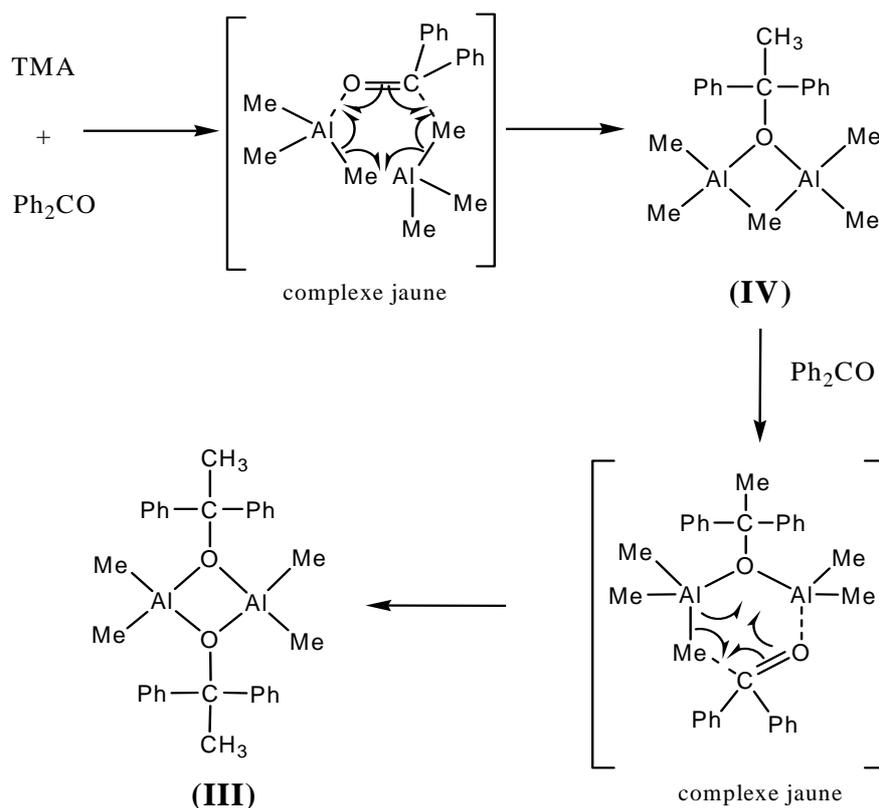


Schéma 12: Mécanisme de formation supposé de (III) issu de la réaction entre le TMA et la benzophénone (TMA/BZ= 1), à 25°C

Il a été précédemment montré que la réaction équimolaire entre le composé (IV) et la benzophénone était quantitative et engendrait la formation du composé (III). Cela signifie que le TMA « piégé » du composé (IV) a une réactivité semblable à celle du TMA « libre ».

La préparation des différents produits a été effectuée par addition du TMA sur la benzophénone dissoute dans du toluène qui est donc en excès au début de la réaction. A la vue des schémas réactionnels proposés, on peut s'interroger sur la légitimité de cet ordre d'addition. En effet, en ajoutant le TMA sur la benzophénone, on va d'abord former le composé hétéro-bimétallique (IV) ; si l'addition de TMA est trop lente, le composé (IV) peut réagir avec la benzophénone alors en excès pour former de manière irréversible le dimère (III). En effectuant l'addition de la benzophénone sur le TMA, la formation non désirée de dimère (III) pourrait être évitée car la benzophénone n'est jamais en excès par rapport au composé (IV). Ceci peut expliquer pourquoi parfois, la proportion de dimère (III) expérimentale était supérieure à la proportion attendue, l'addition du TMA étant probablement trop lente.

A.3. Influence de la température de réaction

De la même manière que pour l'acide benzoïque, la réaction de C-méthylation des cétones par le TMA sous l'effet de la température a déjà été brièvement décrite^[9]. Plus récemment, la synthèse de MAO par réaction de la benzophénone avec du TMA a été étudiée^[10]. Il est à noter que la synthèse s'effectue par addition d'un taux catalytique de MAO commercial ou d'eau au cours de leur synthèse^[2, 3, 10], comme présenté Schéma 13.

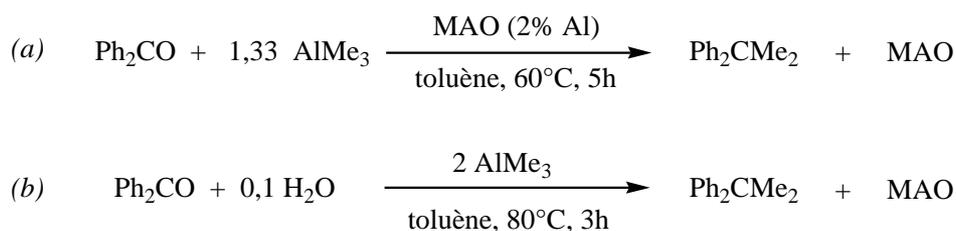


Schéma 13: Formation de MAO par réaction de la benzophénone avec le TMA en présence de MAO commercial (a) et d'eau (b)

Tout d'abord, la synthèse a été réalisée selon la procédure décrite sur le Schéma 13(a), l'ajout de MAO commercial s'effectuant après 2 heures de réaction à 60°C. Après 3 heures de réaction supplémentaires à 60°C, la réaction est stoppée et l'on obtient une solution limpide. L'analyse par RMN ¹H révèle que la benzophénone est quantitativement C-méthylée pour former le 2,2-diphénylpropane (Ph₂C(CH₃)₂ δ= 1,7 ppm). Un large signal révélateur de la formation de MAO est détecté (δ= -0,8 à 0,4 à ppm). La comparaison de son signal RMN ¹H (Figure 17) avec celui du MAO commercial (voir Figure 3 de l'étude bibliographique) montre l'absence de TMA « libre ».

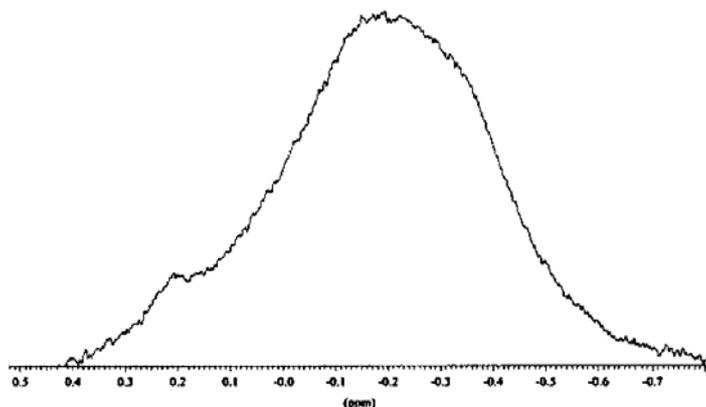


Figure 17: Spectre RMN ¹H du MAO obtenu pour R'=1,33 à 60°C pendant 5 heures ; un taux catalytique de MAOcom (2% Al) est ajouté après 2 heures à 60°C

Nous avons ensuite étudié la réaction benzophénone - TMA en faisant varier le rapport R' et la température de réaction, cela sans ajout de MAO commercial ou d'eau.

Nous avons répété cette dernière réaction sans ajout de MAOcom ($R'=1,33$; $T= 60^{\circ}\text{C}$; $t= 6$ heures). Le spectre RMN révèle la seule présence des composés (III) et (IV), dans des proportions sensiblement égales à celles trouvées pour une réaction à 20°C ($\approx 50/ 50$). Cette même solution laissée à 60°C pendant 48 heures ne subit aucune modification. De même, le remplacement du MAO par du TMA n'a aucun effet sur l'évolution du système. Cette expérience révèle donc que l'ajout d'un taux catalytique de MAO est nécessaire à la réaction de C-méthylation à 60°C et par conséquent à la formation de MAO soluble dans le toluène.

Plusieurs expériences ont été ensuite réalisées en augmentant la température de réaction (de 80°C à 130°C) et en faisant varier R' ($1,24 < R' < 11$). De telles conditions ont permis d'effectuer la réaction de C-méthylation sans ajout de catalyseur, la réaction apparaissant facilitée avec l'augmentation de R' . Ainsi, à 90°C , la réaction est totale en 27 heures pour $R'=11$ alors que pour $R'=1,24$, 40 heures au minimum sont nécessaires pour transformer en totalité la benzophénone en 2,2-diphénylpropane.

Malheureusement, ces MAO obtenus directement par réaction du TMA sur la benzophénone ne sont pas solubles dans le toluène contrairement à celui obtenu par addition de MAOcom ou d'eau comme catalyseurs. Ainsi, à la fin des réactions, les solutions obtenues sont hétérogènes et le MAO synthétisé a l'aspect d'un gel. Ces expériences indiquent que l'ajout de MAOcom en cours de réaction permet d'une part de baisser la valeur de la température nécessaire pour synthétiser le MAO (60°C au lieu de 80°C minimum) et d'autre part d'obtenir un MAO soluble, donc facilement utilisable.

A.4. Conclusion

Cette étude montre que les produits issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone sont très dépendants des paramètres expérimentaux que sont le rapport TMA/BZ et la température de réaction. Ainsi, dans des conditions dites douces (20°C) et pour des rapports supérieurs à un, deux principaux dérivés aluminiques sont formés : un homo-dimère (III) et un hétéro-bimétallique (IV). Le suivi par RMN de l'évolution de la réaction entre le TMA et la benzophénone permet de proposer un mécanisme réactionnel théorique en accord avec les résultats expérimentaux. Pour des températures supérieures à 80°C , la présence du produit de

C-méthylation (Ph_2CMe_2) et de MAO est détectée, ce dernier étant malheureusement insoluble dans le toluène donc difficilement manipulable.

Troisième Partie :

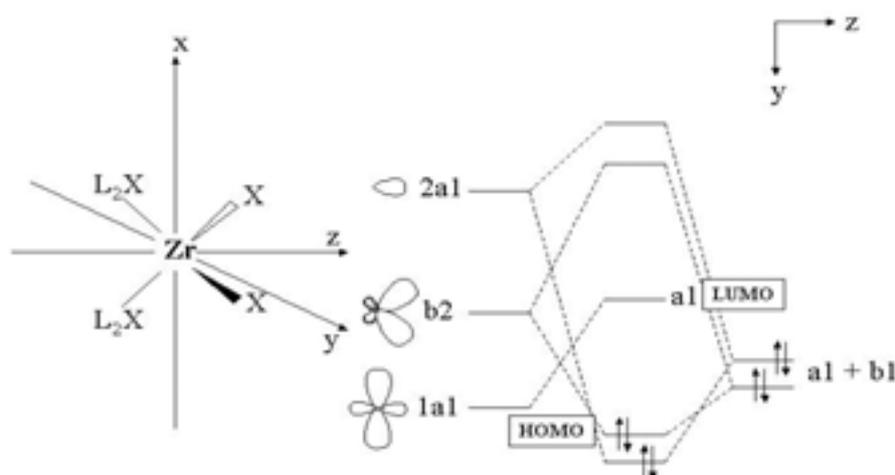
Étude de l'activation

de rac-Et(Ind)₂ZrCl₂

par spectroscopie UV-visible

Cette troisième partie concerne l'utilisation des systèmes aluminiques synthétisés dans la partie précédente en tant qu'activateur de dérivés de métaux de transition pour la polymérisation des oléfines. Le catalyseur étudié est le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, ce choix est fondé sur l'expérience acquise au laboratoire sur le comportement de ce composé en présence de MAO et sur sa capacité à polymériser nombre d'oléfines^[11-14].

L'activation du dérivé *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par ajout de dérivés aluminiques est suivie par spectroscopie UV-visible. Cette méthode spectroscopique a précédemment permis à Giannetti^[15] de montrer que la bande d'absorption du métallocène type Cp₂ZrX₂ peut se déplacer en fonction du rapport [MAOcom]/[Zr] employé, en accord avec la théorie des orbitales moléculaires. Le diagramme des orbitales moléculaires pour un composé type (L₂X)₂ZrX₂, construit à partir de la combinaison des orbitales de « (L₂X)₂Zr » et « X », est représenté comme suit :



La bande d'absorption du métallocène est attribuée à la transition électronique entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale vide de plus basse énergie (LUMO), l'énergie de l'orbitale HOMO étant modifiée par la nature des groupes X du métal. Si X est un groupe électro-attracteur (un halogène, par exemple), l'orbitale HOMO se trouve dans un état de plus haute énergie. Dans ce cas, le gap d'énergie entre la HOMO et la LUMO est diminué, ce qui se traduit par une augmentation de la longueur d'onde ($E = f(1/\lambda)$) du maximum d'absorption, c'est l'effet bathochrome. Inversement, si X est un groupe électro-donneur, l'orbitale HOMO se trouve dans un état d'énergie plus bas et la longueur d'onde

associée à la transition électronique diminue ; c'est l'effet hypsochrome. Le déplacement de la bande d'absorption du métallocène est donc une sonde indicatrice de l'environnement électronique du métal.

I. Etude de l'activation par le MAO commercial (hydrolytique)

L'étude par spectroscopie UV-visible de l'activation des métallocènes par le MAO commercial (MAOcom) est un thème de recherche développé au laboratoire depuis plusieurs années. Ainsi, l'étude par UV-visible de l'effet de l'ajout de MAOcom sur le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ a déjà donné lieu à plusieurs publications^[11-14]. Bien que ces résultats soient connus, il est primordial de les reproduire, en tant que systèmes de références, pour permettre une meilleure analyse et compréhension des effets observés avec nos propres systèmes aluminiques, utilisé comme activateurs.

Les spectres UV-visibles qui suivent sont obtenus par addition successive de quantité de MAOcom sur le métallocène en solution dans le toluène (voir partie expérimentale). Il est important de rappeler que le MAO commercial est synthétisé par hydrolyse partielle du TMA, dernier reste donc en quantité non négligeable dans les solutions de MAOcom.

Nous avons fait varier le rapport [MAOcom]/[Zr] en considérant le MAOcom comme un unique motif -Al(Me)O-. L'évolution du spectre UV-visible obtenu après chaque ajout de MAOcom est présentée Figure 18.

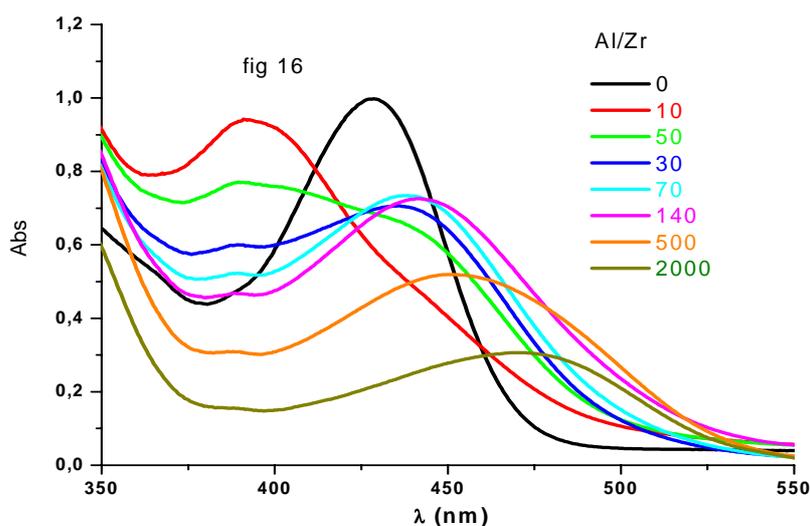


Figure 18: Evolution du spectre UV-visible de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ en présence de MAOcom dans le toluène tel que $0 < [Al]/[Zr] < 2000$

Avant introduction du MAOcom, la solution contenant le métallocène dichloré dans le toluène est de couleur jaune. Dès les premiers ajouts de MAOcom, le milieu réactionnel vire rapidement à l'orange.

La courbe indexée « $[Al]/[Zr] = 0$ » correspond au spectre du métallocène $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ seul dans le toluène ; son maximum d'absorbance est alors centré à $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$. Cette valeur de 428 nm pour ce même système a déjà été rapportée par Van Tol^[16]. L'intensité du maximum d'absorbance reste inchangée pendant plusieurs jours, indiquant que $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ est stable dans ces conditions.

L'évolution du maximum d'absorbance en fonction de l'ajout de MAOcom peut être décomposée en trois phases successives.

A. $[Al]/[Zr] < 10$

L'influence de l'addition d'une faible proportion de MAOcom ($[Al]/[Zr] < 10$) sur le spectre UV-visible du métallocène dichloré est présentée Figure 19.

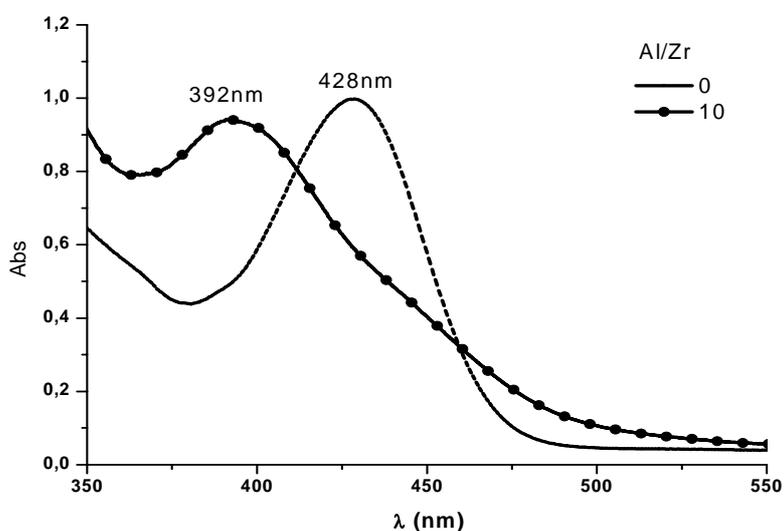


Figure 19: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de MAOcom dans le toluène tel que $[Al]/[Zr] < 10$

Cet ajout induit un déplacement hypsochrome du maximum d'absorbance du zirconocène de 428 nm à 392 nm. Ce déplacement est significatif de la disparition du métallocène dichloré ($rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) et de la formation de l'espèce mono-alkylée $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrMeCl}$ ^[16]. En effet, le maximum d'absorbance de l'espèce diméthylée synthétisée par réaction du MeLi

avec le *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ présente un λ_{\max} à 367 nm^[12], cela conforte dans l'idée que l'espèce à 392 nm est mono-méthylée (de longueur d'onde intermédiaire à celle de l'espèce dichlorée et diméthylée). Comme expliqué précédemment, ce déplacement hypsochrome est significatif d'une augmentation de la densité électronique du métal.

Dans l'objectif de déterminer la nature de l'agent alkylant (MAO et/ou TMA), nous avons examiné l'effet de l'addition de TMA sur le métallocène dichloré. Pour un faible rapport [TMA]/[Zr] (≈ 10), un déplacement hypsochrome identique à celui observé en présence de MAOcom est observé. Par contre, contrairement au MAOcom, le spectre obtenu pour des rapports TMA/Zr supérieurs ([TMA]/[Zr]= 1000) n'est plus modifié. Cette expérience révèle donc que le TMA « libre » présent dans le MAOcom est susceptible de contribuer au processus de mono-méthylation du zirconocène dichloré.

B. $10 < [Al]/[Zr] < 140$

Le spectre UV-visible obtenu pour $10 < [Al]/[Zr] < 140$ est présenté Figure 20.

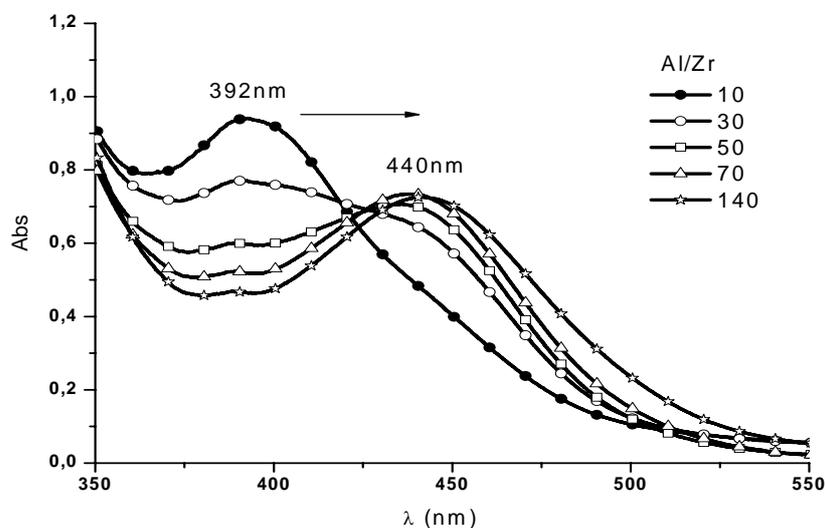


Figure 20: Spectre UV-visible du *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ en présence de MAOcom dans le toluène tel que $10 < [Al]/[Zr] < 140$

L'addition d'un taux supérieur de MAOcom s'accompagne d'un second déplacement, à caractère bathochrome, de $\lambda_{\max} = 392$ nm à $\lambda_{\max} = 440$ nm. Cette modification du maximum d'absorbance est accompagnée de l'apparition d'un point isosbestique situé à environ 425 nm, indiquant la transformation progressive de l'espèce mono-méthylée. Pour un rapport

$[Al]/[Zr]= 140$, le maximum d'absorbance situé à 392 nm disparaît, attestant ainsi de la totale conversion du dérivé *rac*-Et(Ind)₂ZrClMe. Ce déplacement bathochrome est l'indicateur d'un déficit électronique du métal. Le processus d'abstraction d'un ligand X (Cl ou CH₃), conduisant à la cationisation du métallocène peut être légitimement envisagé. Cependant, comme nous le verrons par la suite, pour un rapport $[Al]/[Zr]= 150$, l'activité catalytique pour la polymérisation des oléfines est nulle ou très faible, ce qui signifie que l'espèce formée dans ces conditions n'est pas «catalytiquement active». Ce phénomène peut être expliqué par l'établissement d'interactions fortes entre la lacune électronique du cation zirconocénium formé et un composé nucléophile présent dans le milieu.

Les dernières études menées dans notre laboratoire ont mis en avant le rôle inhibiteur des atomes de chlore portés initialement par le zirconocène^[12, 13]. En effet, l'ajout de MAOcom sur le zirconocène diméthylé *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂, tel que $[Al]/[Zr]= 150$, provoque un déplacement bathochrome du maximum d'absorbance de 367 nm à 440 nm (voir Figure 21).

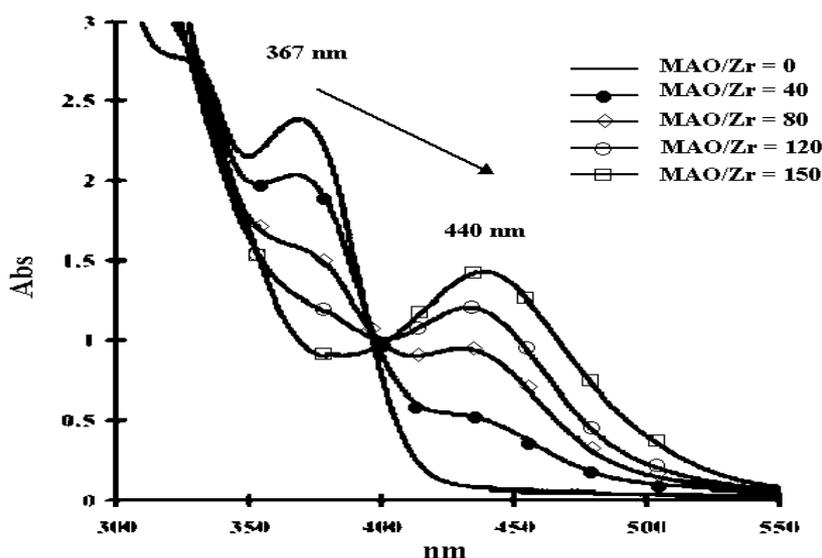


Figure 21: Spectre UV-visible de *rac*-Et(Ind)₂ZrMe₂ en présence de MAOcom dans le toluène tel que $0 < [Al]/[Zr] < 150$

Alors que pour un rapport $[Al]/[Zr]= 150$, l'espèce cationique obtenue à partir du métallocène dichloré ne présente pas d'activité catalytique, celle provenant du métallocène diméthylé se révèle très active en polymérisation. Pour ces raisons, il est proposé que l'espèce découlant de l'addition de MAOcom sur le catalyseur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et dont le maximum d'absorbance est situé à 440 nm présente une interaction avec un atome de chlore arraché lors de l'étape de cationisation voire de monométhylation. Une telle structure est présentée Schéma 14.

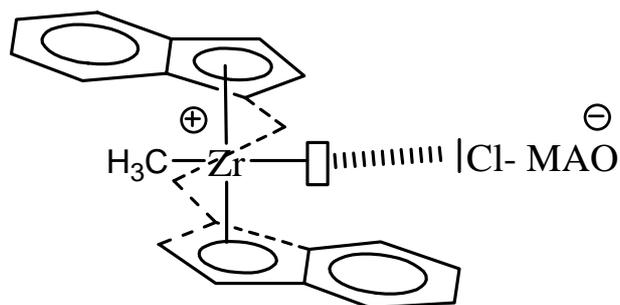


Schéma 14: Structure envisagée pour l'espèce issue de la réaction entre $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ et le MAOcom pour $[\text{Al}]/[\text{Zr}] \approx 150$, $\lambda_{\text{max}}=440 \text{ nm}$

Ce résultat est en accord avec l'étude menée par Rytter^[17]. L'auteur suggère une structure du MAO pour laquelle existent des groupes méthyle pontants ($\text{Me}_{\text{pontant}}/\text{Me}_{\text{total}} \approx 0,2$) participant à l'étape de méthylation par échange d'un méthyle par un atome de chlore. Le MAO présenterait alors une arête contenant un atome de chlore, pouvant facilement interagir avec la lacune électronique créée après arrachement du second groupe chlore.

C. $[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 140$

La poursuite de l'addition d'incrément de MAO sur l'espèce à 440 nm ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 140$) provoque un nouveau déplacement bathochrome progressif du maximum d'absorbance jusqu'à 470 nm (voir Figure 22).

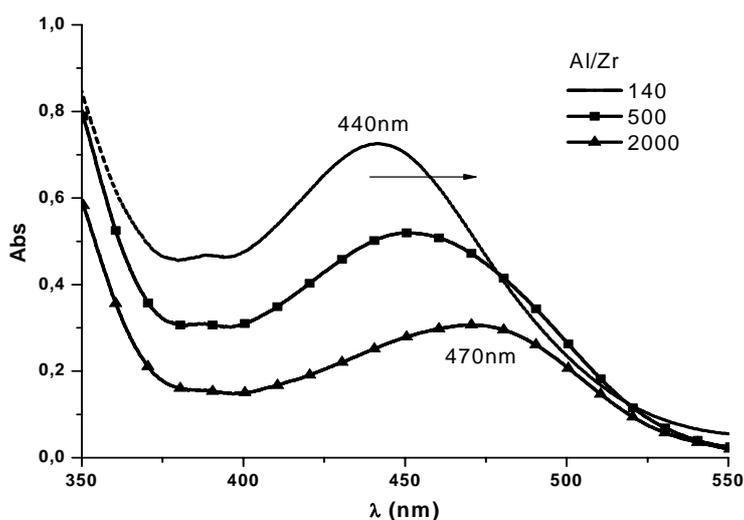


Figure 22: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ en présence de MAOcom dans le toluène tel que $140 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 2000$

Cette nouvelle évolution en présence d'un très large excès de MAOcom peut être expliquée par une baisse de la densité électronique du métal encore plus importante que celle observée pour l'espèce à 440 nm. Celle-ci peut provenir de la suppression de l'interaction entre l'atome de zirconium et l'atome de chlore ou de son affaiblissement ; ceci est en accord avec la forte activité catalytique observée pour cette nouvelle espèce. Notons qu'ensuite, aucune modification du spectre n'est observée pour des rapports $[Al]/[Zr] > 2000$.

Afin de tenter d'identifier la structure de l'espèce à 470 nm, l'entité caractérisée par $\lambda_{max} = 440$ nm est préalablement formée par réaction du métallocène dichloré avec le MAOcom ($[Al]/[Zr] = 150$). Puis, l'effet d'ajouts successifs de TMA (jusqu'à $[TMA]/[Zr] = 1500$) sur cette espèce est examiné par spectroscopie UV-visible (Figure 23). On constate que l'addition de TMA provoque alors un déplacement bathochrome progressif de $\lambda_{max} = 440$ nm à $\lambda_{max} = 470$ nm. Cette modification du spectre est similaire à celle observée lors de l'ajout de MAOcom pour des rapports $[Al]/[Zr]$ supérieurs à 150.

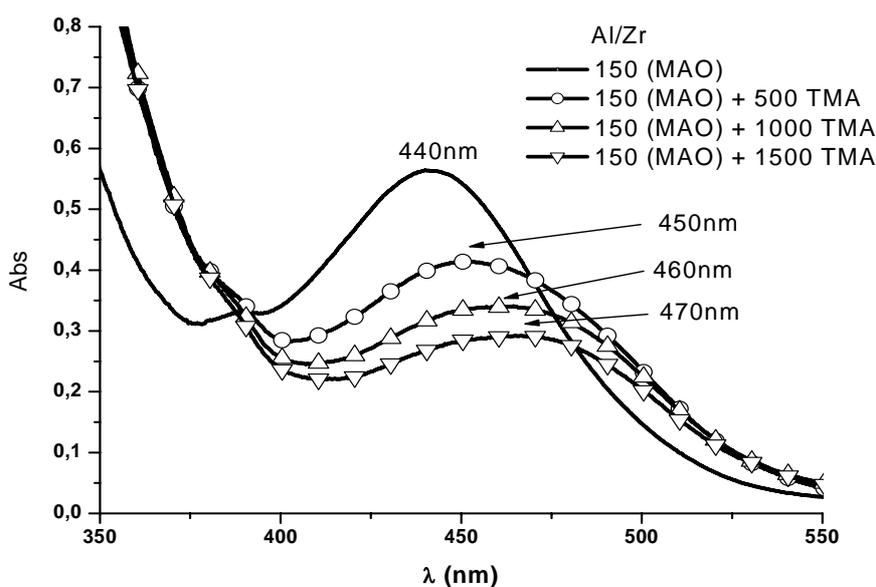


Figure 23: Effet de l'ajout de TMA sur l'espèce obtenue par réaction de $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ et de MAOcom tel que $[Al]/[Zr] = 150$

Une seconde étude a été menée en utilisant un MAO dépourvu de TMA libre (noté MAO*) obtenu par évaporation de ce dernier sous vide poussé à 80°C. Des ajouts successifs de MAO* sur le métallocène $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ montrent tout d'abord que l'évolution du spectre UV-visible pour $0 < [MAO^*]/[Zr] < 150$ est identique à celui obtenu avec le MAOcom. Ainsi, une première étape de mono-méthylation est observée ($\lambda_{max} = 392$ nm), suivie de la création de l'espèce métallocénium ($\lambda_{max} = 440$ nm). Cependant, pour des rapports supérieurs

($[MAO^*]/[Zr] > 1500$), aucun nouveau déplacement du maximum d'absorbance (notamment de 440 à 470 nm) n'est observé. Par contre, tout comme la première expérience, l'ajout de TMA ($[TMA]/[Zr] < 1000$) provoque un déplacement bathochrome et la transformation de l'espèce à $\lambda_{max} = 440$ nm en celle absorbant à $\lambda_{max} = 470$ nm.

Ces deux résultats arguent de la participation effective du TMA dans la création de l'espèce absorbant à 470 nm. Il est proposé que le TMA a la capacité de « s'intercaler » entre le métal et le MAO. Cela a pour effet de réduire l'interaction néfaste entre le zirconium et l'atome de chlore porté par le MAO. La structure suggérée pour l'espèce à 470 nm est présentée Schéma 15.

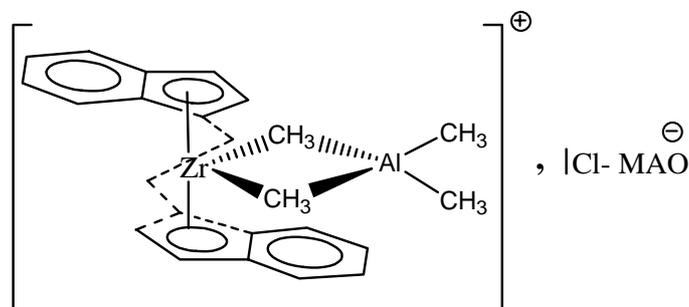


Schéma 15: Structure proposée pour l'espèce absorbant à 470 nm issue de la réaction entre *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂* et le MAO tel que $[MAO]/[Zr] \approx 2000$

Notons que ces résultats sont tout à fait en accord avec les données de la littérature^[18] et avec le fait qu'il faille un très large excès de MAOcom pour générer une espèce métallocène active à partir d'un métallocène dichoré.

Dans une telle configuration, l'oléfine ne peut en principe pas venir se coordiner ; or l'activité catalytique observée en présence de cette espèce est importante. On peut donc supposer que la structure décrite est une espèce dormante, en équilibre avec la véritable espèce active capable d'accepter la coordination de l'oléfine (voir Schéma 16).

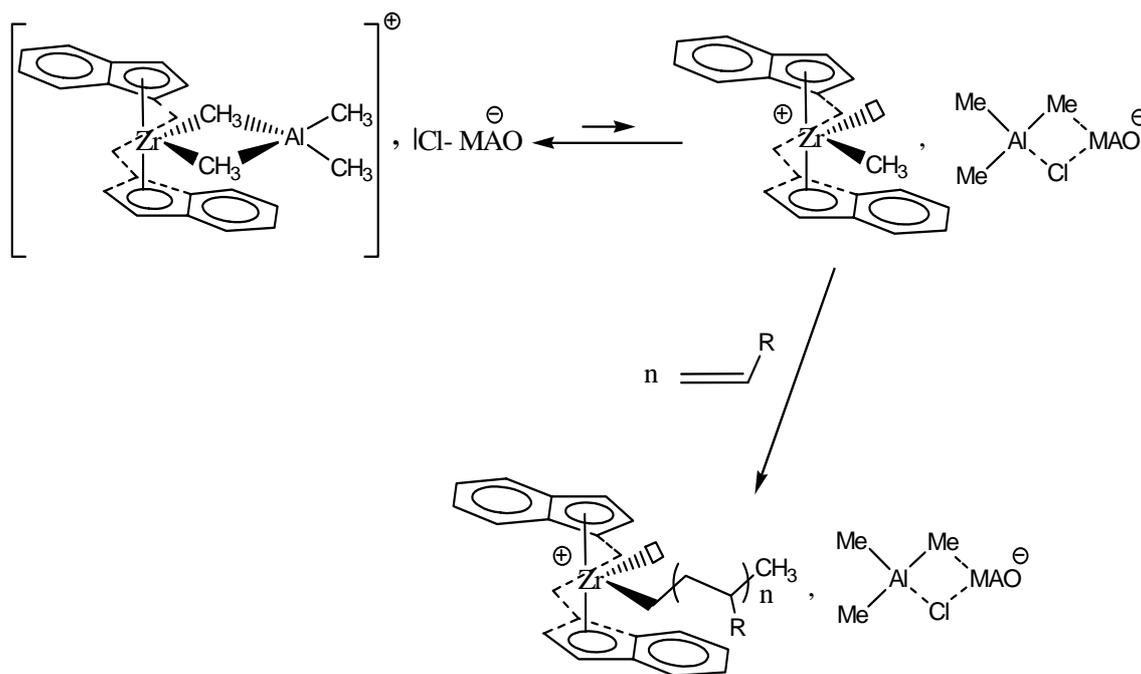


Schéma 16: Equilibre supposé entre les espèces actives et les espèces dormantes

II. Etude de l'activation par les dérivés issus de la réaction entre le TMA et l'acide benzoïque

A. Activation par les solutions de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(\text{R})}$

Des études par spectroscopie UV-visible concernant les processus élémentaires de transformation des métallocènes dichlorés sont effectuées en utilisant les mélanges obtenus par réaction de l'acide benzoïque avec le TMA à 20°C (rapport TMA/AB de 1,5 à 4) et pour différents rapports $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$; $[\text{Al}]$ représentant la totalité de l'aluminium ajouté (pas seulement les structures MAO).

A.1. Activation par les solutions $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$

Le spectre d'absorption UV-visible en fonction de l'ajout de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$ est présenté Figure 24.

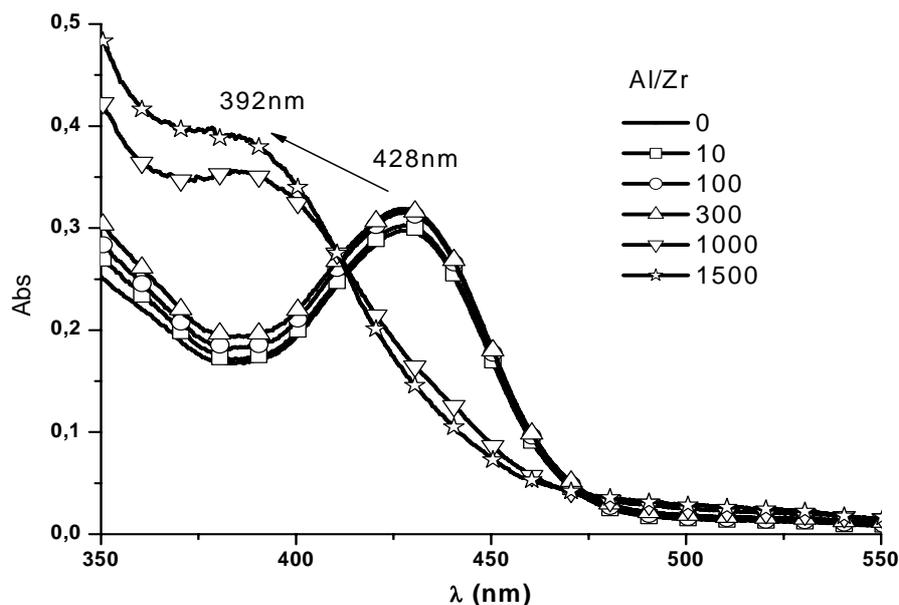


Figure 24: Spectre UV-visible de $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$ dans le toluène tel que $0 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 1500$

L'addition de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$ jusqu'à $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 300$ n'a aucune influence sur la position du maximum d'absorbance. Ce n'est que pour des rapports supérieurs à 1000 que la bande d'absorbance du métallocène dichloré ($\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$) décroît au profit de celle caractéristique de l'espèce mono-méthylée ($\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$). L'ajout de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$ pour des rapports $[\text{Al}]/[\text{Zr}] < 1500$ n'engendre donc que le processus de mono-méthylation (à partir de $[\text{Al}]/[\text{Zr}] > 300$). Pour de tels rapports, aucune formation d'espèce cationique, susceptible d'amener une activité catalytique, n'est observée.

A.2. Activation par le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$

Les spectres obtenus après les incréments de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$ sont présentés Figure 25.

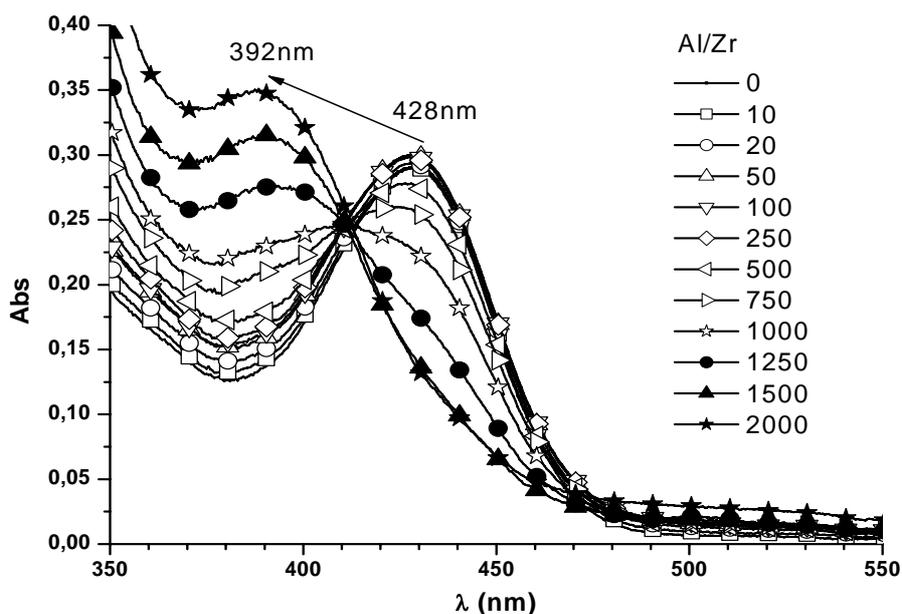


Figure 25: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$ dans le toluène tel que $0 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 2000$

Comme précédemment, l'ajout de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$ jusqu'à un rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}] \approx 250$ n'a aucun effet sur le spectre UV-visible obtenu. Pour des rapports supérieurs, le métallocène dichloré est petit à petit transformé en espèce mono-méthylée ($\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$) ; pour un rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1500$, le processus de mono-méthylation est total. Encore une fois, la présence d'espèce cationique correspondant à un déplacement bathochrome de l'espèce mono-méthylée n'est pas détectée.

A.3. Activation par le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$

Contrairement aux résultats obtenus avec les solutions de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(1,5)}$ et $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$, le spectre obtenu avec le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ présente deux déplacements successifs. Premièrement, dès le premier ajout de solution ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 50$), on observe la transformation progressive de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrMeCl}$. Ce processus de monométhylation semble achevé pour un rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 250$ (voir Figure 26).

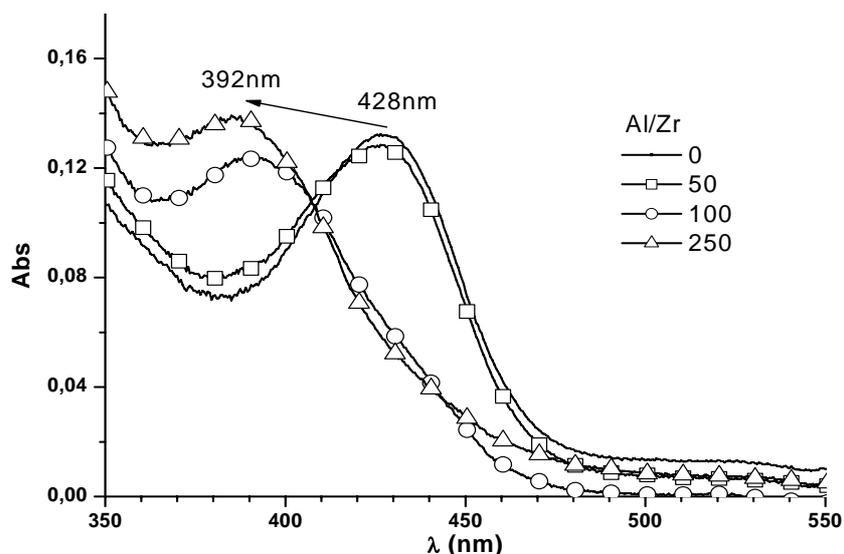


Figure 26: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ dans le toluène tel que $0 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 250$

Des incréments supplémentaires de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ ($250 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 2500$) provoquent la transformation progressive de l'espèce $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrMeCl}$ en une nouvelle espèce dont le maximum d'absorbance est situé à $\lambda_{\text{max}} = 435 \text{ nm}$ (Figure 27). Par comparaison avec les résultats obtenus avec le MAO_{com} ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] \approx 150$, $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$), on peut légitimement penser que cette espèce est de type cationique, bien que positionnée à une longueur d'onde plus basse. En se basant sur la théorie des orbitales moléculaires, l'espèce à 435 nm présenterait une électro-déficiéce moins importante que celle située à 440 nm.

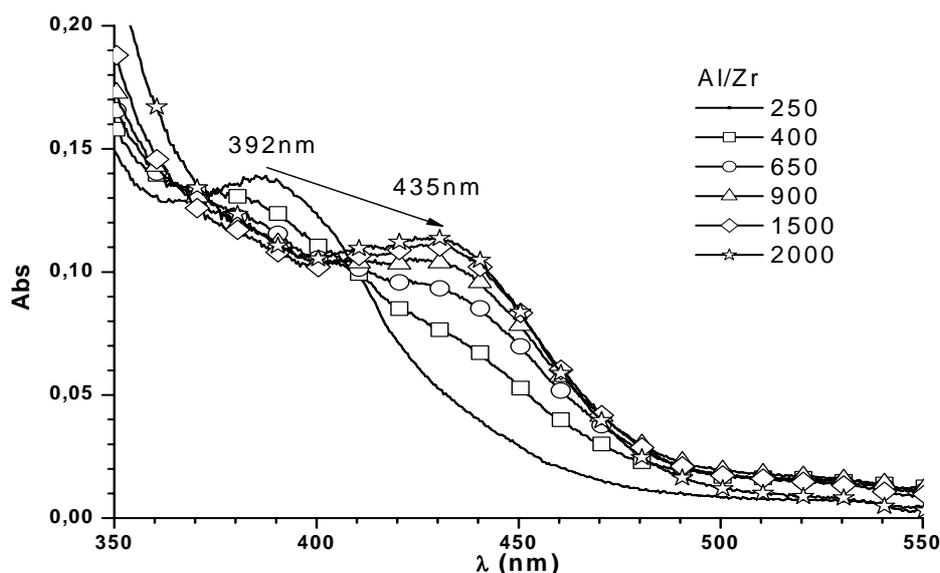


Figure 27: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ dans le toluène tel que $250 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 2500$

A.4. Activation par le MAO_{20°C(3)}

L'ajout de MAO_{20°C(3)} sur le zirconocène conduit également à deux déplacements successifs du maximum d'absorbance. Pour un rapport $[Al]/[Zr]=10$, le métallocène dichloré est totalement transformé en l'espèce mono-méthylée ($\lambda_{max}=392$ nm). Pour des rapports $[Al]/[Zr]$ supérieurs ($10 < [Al]/[Zr] < 600$), cette dernière est peu à peu transformée en une espèce dont le maximum d'absorbance est à nouveau centré à $\lambda_{max}=435$ nm. Comme expliqué précédemment, cette entité électrodéficiente peut potentiellement être active en polymérisation des oléfines. La totale formation de cette espèce est obtenue pour un rapport $[Al]/[Zr]=600$. L'addition de nouveaux incréments MAO_{20°C(3)} à des rapports supérieurs à 600 ne provoque aucun changement du spectre UV-visible.

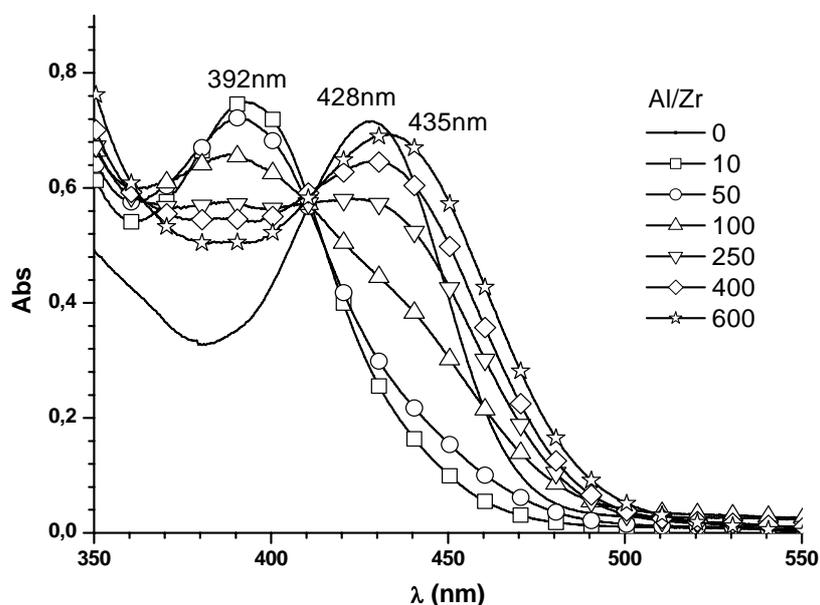


Figure 28: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de MAO_{20°C(3)} dans le toluène tel que $0 < [Al]/[Zr] < 600$

A.5. Activation par le MAO_{20°C(4)}

Pour mémoire, le MAO_{20°C(4)} présente une composition proche de celle du MAO_{20°C(3)} avec du TMA libre ($\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2 + \ll \text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2 \gg + \text{AlMe}_3$). Les effets de l'addition de MAO_{20°C(4)} sur le métallocène $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ sont les mêmes que ceux observés avec le MAO_{20°C(3)}, à la différence principale que les rapports $[Al]/[Zr]$ requis pour l'achèvement de mono-méthylation et de cationisation sont plus élevés. Ainsi, un rapport $[Al]/[Zr]=100$ est

requis pour mono-méthylé totalement le métallocène (Figure 29 (a)), tandis qu'un rapport $[Al]/[Zr]= 2500$ est nécessaire pour former totalement l'espèce supposée « cationique » (Figure 29 b)).

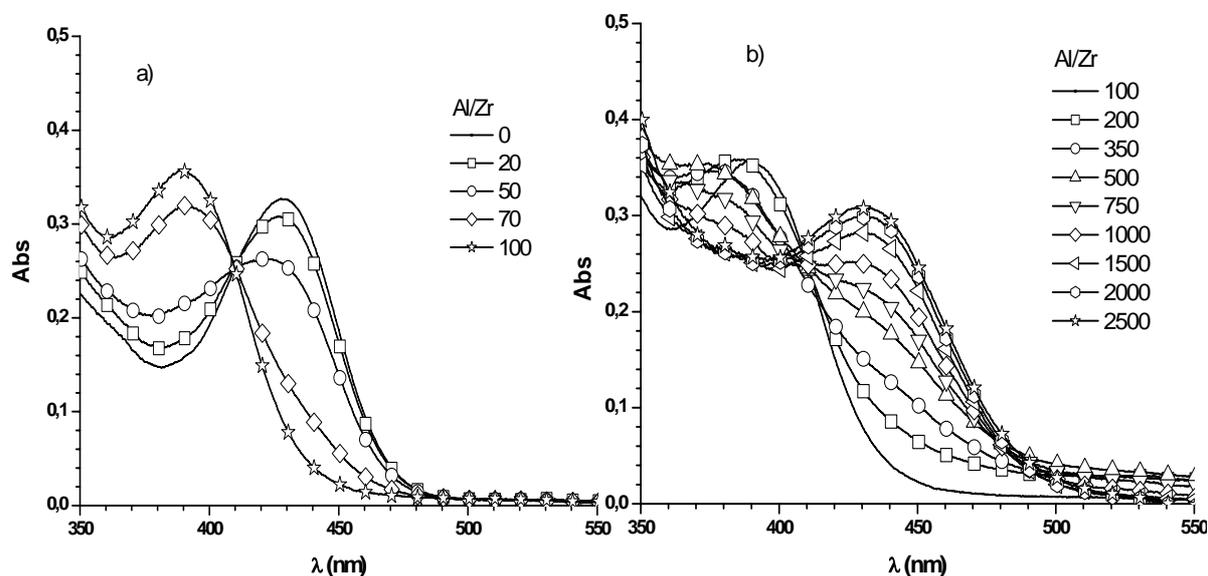


Figure 29: Spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(4)}$ dans le toluène tel que $[Al]/[Zr] < 100$ (a) ; $100 < [Al]/[Zr] < 2500$ (b)

Ces différentes expériences montrent tout d'abord que l'ajout de solutions obtenues par réaction de l'acide benzoïque avec le TMA dans des conditions douces induit des changements du spectre UV-visible du métallocène $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$. Les différentes positions du maximum d'absorbance sont très similaires à celles observées lors de l'ajout de MAOcom sur ce même métallocène indiquant la formation du métallocène mono-méthylé $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrClMe}$ ainsi que d'une espèce métallique électro-déficitaire. On peut en déduire que la solution générée à partir du mélange $\text{AlMe}_3/\text{acide benzoïque}$ ($R > 2,5$) apparaît apte à « mimer » l'action du MAO dans les processus de mono-méthylation et de cationisation du métallocène. D'autre part, cette étude révèle que le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$ est le mélange le plus efficace, le processus de cationisation étant achevé pour un rapport $[Al]/[Zr]$ de seulement 600. Ce résultat est *a priori* logique puisque il s'agit du mélange dans lequel le pourcentage d'atomes d'aluminium appartenant à la structure MAO ($\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$) est le plus important (66% de l'aluminium total). Une comparaison entre les processus élémentaires d'activation du métallocène observés par spectroscopie UV-visible ainsi que les compositions établies pour chaque système est présentée Tableau 6.

Solutions	Composition (%)	Processus de Mono-méthylation	Processus de Cationisation
MAO _{com}	MAO + TMA (≈ 10%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 10	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 140 (inactif) [Al]/[Zr] ≈ 2000 (actif)
MAO _{20°C(1,5)}	PhCOOAlMe ₂ (52%) PhCMe ₂ OAlMe ₂ (24%) Me ₂ AlOAlMe ₂ (24%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 1500	NON
MAO _{20°C(2)}	PhCOOAlMe ₂ (30%) PhCMe ₂ OAlMe ₂ (35%) Me ₂ AlOAlMe ₂ (35%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 1500	NON
MAO _{20°C(2,5)}	PhCOOAlMe ₂ (14%) PhCMe ₂ OAlMe ₂ (43%) Me ₂ AlOAlMe ₂ (43%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 250	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 2500
MAO _{20°C(3)}	PhCMe ₂ OAlMe ₂ (50%) Me ₂ AlOAlMe ₂ (50%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 10	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 600
MAO _{20°C(4)}	PhCMe ₂ OAlMe ₂ (33%) Me ₂ AlOAlMe ₂ (33%) AlMe ₃ (33%)	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 100	OUI, total pour [Al]/[Zr] ≈ 2500

Tableau 6: Comparaison des capacités alkylantes et cationisantes des MAO_{20°C(R)} en présence du métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂

A.6. Influence des différents composés des MAO_{20°C(R)}

Comme le montre le Tableau 6, les MAO_{20°C(R)} sont des mélanges de plusieurs constituants de type alcoxyde d'aluminium. Nous avons voulu déterminer l'action de chacun de ces dérivés sur le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ afin d'identifier le ou les responsables des changements observés en spectroscopie UV-visible.

A.6.i. Réaction du composé $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ avec le métallocène

L'étude par spectroscopie UV-visible désigne le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$ comme étant le mélange le plus actif et donc le plus intéressant à étudier. Pour mémoire, il est composé d'un mélange équimolaire de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et de « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ ». Afin d'étudier l'effet de l'alcoxy-aluminique $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ seul, nous l'avons synthétisé séparément à partir du 2-phényl-2-propanol (voir partie expérimentale). $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ est ensuite additionné par incréments sur le zirconocène $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ et la réaction est suivie par spectroscopie UV-visible. L'absence de modification du spectre permet d'affirmer que $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ n'est pas capable de provoquer la mono-méthylation du métallocène. La capacité de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ à cationiser le métallocène mono-méthylé a aussi été étudiée. Pour ce faire, le dérivé $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrMeCl}$ est préalablement formé par réaction du métallocène dichloré avec 20 équivalents de TMA^[14] puis $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ est additionné. Encore une fois, aucun changement du spectre UV-visible n'est observé ($\lambda_{\text{max}} = 392 \text{ nm}$). Il n'y a donc pas réaction entre le métallocène dichloré ou mono-méthylé et $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$.

A.6.ii. Réaction du composé PhCOOAlMe_2 avec le métallocène

Une étude similaire a été effectuée avec le composé carboxylate de diméthylaluminium PhCOOAlMe_2 . A l'instar du composé précédent, PhCOOAlMe_2 est inactif vis à vis de $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ et de $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrClMe}$.

On peut donc déduire de cette étude que « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » est le seul composé actif du mélange. Il joue un rôle double d'agent alkylant et cationisant vis à vis du métallocène $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$.

A.6.iii. Rôle négatif des composés $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et PhCOOAlMe_2

Dans la série d'études par spectroscopie UV-visible réalisées précédemment, le rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ tient compte de la quantité d'aluminium total additionné sur le métallocène. Sachant à présent que « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » est le véritable activateur, une correction de ce rapport peut

être effectuée permettant de mettre en avant le rôle négatif des composés aluminiques (autres que la structure MAO) présents dans les mélanges MAO_{20°C(R)}. A titre d'exemple, le MAO_{20°C(3)} est constitué d'un équivalent de PhCMe₂OAlMe₂ et de « Me₂AlOAlMe₂ », donc seulement 66% de l'aluminium total appartient à la structure MAO. En multipliant par 0,66 les rapports [Al]/[Zr] de l'étude UV-visible de l'activation de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par le MAO_{20°C(3)}, on peut évaluer l'effet de l'aluminium véritablement « efficace » appartenant à la structure MAO du mélange, noté Al_{MAO}. Le Tableau 7 récapitule la composition des MAO_{20°C(R)} et indique le facteur correctif à employer selon la valeur de R.

MAO _{20°C(R)}	PhCOOAlMe ₂	PhCMe ₂ OAlMe ₂	Me ₂ AlOAlMe ₂	AlMe ₃	Facteur correctif à appliquer
MAO _{20°C(1,5)}	0,63	0,29	0,29	0	0,38
MAO _{20°C(2)}	0,44	0,52	0,52	0	0,52
MAO _{20°C(2,5)}	0,25	0,75	0,75	0	0,6
MAO _{20°C(3)}	0	1	1	0	0,66
MAO _{20°C(4)}	0	1	1	1	0,5

Tableau 7: Composition des différents MAO_{20°C(R)} et facteur correctif à appliquer sur les spectres UV-visibles

Sur chaque spectre corrigé présenté sur la page suivante, sont indiqués les rapports pour lesquels les processus de mono-méthylation et de cationisation sont complets (Figure 30).

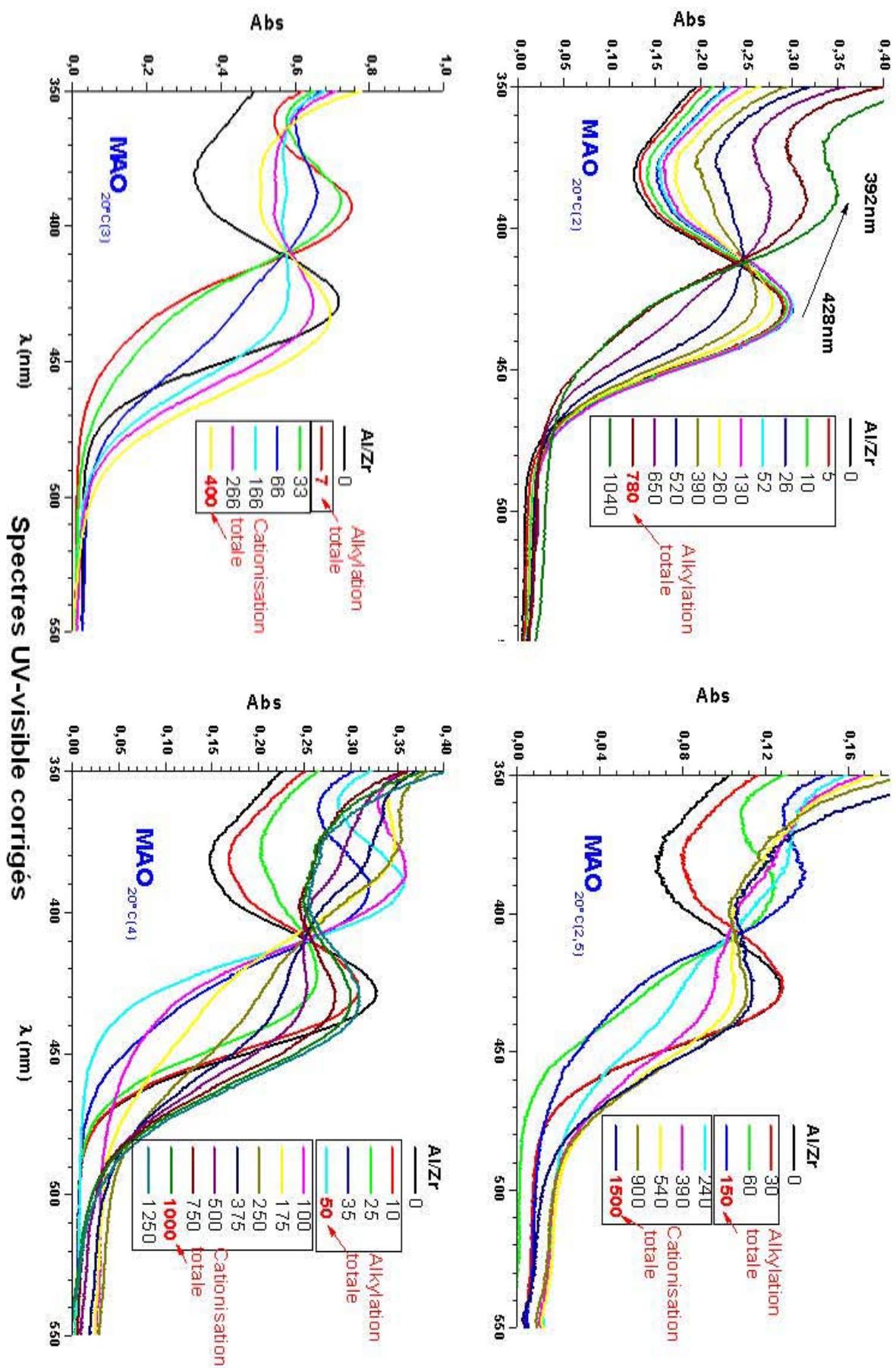


Figure 30: Représentation des spectres UV-visible obtenus après correction du rapport [Al]/[Zr]

Le dérivé « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » étant le seul responsable des processus d'alkylation et de méthylation (exception faite pour le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(4)}$ où le TMA peut jouer le rôle d'agent alkylant), une grande similitude entre les spectres UV-visible corrigés était attendue. Pourtant, on constate que plus le rapport TMA/AB est élevé ($R= 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3$), plus le rapport $[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Zr}]$ nécessaire pour achever les processus de mono-méthylation puis la cationisation du zirconocène est petit. Ainsi, un rapport $[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Zr}] = 780, 150$ et 7 est nécessaire pour une totale mono-méthylation du métallocène en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2)}$, $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ et $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$ respectivement. De la même façon, le processus de cationisation n'est achevé que pour un rapport $[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Zr}] = 1500$ en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(2,5)}$ alors qu'un rapport $[\text{Al}_{\text{MAO}}]/[\text{Zr}] = 400$ est suffisant en présence de $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$.

On peut attribuer cet effet de « retardement » de l'activation à la présence des composés PhCOOAlMe_2 et $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$. En effet, plus le rapport TMA/AB est faible, plus la proportion de ces composés dans les $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(R)}$ est grande. Pour expliquer ce phénomène, on peut proposer que la création d'interactions Al-O avec les dérivés alcoxy ou carboxy aluminiques entraîne une baisse de l'acidité de Lewis du MAO accompagnée d'une gêne stérique (voir Schéma 17 (a)). Une affinité électronique entre l'atome d'aluminium d'un de ces dérivés et les ligands X (X= Cl ou Me) portés par le métallocène peut également empêcher l'approche du MAO et limiter son action d'agent alkylant et ionisant (Schéma 17 (b)).

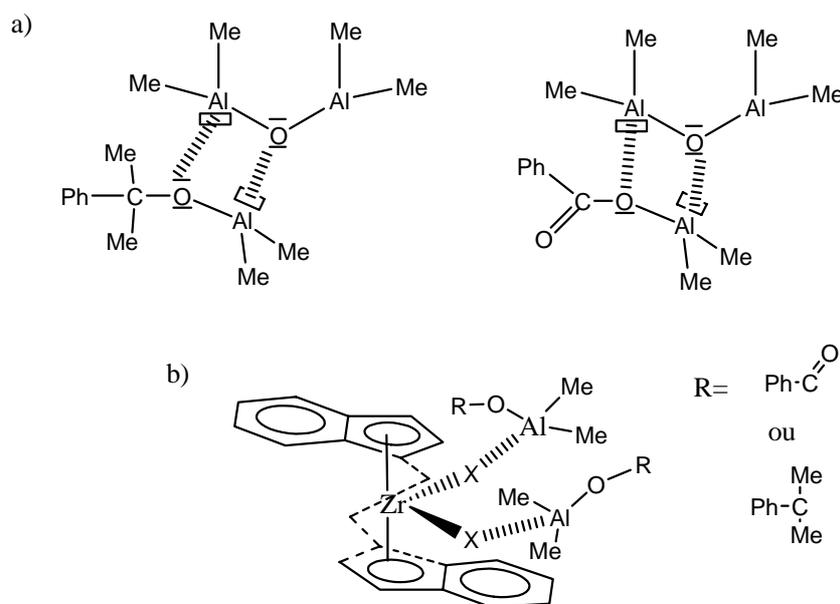


Schéma 17: Interactions permettant d'expliquer le rôle négatif des composés PhCOOAlMe_2 et $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$

A.6.iv. Rôle négatif du TMA

Au regard des spectres UV-visible corrigés obtenus en présence de MAO_{20°C(3)} et MAO_{20°C(4)}, le TMA apparaît clairement comme un composé nocif aux processus de mono-méthylation et de cationisation. Un rapport $[Al_{MAO}]/[Zr] = 1000$ est nécessaire pour une complète ionisation du métallocène avec le MAO_{20°C(4)}, alors qu'un rapport $[Al_{MAO}]/[Zr] = 400$ est suffisant avec le MAO_{20°C(3)}. De même, alors qu'un rapport $[Al_{MAO}]/[Zr] = 7$ est suffisant pour totalement mono-métyler le catalyseur avec le MAO_{20°C(3)}, un rapport $[Al_{MAO}]/[Zr] = 50$ est nécessaire avec le MAO_{20°C(4)}. Ce dernier résultat est d'autant plus surprenant qu'il a été montré que le TMA seul est capable de mono-métyler totalement le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ pour un très faible rapport $[TMA]/[Zr]$. Ces observations laissent à penser à une « désactivation » réciproque du TMA et de « Me₂AlOAlMe₂ » lorsqu'ils sont simultanément présents par formation de complexes mixtes ; l'interaction entre le TMA et la structure MAO affaiblirait l'acidité de Lewis de chacun des composés (voir Schéma 18).

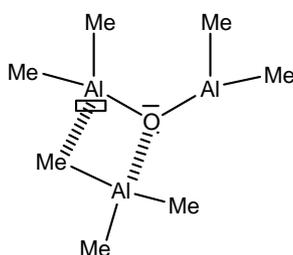


Schéma 18: Interaction possible entre le TMA et Me₂AlOAlMe₂ dans le MAO_{20°C(4)}

Nous avons vu précédemment que le TMA participe à la formation de l'espèce réellement active ($[MAO_{com}]/[Zr] > 2000$; $\lambda_{max} = 470$ nm) formée par action du MAO hydrolytique sur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂. L'effet du TMA sur le métallocène activé par le MAO_{20°C(3)} a donc été étudié. Pour ce faire, des incréments de TMA ($100 < [TMA]/[Zr] < 1500$) ont été additionnés sur le métallocène précédemment activé par le MAO_{20°C(3)} ($[Al]/[Zr] = 600$). Aucune modification du spectre UV-visible relevé après chaque ajout n'est observée. Ce résultat montre que l'ajout de TMA sur l'espèce absorbant à 435nm formée par action du MAO_{20°C(3)} ne permet pas de créer une nouvelle espèce active, comme c'est le cas lors de l'activation par le MAO_{com}.

A.7. Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie UV-visible permet de mettre en évidence que « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » contenu dans les $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(\text{R})}$ ($1 < \text{R} \leq 3$) est l'unique composé responsable de la mono-méthylation et de la cationisation du métallocène $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$. De plus, il apparaît clairement que les dérivés PhCOOAlMe_2 , $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et le TMA libre (pour $\text{R} > 3$) ont une action néfaste sur les processus de méthylation et de cationisation provoqués par « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ ». Le $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$ apparaît donc comme le système le plus intéressant puisqu'il ne contient pas de TMA résiduel et que la proportion en structure « $\text{Me}_2\text{AlOAlMe}_2$ » est la plus élevée de tous les $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(\text{R})}$.

B. Activation par le $\text{MAO}_{60^\circ\text{C}(3)}$

Les spectres UV-visible obtenus après additions successives de solution $\text{MAO}_{60^\circ\text{C}(3)}$ sont présentés Figures 31(a) et 31(b).

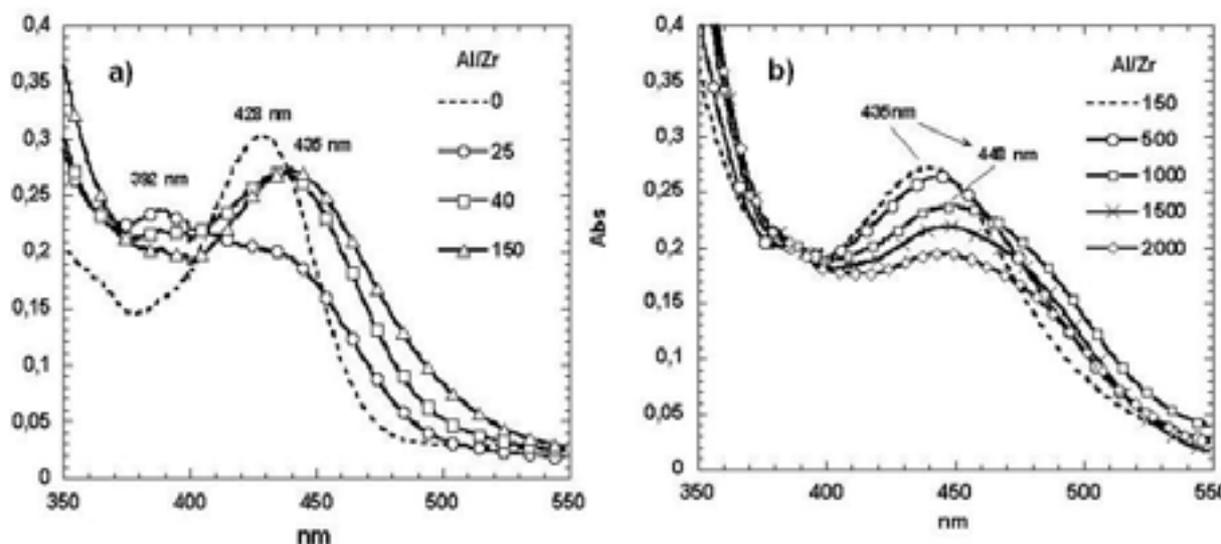


Figure 31: Spectre UV-visible de $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ en présence de $\text{MAO}_{60^\circ\text{C}(3)}$ dans le toluène tel que $0 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 150$ (a) et $150 < [\text{Al}]/[\text{Zr}] < 2000$ (b)

En se référant aux études spectroscopiques précédentes, on s'aperçoit que pour ce système, un très faible rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ (≈ 25) permet de réaliser la mono-méthylation du métallocène et

qu'une partie du catalyseur est déjà transformée en espèce métallocénium ($\lambda_{\max} = 435 \text{ nm}$) : pour un rapport $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 150$, le processus d'abstraction du deuxième ligand chlore est total. Pour des rapports $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ supérieurs ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 2000$), on observe également un déplacement bathochrome du maximum d'absorbance de 435 à 448 nm. Ceci traduit une plus grande électro-déficié de l'atome de zirconium. On peut alors espérer une meilleure affinité électronique entre le catalyseur et l'oléfine et *de facto* une activité catalytique améliorée. Rappelons qu'un tel déplacement a déjà été observé dans le cas du système *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAOcom et est attribué à la présence de TMA libre qui se coordine sur l'espèce métallocénium. Du TMA ($[\text{TMA}]/[\text{Zr}] = 1200$) a donc été additionné sur l'espèce cationique formée par addition de MAO_{60°C(3)} ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 100$) ; le spectre obtenu est présenté Figure 32.

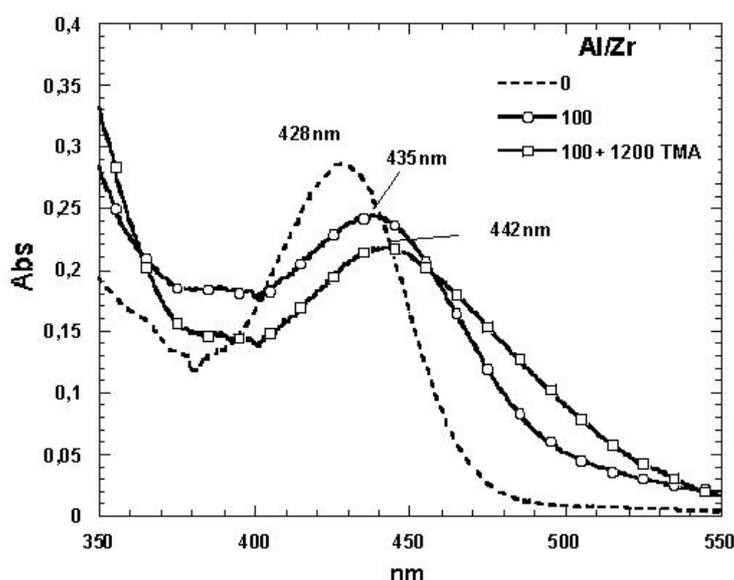


Figure 32: Influence du TMA ($[\text{TMA}]/[\text{Zr}] = 1200$) sur l'espèce formée par addition de MAO_{60°C(3)} sur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 100$)

L'addition d'une grande quantité de TMA ($[\text{TMA}]/[\text{Zr}] = 1200$) provoque un léger déplacement bathochrome du maximum d'absorbance de 435 nm à 442 nm mais ne permet pas d'atteindre la valeur de 448 nm ; ce résultat montre la faible contribution du TMA à la formation de cette espèce. De plus, le MAO_{60°C(3)} ne contenant qu'un pourcentage très faible de TMA, nous attribuons ce déplacement bathochrome à la coordination de structures MAO de faibles masses molaires et étant capables de jouer le même rôle que le TMA.

Nous avons vu également que l'ajout de TMA sur le système *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO_{20°C(3)} ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 600$) n'entraîne pas de modifications et donc que le TMA n'est pas capable de coordonner l'espèce métallocénium absorbant à 435 nm. Cette différence de comportement du

TMA vis à vis de ces espèces métallocénium laisse supposer une différence probablement d'ordre structural des structures méthylaluminoxane contenues dans les MAO_{20°C(3)} et MAO_{60°C(3)}. Dans le cas du MAO_{20°C(3)}, une probable interaction entre la structure MAO et le TMA s'opère, diminuant l'acidité de Lewis de chacun.

Dans le cas du MAO_{60°C(3)}, une toute autre interaction semble avoir lieu, conduisant à la création d'une espèce plus électro-déficiente, sans doute par l'intercalation de TMA et d'oligomères de MAO entre le MAO et le catalyseur comme il est pressenti lors de l'activation de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par le MAOcom.

C. Activation par le MAO_{100°C(3)}

L'effet de l'ajout de MAO_{100°C(3)} en présence du catalyseur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ dans le toluène a aussi été examiné (Figure 33).

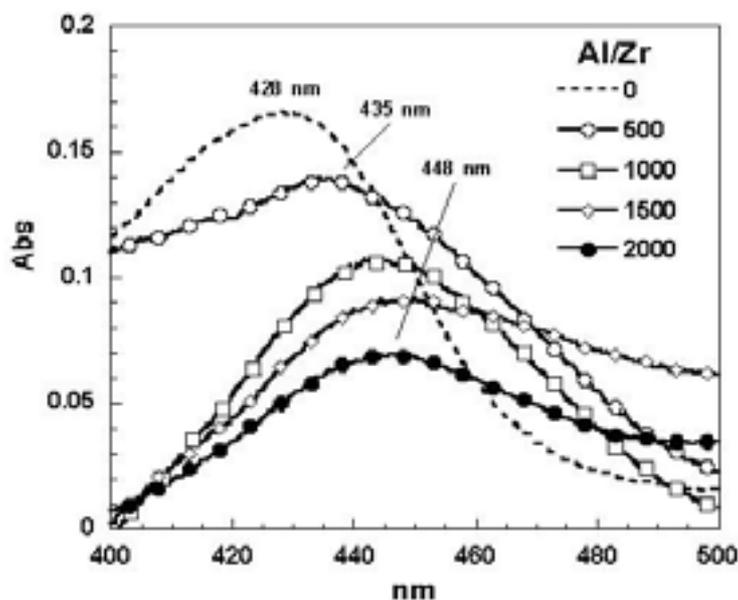


Figure 33: Spectre UV-visible de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ en présence de MAO_{100°C(3)} dans le toluène tel que $0 < [Al]/[Zr] < 2000$

Dès l'introduction du premier incrément de MAO_{100°C(3)}, le milieu réactionnel devient hétérogène et du MAO solide reste collé à la paroi du ballon d'analyse. Le spectre UV-visible indique que pour un rapport [Al]/[Zr]= 500, les processus de mono-méthylation et de cationisation (λ_{max}= 435 nm) semblent complets. Pour des rapports supérieurs ([Al]/[Zr]=

2000), on observe un déplacement bathochrome de 435nm à 448nm semblable à celui observé pour le système *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO_{60°C(3)}. Sur la base des résultats précédents, nous attribuons ce phénomène à l'unique présence d'oligomères de MAO vu l'absence de TMA libre dans le MAO_{100°C(3)}.

D. Conclusion

La spectroscopie UV-visible permet de montrer que les divers MAO synthétisés par réaction entre l'acide benzoïque et le triméthylaluminium sont capables de générer des cations métallocénium [*rac*-Et(Ind)₂ZrMe]⁺. Il apparaît que le rapport [Al]/[Zr] nécessaire pour créer ce cation n'est pas le même suivant le MAO utilisé même en appliquant un coefficient correctif prenant en compte uniquement l'aluminium réellement actif. Si l'on a pu montrer que la présence de composés tiers joue un rôle « néfaste » probablement en venant se coordiner sur l'espèce métallocénium, une différence de structure des MAO peut aussi être envisagée pour expliquer cette différence de propension à activer les zirconocènes.

Le mode de préparation de MAO semble donc un facteur déterminant quant à son aptitude à cationiser les métallocènes.

III. Activation par les dérivés aluminiques issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone

L'évolution du spectre d'absorbance de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Et(Ind)₂ZrClMe (préparé tel que [TMA]/[Zr]= 20, λ_{max}= 392 nm) et du cation métallocénium obtenu pour un rapport [MAOcom]/[Zr]= 200, (λ_{max}= 440 nm) en présence des composés homo-dimère (III) et hétéro-dimère (IV), préparés respectivement tel que TMA/BZ= 1 et TMA/BZ= 2 à 20°C, a été étudiée.

En présence du composé (III), aucun changement du spectre d'absorbance de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et de *rac*-Et(Ind)₂ZrClMe n'est observé, attestant de l'incapacité de ce composé à réagir avec le métallocène dichloré ou mono-méthylé. A l'opposé, en présence de (III), le spectre du métallocène cationisé obtenu pour [MAOcom]/[Zr]= 200 (λ_{max}= 440nm)

est modifié ; les incréments de (III) provoquant un léger déplacement hypsochrome de 440 nm à 435 nm, le spectre correspondant est présenté Figure 34.

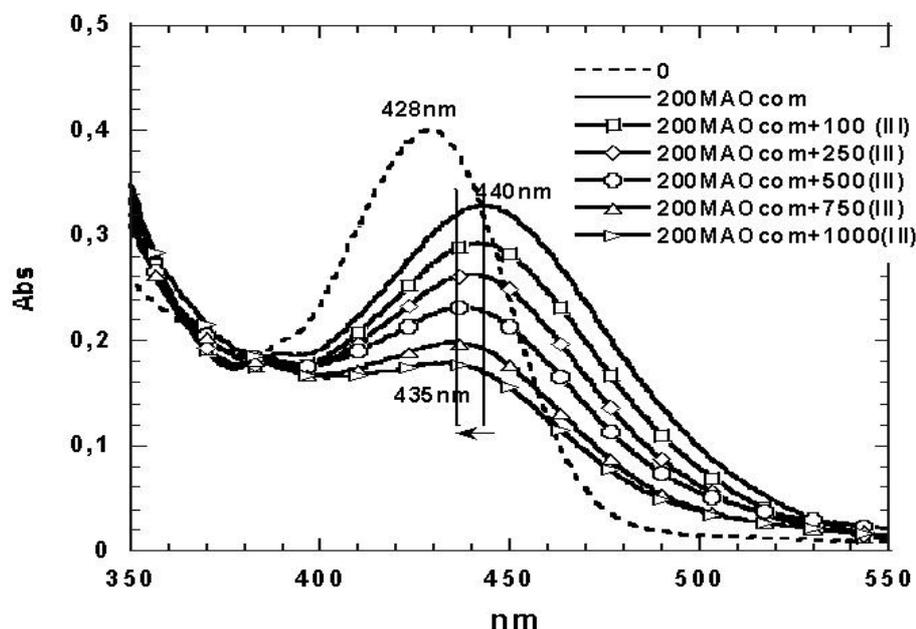


Figure 34: Spectre UV-visible de l'espèce cationique obtenue pour $[MAOcom]/[Zr]=200$ ($\lambda_{max}=440nm$) en présence du composé homo-dimère (III)

Encore une fois, ce déplacement est symbolique de l'augmentation de la densité électronique de l'atome de zirconium ; vraisemblablement par affinité entre le cation et le doublet électronique de l'atome d'oxygène, ce qui confère à l'homo-dimère (III) un caractère de base de Lewis. Cette possible interaction peut diminuer le caractère électrophile du cation et ainsi défavoriser la coordination de l'oléfine, et par conséquent réduire l'activité catalytique. Cela montre une fois de plus que ce type de composé peut être néfaste lors d'une polymérisation.

Une étude similaire a été effectuée avec l'hétéro-dimère (IV). En présence de ce composé, le spectre UV-visible de $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ est modifié et l'on observe la transformation de ce dernier en espèce mono-méthylée ($\lambda_{max}=392\text{ nm}$). D'autres incréments de ce composé ne permettent pas une cationisation du métallocène. On peut attribuer cette similarité de comportement avec le TMA (qui n'engendre que le processus de mono-méthylation) au motif $AlMe_3$ présent dans la structure, comme représenté Figure 35.

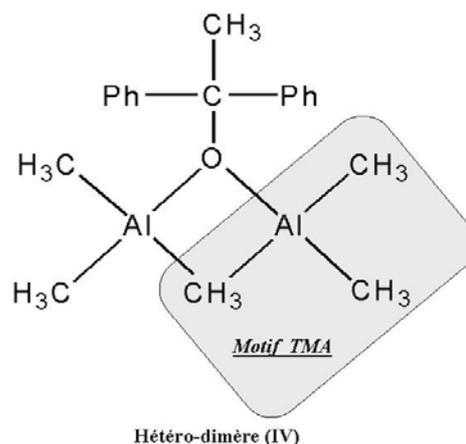


Figure 35: Représentation du dérivé (IV)

Nous savons que pour des rapports TMA/BZ compris entre 1 et 2, la solution obtenue est un mélange des composés (III) et (IV). Pour des rapport supérieurs à 2, la solution sera exclusivement constituée de composé (IV) et de TMA libre. Il apparaît donc que les dérivés alcoxy-aluminiques obtenus par réaction entre la benzophénone et le TMA à 20°C, et ce pour n'importe quel rapport TMA/BZ >1, sont incapables de cationiser le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂. Pourtant, de cette étude apparemment peu concluante se dégage un résultat particulièrement intéressant. En effet, il apparaît que le motif AlMe₃ présent dans la structure de l'hétéro-dimère (IV) ait une réactivité comparable à celle du TMA « libre », résultat déjà pressenti lors de l'étude de la réaction entre le TMA et la benzophénone.

Quatrième Partie :

Polymérisation des oléfines

en présence de catalyseurs activés

par les nouveaux composés aluminiques

Les systèmes aluminiques synthétisés précédemment ont été utilisés en tant qu'activateurs potentiels de complexes de métaux de transition pour la polymérisation des oléfines. Deux dérivés distincts vont être testés comme complexes témoins (représentés Figure 36) : le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, modèle des composés du groupe IV, et un dérivé du fer (2,6-diacétylpyridinebis(2,6-diisopropylanil)) fer (ou MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂), modèle d'une nouvelle génération de catalyseurs issus du groupe VIII. Deux oléfines ont été retenues comme monomère : l'éthylène et l'hex-1-ène.

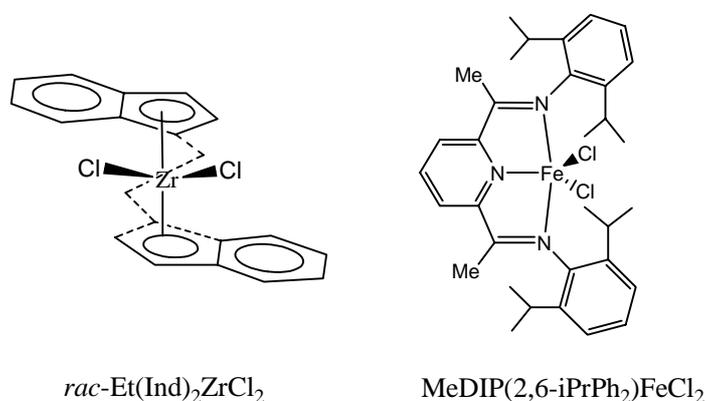


Figure 36: Structure des catalyseurs *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂

Ces deux complexes métalliques possèdent des propriétés spécifiques aussi bien dans leur capacité à être activés que dans les caractéristiques des polymères qu'ils peuvent générer.

L'étude spectroscopique a montré l'incapacité des composés (III) et (IV) issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone à cationiser le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ ; ceci explique pourquoi les polymérisations effectuées avec ce métallocène s'effectuent uniquement en présence des dérivés issus de la réaction entre l'acide benzoïque et le TMA.

I. Polymérisation de l'hexène par *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ activé par MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}

Les études UV-visible précédentes ont montré l'aptitude des différents MAO obtenus par réaction entre le TMA et l'acide benzoïque (MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}) à « cationiser » le métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂. Cependant, la véritable capacité de ces systèmes à activer les dérivés de métaux de transition ne peut être déduite qu'à partir de l'activité catalytique mesurée en polymérisation. Pour évaluer ce paramètre, nous avons premièrement choisi d'étudier la polymérisation d'un oléfine classique, l'hex-1-ène. Le suivi de la polymérisation s'effectue par dilatométrie à 25°C. L'évolution de la contraction de volume dans le capillaire en fonction du temps permet d'estimer la conversion du monomère et de remonter à l'activité catalytique. Celle-ci, exprimée en Kg_{Polyhexène}/(h.[Zr].[Hexène]) est estimée suivant la formule :

Activité catalytique = $(60 \cdot 10^{-3} \cdot 84 \cdot \alpha) / ([Zr] \cdot [Hexène])$ où α représente la pente de la droite obtenue en traçant $\ln([M_0]/[M_t]) = f(t_{ps_{min}})$, $[M_0]$ et $[M_t]$ désignant respectivement la concentration initiale ($t=0$) et au temps t de l'hexène relevée. De plus amples détails sont donnés dans la partie expérimentale. Pour chaque expérience, les concentrations initiales en zirconocène et en monomère sont respectivement de l'ordre de $[Zr]_0 = 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L et $[hex-1-ène]_0 = 0.5$ mol/L. Pour exemple, les courbes obtenues dans le cas de la polymérisation de l'hexène par le système *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/ MAO_{100°C(3)}, à un rapport $[Al]/[Zr] = 1340$ sont représentées Figure 37.

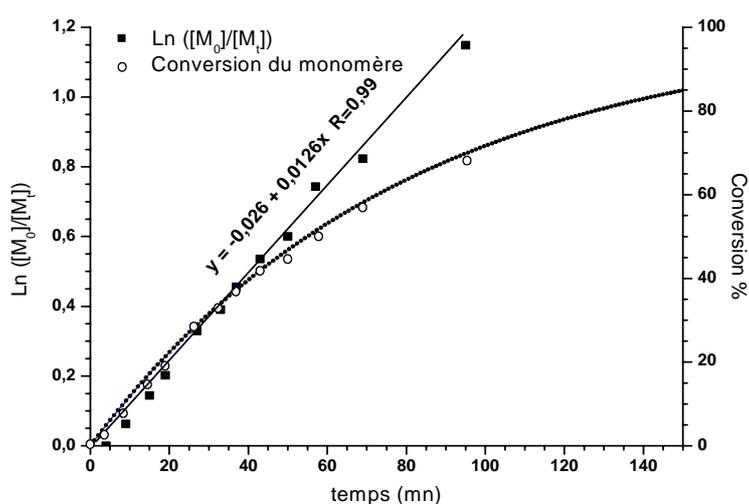


Figure 37: Evolution de $\ln([M_0]/[M_t])$ et de la conversion de l'hexène en fonction du temps lors de la polymérisation par le couple *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO_{100°C(3)} à 25°C ($[Al]/[Zr] = 1340$)

L'activité catalytique de chaque système hexène/*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO est déterminée pour plusieurs rapports [Al]_{total}/[Zr]. L'évolution de l'activité en fonction du rapport [Al]/[Zr] et de la source de MAO utilisée est présentée Figure 38.

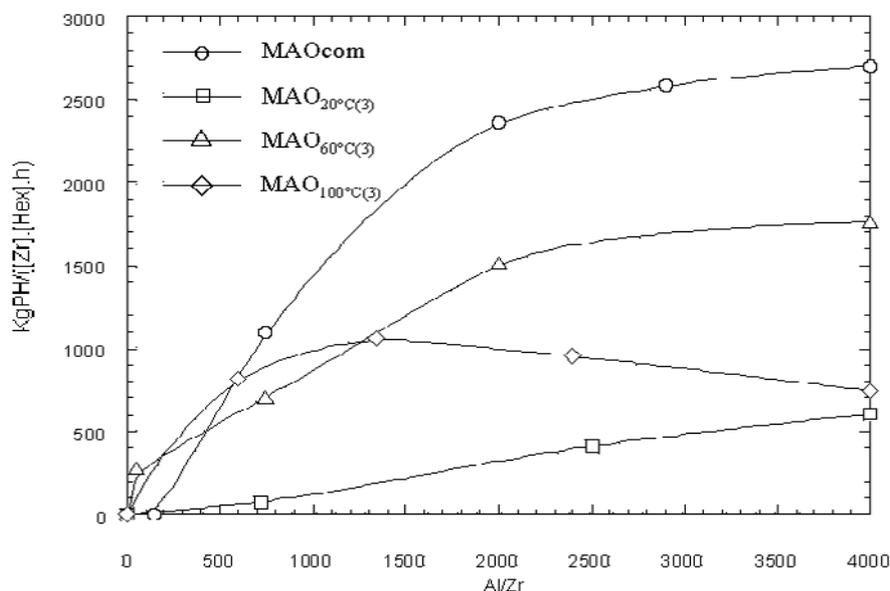


Figure 38: Evolution de l'activité catalytique de *rac*-EBIZrCl₂ lors de la polymérisation de l'hex-1-ène en fonction du rapport [Al]/[Zr] et de la source de MAO employés

Comme généralement observé, l'activité catalytique augmente avec le rapport [Al]/[Zr] pour les systèmes activés par le MAOcom ainsi que pour le MAO_{20°C(3)} et le MAO_{60°C(3)}. Dans le cas du MAO_{100°C(3)}, on remarque que l'activité relative n'évolue pas suivant cette tendance, ceci pouvant être expliqué par la non solubilité de ce dernier dans le milieu réactionnel. Ces résultats indiquent que le MAO_{20°C(3)} est un moins bon activateur que le MAO_{100°C(3)}, lui-même moins efficace que le MAO_{60°C(3)}. Bien que ce dernier conduise à des activités appréciables (> 1500 Kg_{PH}/([Zr].[Hex].h)), il apparaît que le MAO hydrolytique (MAOcom) donne les meilleures activités ; à rapport [Al]/[Zr] équivalent, la valeur obtenue avec le MAOcom est environ 1,5 fois supérieure à celle observée avec le MAO_{60°C(3)}. Une étude menée par Tritto suggère que l'effet activant d'un MAO augmente avec sa masse molaire^[19]. La comparaison des activités obtenues avec les MAO_{20°C(3)} et MAO_{60°C(3)} est en accord avec ce résultat puisque nous avons précédemment conclu que la masse molaire de la structure MAO contenue dans les MAO_{20°C(3)} et MAO_{60°C(3)} augmente avec la température de préparation. L'étude par spectroscopie UV-visible de l'action de MAO_{20°C(R)} sur le dérivé *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ précédemment effectuée a également montré que la présence de composés

alcoxy-aluminiques PhCOOAlMe_2 et $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ est néfaste aussi bien pour le processus de mono-méthylation que de cationisation. Dans le but de confirmer l'effet de ces composés qui sont générés lors du processus d'élaboration de MAO à partir de l'acide benzoïque et de TMA, un mélange de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et de MAOcom a été effectué tel que $n_{\text{Al}_{\text{MAOcom}}}/n(\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2) = 3$ et testé comme agent activateur ($n_{\text{Al}_{\text{MAOcom}}}/n_{\text{Zr}} = 3000$).

Catalyseur ($0,8 \cdot 10^{-6}$ mole)	Mélange activateur ([Al]/[Zr])		Activité $\text{Kg}_{\text{PH}}/([\text{Zr}] \cdot [\text{Hex}] \cdot \text{h})$
	MAOcom	$\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$	
<i>rac-Et(Ind)₂ZrCl₂</i>	[Al]/[Zr] = 3000		2600
<i>rac-Et(Ind)₂ZrCl₂</i>	[Al]/[Zr] = 3000	[Al]/[Zr] = 1000	600

Tableau 8: Influence de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ lors de la polymérisation de l'hexène par le système *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAOcom* à 25°C

Le Tableau 8 montre que la présence du composé $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ dans le milieu réactionnel entraîne une baisse importante de l'activité catalytique de 2600 à 600 $\text{Kg}_{\text{PH}}/([\text{Zr}] \cdot [\text{Hex}] \cdot \text{h})$. Ce résultat montre clairement que la présence de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et plus généralement la présence de composés alcoxy-aluminiques agit comme un poison. Ces derniers pourraient se comporter tels une base de Lewis vis à vis des espèces actives responsables de la polymérisation et limiter ainsi leur caractère électrophile ainsi que l'accessibilité du site catalytique, comme représenté Schéma 19.

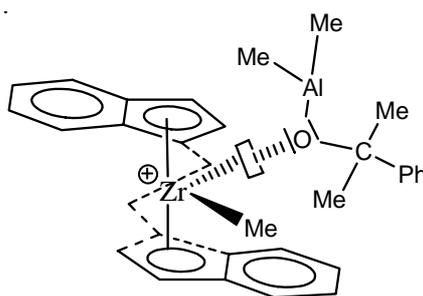


Schéma 19: Interaction expliquant la baisse de l'activité catalytique en présence de $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$

Les poly(hexène)s obtenus dans ces conditions sont ensuite analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Les masses molaires des polymères obtenus en absence et en présence de dérivés alkoxy-aluminiques ne montrent pas de variation majeure,

$\overline{Mn} \sim 6500\text{g/mol}$ et $\overline{Mw} \sim 15000\text{g/mol}$. En accord avec l'unicité du site actif des métallocènes, la distribution molaire est mono-modale et l'indice de polymolécularité est environ égal à 2,2.

Les données relatives à ces précédentes expériences sont rassemblées dans le Tableau 9.

Activateur	$[\text{Al}_{\text{total}}]/[\text{Zr}]$	Activité $\text{Kg}_{\text{PH}}/(\text{h} \cdot [\text{Zr}] \cdot [\text{Hexène}])$	\overline{Mn} (g/mole)	\overline{Mw} (g/mole)	I_p
MAOcom	150	0			
	743	1093	6890	17750	2.5
	2000	2360	6720	16320	2.4
	2900	2580	6080	15290	2.5
	4000	2700	n.d	n.d	n.d
MAO _{20°C(3)}	720	76	6350	14230	2.2
	2500	411	6040	13420	2.2
	4000	603	5870	12950	2.2
MAO _{60°C(3)}	50	275	2810	6800	2.4
	743	704	6790	17020	2.5
	2000	1513	8820	24620	2.7
	4000	1763	8780	27670	3.1
MAO _{100°C(3)}	596	821	6630	14010	2.1
	1340	1062	6050	13430	2.2
	2400	952	6330	13940	2.2
	4000	742	7230	15650	2.2

Tableau 9: Polymérisation de l'hexène par les systèmes *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO* ;
 $[\text{Zr}] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{Hex}] = 0,5 \text{ mol/L}$, 25°C , solvant : toluène

II. Polymérisation de l'éthylène par *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ activé par MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}

Selon le même principe, nous avons examiné la polymérisation de l'éthylène ; c'est l'oléfine la plus simple et la plus utilisée dans la littérature dans le cadre de la catalyse Ziegler-Natta. Contrairement à l'hexène, l'éthylène est un gaz dans les conditions normales de température et de pression, ce qui interdit l'utilisation de la technique de dilatométrie. Les polymérisations s'effectuent dans un Schlenk, en gardant constante la pression d'éthylène (1 Bar), et s'effectuent durant 1 heure à 30°C. L'activité catalytique résultante est exprimée en KgPE/(mol_{Zr}.h.Bar) (voir la partie expérimentale pour de plus amples explications).

Du fait de leur insolubilité dans les solvants communs (THF etc.), les polyéthylènes sont ensuite analysés par chromatographie d'exclusion stérique à haute température (150°C) en utilisant comme éluant le 1,2,4-trichlorobenzène.

La masse molaire des différents échantillons est d'environ $\overline{M}_w = 200000$ g/mol, à l'exception de celui obtenu en utilisant le MAOcom à un rapport peu élevé ([Al]/[Zr]= 500). Les faibles masses molaires de ce dernier, $\overline{M}_w = 18000$, pourraient être représentatives d'espèces cationiques métallocénium peu électrophiles. Ceci recouperait l'étude spectroscopique précédente de l'activation de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par le MAOcom où l'on observe un effet bathochrome de 440 ([MAOcom]/[Zr]= 140) à 470nm ([MAOcom]/[Zr]= 2000). Ce déplacement progressif vers 470nm est significatif d'une électrophilie croissante de l'atome de zirconium et peut donc rejoindre l'observation concernant la masse molaire du polymère.

L'activité catalytique vis à vis de l'éthylène déterminée pour chaque système *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/ MAO à divers rapports [Al]/[Zr] ainsi que les indices de polymomécularité sont rapportés Tableau 10.

Activateur	[Al]/[Zr]	Activité (KgPE/(mol _{Zr} .h.Bar))	\overline{M}_w (g/mole)	Ip
MAOcom	2000	2612	188000	4.4
	1500	2025	198000	3.7
	1000	850	116000	4
	500	698	18000	nd
MAO _{20°C(3)}	2000	quasi-nulle		
	1500	quasi-nulle		
	1000	quasi-nulle		
	500	quasi-nulle		
MAO _{60°C(3)}	2000	638	254000	4.2
	1000	775	205000	3.8
MAO _{100°C(3)}	2000	1905	188000	2.5
	1500	1112	154000	2.4
	500	680	n.d	n.d

Tableau 10: Polymérisation de l'éthylène par les systèmes *rac*-EBIZrCl₂/ MAO ;
 $0,8 \cdot 10^{-6}$ mol_{Zr}, 30°C, 50mL de toluène, P_{Ei}=1 Bar

A nouveau, l'activité catalytique la plus élevée est obtenue avec le MAOcom. Il est difficile d'expliquer que l'ordre des activités soit différent de celui observé pour la polymérisation de l'hexène. En effet, se classent ensuite par ordre décroissant d'activité le MAO_{100°C(3)}, le MAO_{60°C(3)} et le MAO_{20°C(3)}. Étrangement, ce dernier se révèle quasiment inactif vis à vis de la polymérisation de l'éthylène, monomère pourtant moins sélectif que l'hexène. Puisqu'on ne peut remettre en cause la formation d'espèces cationiques actives, une explication possible reste une baisse de la nucléophilie de l'oléfine due, une fois de plus, à la présence de composés aluminiques.

Les polyéthylènes obtenus présentent tous une distribution des masses molaires étroite ; pour exemple, les chromatogrammes obtenus en utilisant les MAOcom, MAO_{60°C(3)} et MAO_{100°C(3)} pour un rapport [Al]/[Zr]= 2000 sont présentés Figure 39.

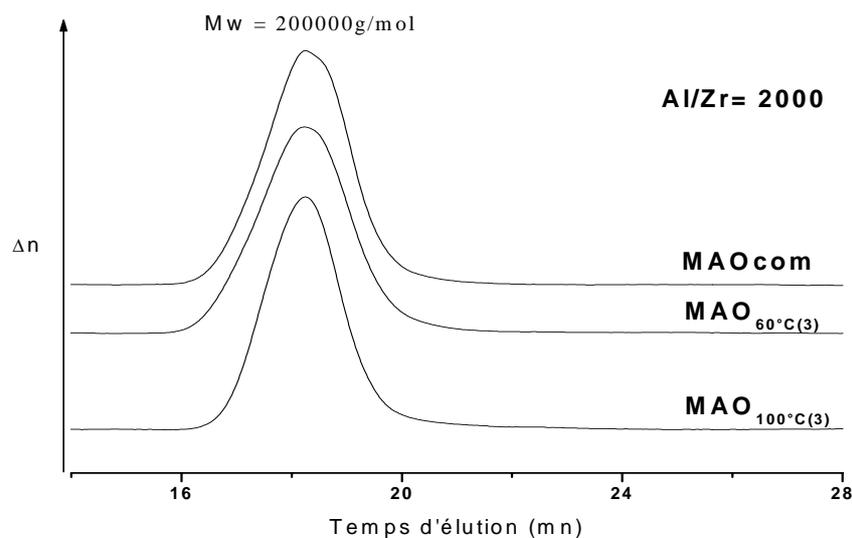


Figure 39: CES des polyéthylènes obtenus pour les systèmes *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO ([Al]/[Zr]=2000)

Notons que les indices de polymolécularité les plus faibles sont obtenus avec le MAO_{100°C(3)} (I=2,5), pouvant être indicatif de la présence d'un seul type d'espèces actives contrairement aux autres MAO (I≈4). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le TMA contenu dans les MAO_{60°C(3)} et MAOcom interagisse avec l'espèce cationique formée, ce qui générerait une deuxième espèce de réactivité légèrement différente. Dans le cas du MAO_{100°C(3)}, le TMA séparé lors des phases de lavage et de séchage de ce dernier expliquerait l'indice de polymolécularité plus faible.

CONCLUSION

Les études menées sur la polymérisation de l'hexène et de l'éthylène en présence du métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et des divers MAO recourent les données de la spectroscopie UV-visible, à savoir la formation d'espèces cationiques [*rac*-Et(Ind)₂ZrMe]⁺ en présence de MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)} et bien sûr de MAOcom. La comparaison des activités catalytiques révèle que le MAOcom est un meilleur activateur que les MAO préparés à partir d'acide benzoïque et de TMA ; ces MAO non-hydrolytiques présentant des activités catalytiques 1,3 à 2 fois inférieures. Nous avons montré que la présence de composés alcoxy-

aluminiques dans le milieu réactionnel diminue de façon significative le pouvoir activant du MAO et conduit à des activités catalytiques plus faibles. De plus, la différence des résultats obtenus en polymérisation de l'éthylène et de l'hexène en présence de MAO_{20°C(3)} semble indiquer que les monomères eux-mêmes peuvent être affectés par les dérivés alcoxy-aluminiques.

III. Polymérisation de l'éthylène par le complexe MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ activé par TMA, MAOcom, MAO_{20°C(3)}, MAO_{60°C(3)}, MAO_{100°C(3)}

Initialement introduit par Brookhart^[20] et Gibson^[21], la famille des dérivés du fer porteurs de ligand bis(imino)pyridine a la particularité d'être activable, par des composés trialkylaluminium classiques tels le triéthylaluminium (TEA) ou le triisobutylaluminium (TIBAL)^[22]. Il est reconnu que l'activité catalytique de ces systèmes et la masse molaire des polymères obtenus sont fortement dépendantes des groupements portés par le ligand bis(imino)pyridine (voir paragraphe *IV.D* de l'étude bibliographique). Activé par le MAOcom, le complexe utilisé est un très bon catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène et produit du polyéthylène de masse élevée et strictement linéaire ; par contre il est un très mauvais catalyseur pour la polymérisation d'oléfines autres que l'éthylène et le propylène ; ceci explique pourquoi les études qui suivent ne traitent que de la polymérisation de l'éthylène.

A. Activation par le TMA

Les résultats de la polymérisation de l'éthylène amorcée par le système MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/TMA sont rassemblés dans le Tableau 11.

[TMA]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	% massique d'oligomères	Mw (g/mole) (Fraction polymère)	Ip
100	977	23	801100	bimodal
200	1197	30	587000	bimodal
300	1130	40	653500	bimodal
400	1242	36	871000	bimodal
500	1021	42	504800	bimodal
600	863	40	926400	bimodal
800	413	54	1701000	bimodal
1000	345	50	30133000	bimodal

Tableau 11: Polymérisation de l'éthylène par le système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2/TMA$;
 $0,8 \cdot 10^{-6} mol_{Fe}$, $30^\circ C$, $50mL$ de toluène, $P_{Ei}=1$ Bar

L'activité catalytique vis à vis de la polymérisation de l'éthylène en fonction du rapport [TMA]/[Fer] est présentée Figure 40.

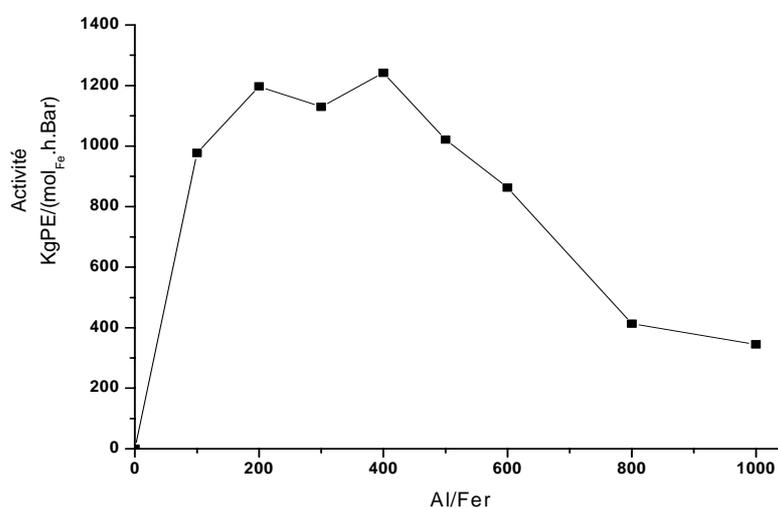


Figure 40: Evolution de l'activité catalytique de $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$ activé par le TMA lors de la polymérisation de l'éthylène en fonction du rapport [Al]/[Fer]

L'activité dépend fortement du rapport [TMA]/[Fer] utilisé. Jusqu'à un rapport de 400, elle est comprise entre 1000 et 1300 KgPE/(mol_{Fe}.h.Bar), puis diminue régulièrement pour des rapports [Al]/[Fer] supérieurs.

Les CES des polyéthylènes obtenus dans ces conditions sont présentés Figure 41.

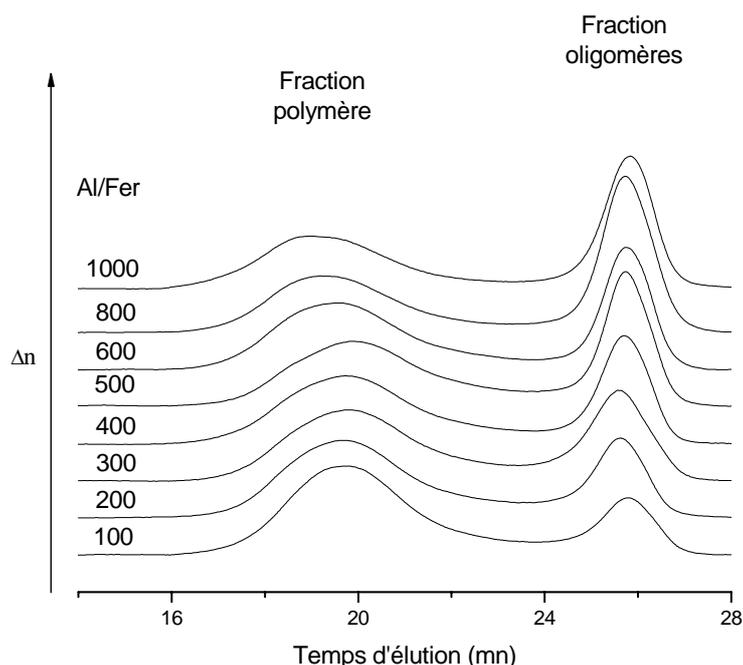


Figure 41: CES des polyéthylènes obtenus par le couple $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2/TMA$

Tous les polymères présentent une double distribution ; une première population de masse molaire très élevée (fraction polymère) et une seconde de masse molaire beaucoup plus faible (fraction oligomères). Les données rassemblées Tableau 11 indiquent que le pourcentage massique d'oligomères augmente avec le rapport $[TMA]/[Fe]$, suggérant ainsi que cette population de faible masse molaire est directement liée à la quantité de TMA qui jouerait donc le rôle d'agent de transfert. A partir de la masse totale de polyéthylène récupérée, on peut déduire la masse d'oligomères présent dans chaque échantillon. En considérant qu'une molécule de TMA est à même de provoquer du transfert, on peut calculer la masse molaire théorique des oligomères. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 12.

$[TMA]/[Fe]$	n_{TMA} introduit	Masse de PE récupérée (g)	% massique d'oligomères	Masse d'oligomères (g)	$Mn_{théo}$ des oligomères (g/mole) = (Masse d'oligomères)/ n_{TMA}
100	$8 \cdot 10^{-5}$	0,7816	23	0,179	2240
200	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,9576	30	0,287	1790
300	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,904	40	0,361	1500

400	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,9936	36	0,357	1120
500	$4 \cdot 10^{-4}$	0,8168	42	0,343	870
600	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,6904	40	0,276	580
800	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,3304	54	0,178	280
1000	$8 \cdot 10^{-4}$	0,276	50	0,138	170

Tableau 12: Evaluation de la masse et de la masse molaire théorique de la fraction oligomères en fonction du rapport $[TMA]/[Fer]$

La masse molaire de la fraction oligomères est estimée par CES à environ 1000 à 2000 g/mole ; cette valeur correspond aux valeurs théoriques du Tableau 12 calculées pour des rapports $[TMA]/[Fer] < 500$. On peut donc conclure que pour de tels rapports, la quasi totalité du TMA est consommée par les réactions de transfert à l'aluminium. La bonne séparation des deux fractions laisse supposer que ce transfert est indépendant de la concentration en TMA. En effet, si tel était le cas, on observerait une gamme de masses molaires beaucoup plus étendue et non pas une si bonne séparation des deux populations. On peut supposer une interaction très forte entre l'espèce active et le TMA : la vitesse de transfert étant constante, la masse molaire des oligomères formés ne varierait quasiment pas. Un tel mécanisme est illustré Schéma 20.

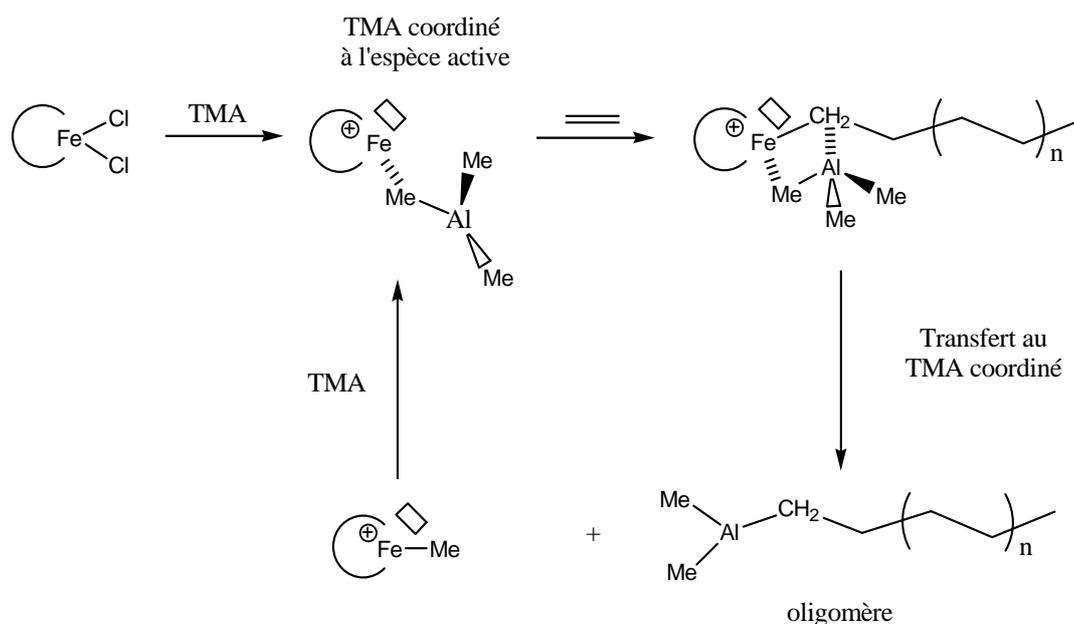


Schéma 20: Coordination du TMA sur l'espèce active expliquant la formation d'oligomères de masses molaires sensiblement identiques

L'existence de deux populations peut aussi être expliquée par l'existence de deux sites catalytiques différents. Dans le but d'éliminer cette hypothèse, la polymérisation de l'éthylène à un rapport $[TMA]/[Fe] = 400$ a été stoppée seulement après 10 minutes de réaction. Le chromatogramme du polyéthylène ainsi formé est comparé à celui obtenu pour ce même rapport, mais après 1 heure de polymérisation (Figure 42). Après 10 minutes de polymérisation, on observe que le pourcentage massique d'oligomères est d'environ 85% et les calculs montrent que la masse d'oligomères obtenue correspond presque à la masse molaire théorique obtenue pour une consommation totale du TMA ($M_{théo} = m_{oligo}/n_{TMA} = 990g/mole$). Après une heure de polymérisation, la fraction oligomères ne représente plus que 36% massique et la masse molaire de la fraction polymère a fortement évolué. Ce résultat prouve qu'il n'existe qu'un seul site catalytique ; si deux sites de polymérisation co-existaient, deux populations apparaîtraient peu de temps après l'ajout du monomère et l'écart entre les deux pourcentages de population ne cesserait d'augmenter. Une telle conclusion a déjà été émise par Gibson^[23] et Brookhart^[20] lors de la polymérisation de l'éthylène par ce même dérivé du fer activé par le MAOcom.

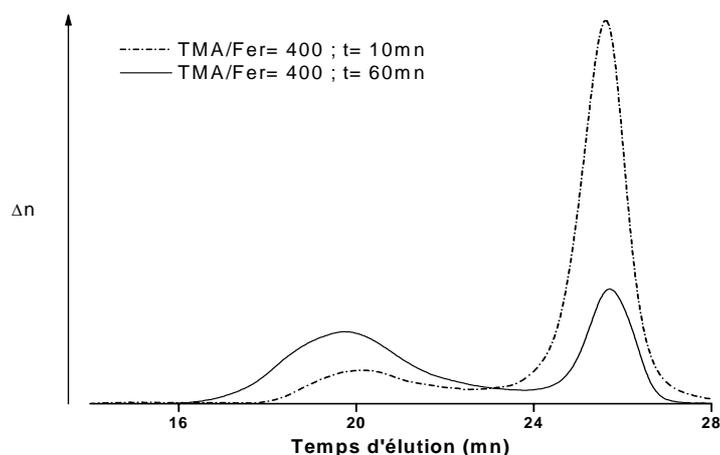


Figure 42: CES des polyéthylènes obtenus par le couple $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2/TMA$ à $t = 10mn$ et $t = 60mn$ pour $[Al]/[Fe] = 400$

En accord avec les données de la littérature, les masses molaires obtenues de la fraction polymère sont élevées ($> 500000g/mol$). De façon surprenante, les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des forts rapports $[TMA]/[Fe] > 500$, qui correspondent aux activités les plus faibles. On peut attribuer ce résultat à la présence d'un excès de TMA qui agirait comme un poison en venant directement bloquer le site catalytique, ce qui expliquerait la déviation

observée de la masse molaire théorique de l'oligomère ; cette diminution du nombre de sites actifs permettant de générer des chaînes polymères moins nombreuses mais plus grandes.

B. Activation par le MAOcom

Le Tableau 13 rassemble les données des polymérisations de l'éthylène amorcées par le système MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAOcom.

[MAOcom]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	% massique d'oligomères	Mw (g/mol) (Fraction polymère)	Ip
250	843	10	304000	bi
500	2312	10	380000	bi
1000	2550	20	470000	bi
1500	4387	20	nd	bi
2000	3812	27	605000	bi

Tableau 13: Polymérisation de l'éthylène par le système MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAOcom ;
0,8*10⁻⁶ mol_{Fe}, 30°C, 50mL de toluène, P_{EI}=1 Bar

L'évolution de l'activité catalytique en fonction du rapport [MAOcom]/[Fer] utilisé est présentée Figure 43.

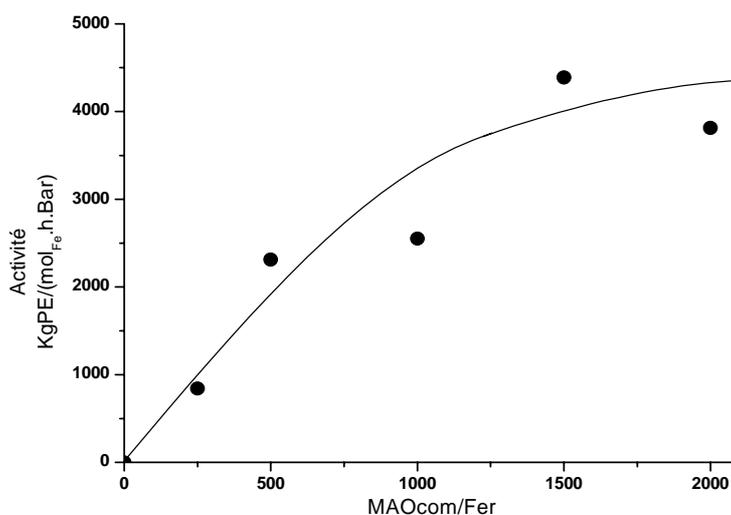


Figure 43: Evolution de l'activité catalytique de MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ activé par le MAOcom lors de la polymérisation de l'éthylène en fonction du rapport [MAOcom]/[Fer]

L'activité catalytique croît de façon régulière avec le rapport $[MAOcom]/[Fer]$ jusqu'à atteindre un palier. Les valeurs d'activité sont très supérieures à celles observées avec le TMA comme activateur.

Les analyses SEC des polyéthylènes obtenus sont présentées Figure 44.

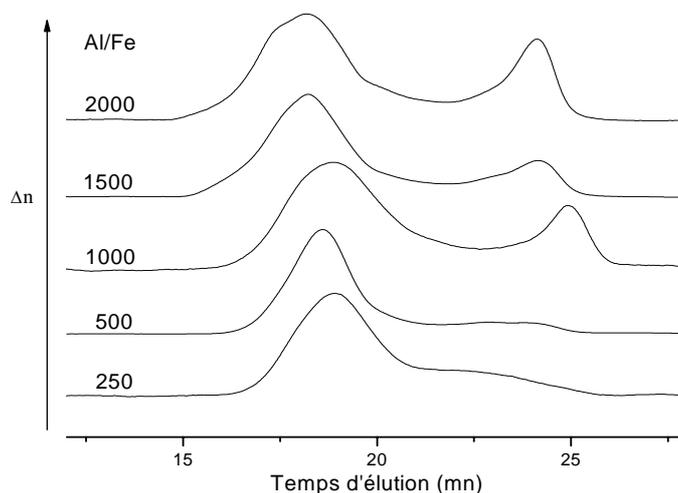


Figure 44: CES des polyéthylènes obtenus par le couple $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2/MAOcom$

A l'instar des expériences réalisées avec le TMA, les polyéthylènes présentent une distribution large des masses molaires, due à la présence d'une fraction d'oligomères, dont le pourcentage augmente avec le rapport $[MAOcom]/[Fer]$ employé (voir Tableau 13). Cette fraction oligomère est imputable aux réactions de transfert causées par le TMA présent dans le MAOcom ; plus la quantité de MAOcom utilisée est grande, plus il y a de TMA et donc plus le pourcentage d'oligomères augmente. On constate également sur la Figure 44 que la masse molaire de la fraction polymère augmente avec le rapport $[MAOcom]/[Fer]$ utilisé pour atteindre environ 600000 g/mol pour un rapport de 2000, valeur toutefois inférieure à celle obtenue avec le TMA (>3000000 g/mol).

C. Activation par le $MAO_{20^\circ C(3)}$

Le Tableau 14 rassemble les données relatives à la polymérisation de l'éthylène par $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$ activé par le $MAO_{20^\circ C(3)}$.

[Al]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	% massique d'oligomères	Mw (g/mol) (Fraction polymère)	Ip
500	1337	5	277700	bi
1000	1225	20	299700	bi
1500	1762	25	384000	bi
2000	2137	30	361800	bi

Tableau 14: Polymérisation de l'éthylène en présence du système MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAO_{20°C(3)}

$0,8 \cdot 10^{-6}$ mol_{Fe}, 30°C, 50mL de toluène, P_{Ei}=1 Bar

L'activité catalytique augmente avec le rapport [Al]/[Fer] alors que la masse molaire de la partie macromoléculaire varie peu (environ 350000g/mol). A rapport [Al]/[Fer] équivalent, l'activité obtenue avec le MAO_{20°C(3)} n'atteint que la moitié de celle obtenue avec le MAOcom. De la même manière que pour les polyéthylènes synthétisés en présence de MAOcom et de TMA, les polymères présentent une population d'oligomères dont la proportion augmente avec le rapport [Al]/[Fer], comme on peut le constater sur la Figure 45.

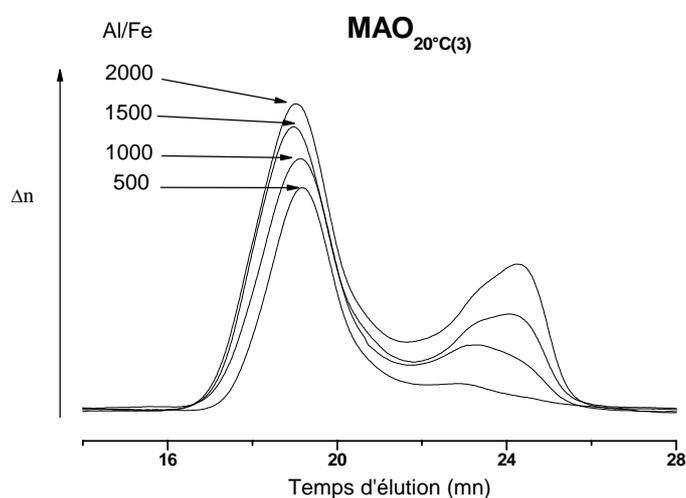


Figure 45: CES des polyéthylènes obtenus par le couple MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAO_{20°C(3)}

Pour le MAOcom, le transfert est expliqué par la présence de TMA ; or, le MAO_{20°C(3)} ne contient en principe pas de TMA libre. Il est possible que les oligomères de MAO de très faibles masses molaires tel « Me₂AlOAlMe₂ » ou même le composé PhCMe₂OAlMe₂ peuvent jouer le rôle d'agents de transfert, comme le décrit le Schéma 21.

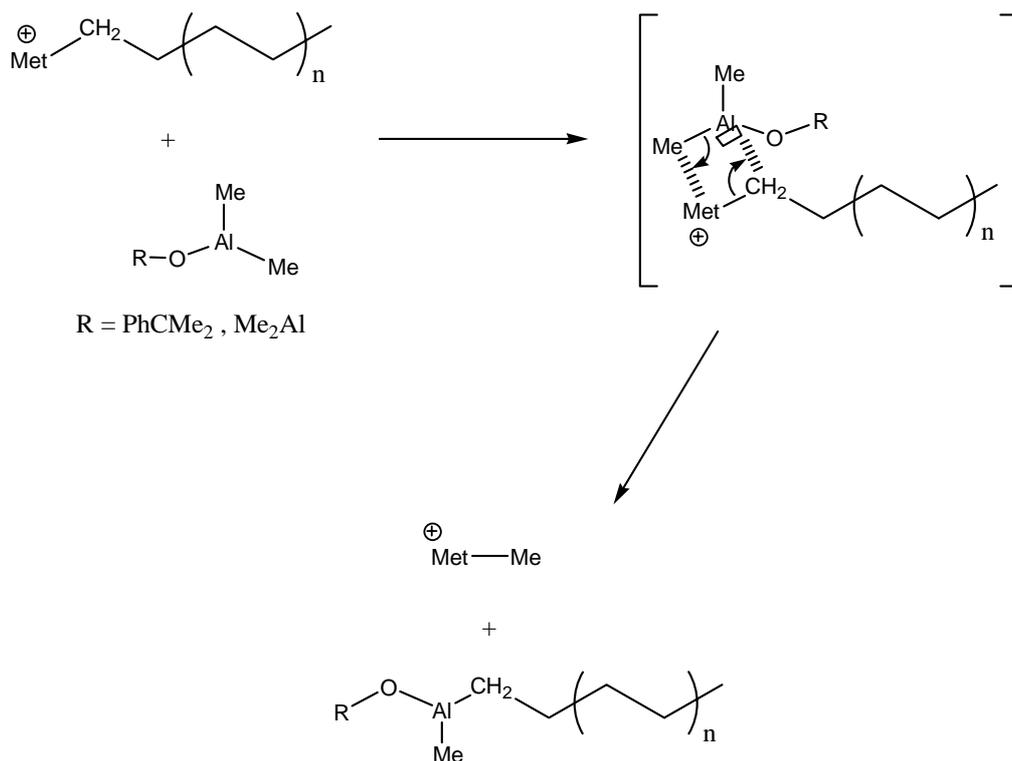


Schéma 21: Mécanismes de transfert à l'aluminium pouvant expliquer la présence d'oligomères de polyéthylène

D. Activation par le MAO_{60°C(3)}

Dans le Tableau 15 sont rassemblées les polymérisations de l'éthylène par le couple MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAO_{60°C(3)}.

[Al]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	Ip	% massique d'oligomères	Mw (g/mol) (Fraction polymère)
500	335	9.79	0	199600
1000	2090	bi	25	309800
1500	2462	bi	25	415500
2000	4050	bi	25	532600

Tableau 15: Polymérisation de l'éthylène en présence du système MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂/MAO_{60°C(3)}; 0,8*10⁻⁶ mol_{Fe}, 30°C, 50mL de toluène, P_{Et}=1 Bar

On constate à nouveau qu'à la fois l'activité catalytique (Figure 46 (a)) et la masse molaire Figure 46(b) de la fraction haut polymère augmentent avec le rapport $[Al]/[Fer]$. Les valeurs d'activité sont très supérieures à celles obtenues avec le $MAO_{20^{\circ}C(3)}$ et s'approchent des valeurs observées avec le MAOcom.

Augmentant avec le rapport $[Al]/[Fer]$, la valeur maximale des masses molaires des PE atteint $530000g/mol$ pour $[Al]/[Fer]=2000$, valeur comparable à celle obtenue avec le MAOcom. A nouveau, une population d'oligomères est présente ; nous avons tenté de vérifier si cette bimodalité est uniquement liée à la petite quantité de TMA qui accompagne la formation du $MAO_{60^{\circ}C(3)}$. Pour ce faire, une quantité de $MAO_{60^{\circ}C(3)}$ correspondant à un rapport $[Al]/[Fer] = 2000$ a été maintenue sous vide pendant une nuit afin d'éliminer le TMA. Le solide obtenu, redissous dans le toluène, a été ensuite utilisé comme activateur. On peut noter que dans ce cas, le rapport final $[Al]/[Fer]$ est légèrement inférieur à 2000 ; mais la faible quantité de TMA permet d'affirmer que la valeur finale reste toutefois proche de celle indiquée.

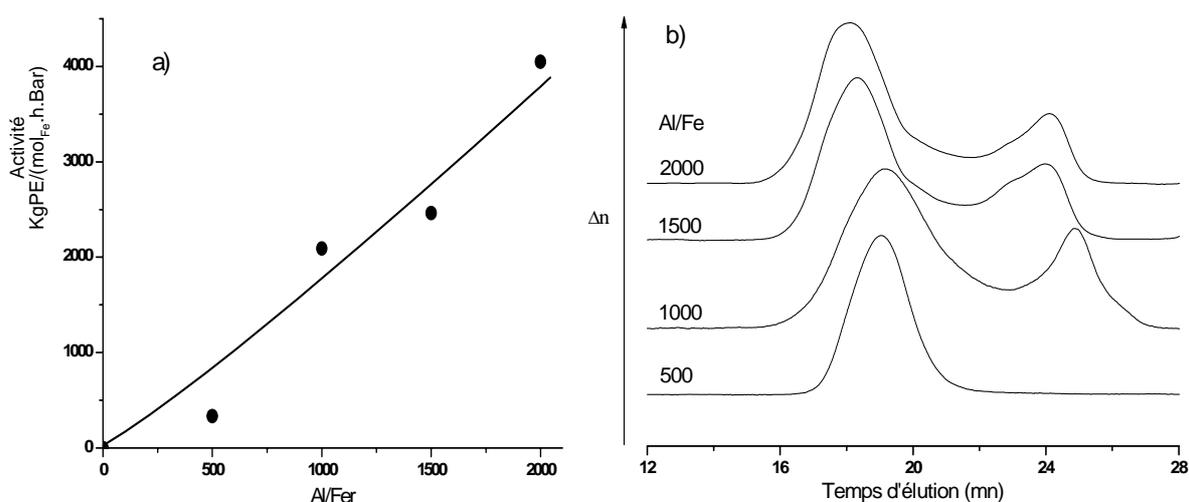


Figure 46: Evolution de l'activité du couple $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2/MAO_{60^{\circ}C(3)}$ (a) ; CES des polyéthylènes obtenus (b)

Les CES obtenus pour un rapport $[Al]/[Fer]=2000$ avant et après élimination du TMA sont présentés Figure 47.

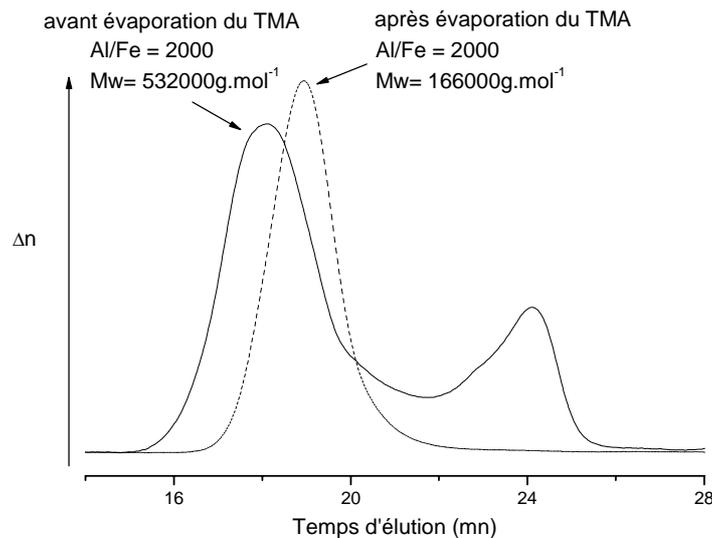


Figure 47: CES des polyéthylènes obtenus par le couple $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh}_2)\text{FeCl}_2/\text{MAO}_{60^\circ\text{C}(3)}$ avant et après élimination du TMA ($[\text{Al}]/[\text{Fe}]=2000$) ; $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Fe}}$, 30°C , 50mL de toluène, $P_{\text{Et}}=1 \text{ Bar}$

En absence de TMA la bimodalité disparaît, indiquant de ce fait que ce dernier est bien responsable des réactions de transfert conduisant à la formation d'oligomères. On observe également que sans TMA, l'activité catalytique chute de 4050 à 1213 kgPE/(mol_{Fe}.h.Bar). La grande différence d'activité, environ 3000 kgPE/(mol_{Fe}.h.Bar), ne peut simplement être expliquée par le fait que le TMA participe lui-aussi à l'activation. Deux possibilités peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène : le TMA, même libre, est intimement lié au MAO ; de ce fait, l'évaporation du TMA peut entraîner une modification structurale du MAO, ce qui se répercute sur l'activité catalytique. On peut aussi supposer que le TMA contenu dans le MAO_{60°C(3)} permette d'augmenter le potentiel d'activateur de ce dernier, expliquant aussi la baisse des masses molaires en son absence. Notons que nous avons déjà observé un comportement similaire lors de l'activation de *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ par le MAOcom, où le TMA conduit à la formation d'une entité plus active.

E. Activation par le MAO_{100°C(3)}

[Al]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	Mw (g/mol) (Fraction polymère)	Ip
500	250	362.9	2.38
1000	2194	491	2.15
1500	3175	467.7	2.8
2000	3075	667	3.7

Tableau 16: Polymérisation de l'éthylène par le système MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂/MAO_{100°C}; 0,8*10⁻⁶ mol_{Fe}, 30°C, 50mL de toluène, P_{EI}=1 Bar

Le Tableau 16 indique que l'activité catalytique engendrée par le MAO_{100°C(3)} augmente également avec le rapport [Al]/[Fer] jusqu'à environ 3000 kgPE/(mol_{Fe}.h.Bar) qui semble être une valeur maximale, sans doute à cause de l'hétérogénéité du MAO_{100°C(3)}. La masse molaire des polyéthylènes augmente sensiblement avec le rapport [Al]/[Fer] pour atteindre 660000g/mol pour [Al]/[Fer]=2000, valeur identique à celle obtenue avec le MAOcom. La spécificité des échantillons obtenus avec cet activateur est l'absence de population de faibles masses molaires (voir Figure 48) ; ceci s'explique vraisemblablement par l'élimination du TMA lors des phases de lavage et de séchage du MAO_{100°C(3)}.

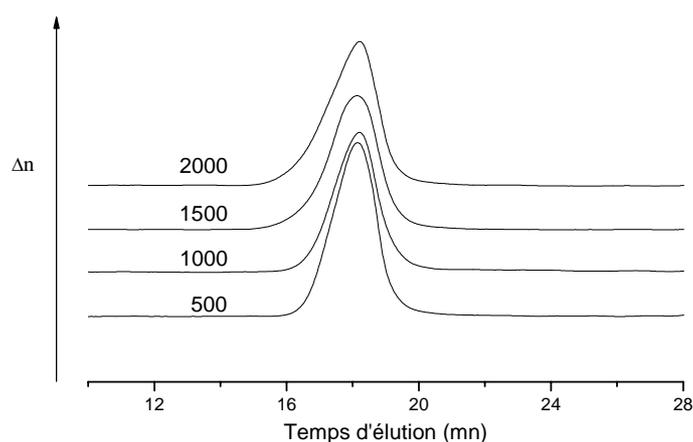


Figure 48: CES des polyéthylènes obtenus en présence du système MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂/MAO_{100°C}

Conclusion

Employés comme co-catalyseur du dérivé $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh}_2)\text{FeCl}_2$, les méthylaluminoxanes synthétisés à partir du couple acide benzoïque/TMA se révèlent être plus efficaces en terme d'activité catalytique que le triméthylaluminium seul et permettent de se rapprocher des activités catalytiques observées avec le MAOcom. La présence d'une population d'oligomères dans la plupart des polyéthylènes formés s'explique par des réactions de transfert à l'aluminium soit du TMA résiduel, soit des oligomères de MAO, soit du dérivé $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$.

Les résultats rassemblés sur la Figure 49 montrent que l'activité catalytique de $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh}_2)\text{FeCl}_2$ augmente avec le rapport $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$ quelle que soit la source de MAO utilisée. Sans toutefois atteindre les activités obtenues avec le MAOcom, les $\text{MAO}_{20^\circ\text{C}(3)}$, $\text{MAO}_{60^\circ\text{C}(3)}$ et $\text{MAO}_{100^\circ\text{C}(3)}$ se révèlent être des co-catalyseurs efficaces mais qui ne permettent pas d'atteindre les masses molaires obtenues lors d'une activation par le TMA seul.

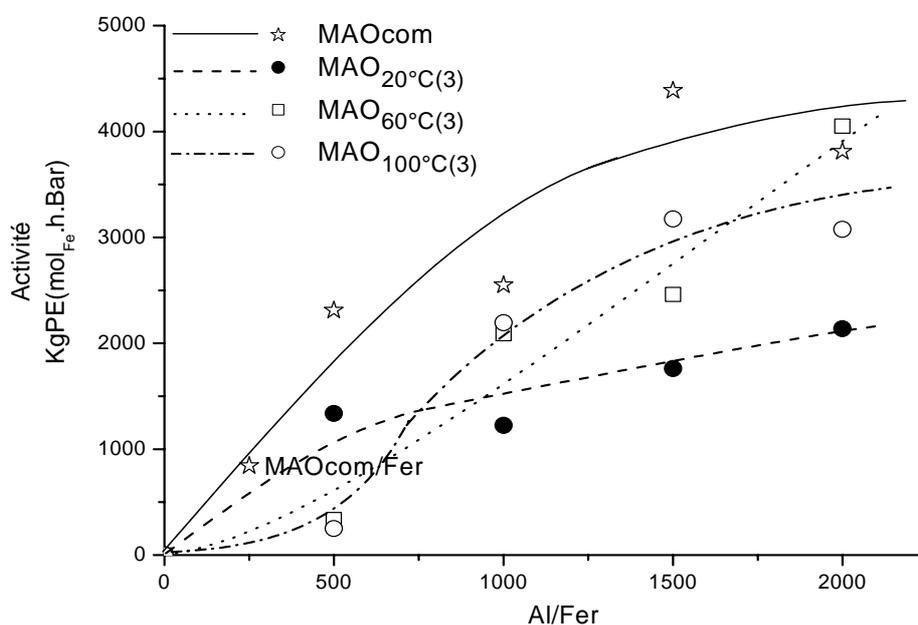


Figure 49: Comparaison des activités catalytiques lors de la polymérisation de l'éthylène par $\text{MeDIP}(2,6\text{-iPrPh}_2)\text{FeCl}_2$ en fonction de la source de MAO utilisée

IV. Polymérisation de l'éthylène par MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ activé par les dérivés issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone à 20°C

L'activation du dérivé MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ par les produits issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone (TMA/BZ \geq 1) a été examinée selon la même approche que précédemment. Les structures des deux composés principalement formés, l'homo-dimère (III) et l'hétéro-dimère (IV) sont représentées Figure 50.

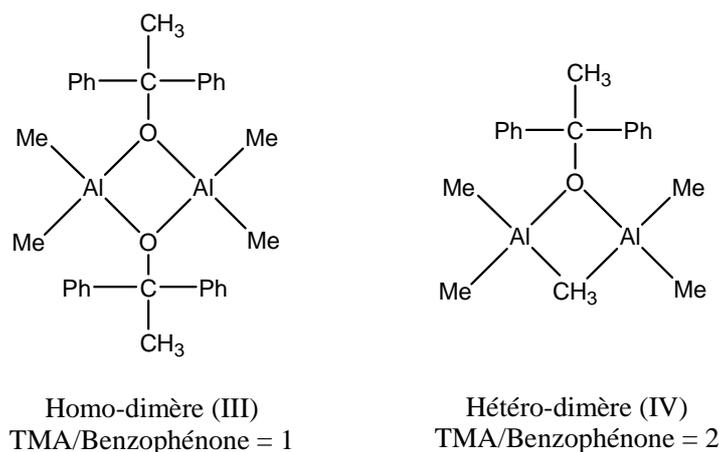


Figure 50: Structure des composés (III) et (IV) issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone à 25°C dans le toluène

A. Activation par l'homo-dimère (III) (R'=1)

Les nombreux essais effectués montrent que le dérivé (III) est incapable d'activer le catalyseur à base de fer, et ce quel que soit le rapport [(III)]/[Fer] utilisé. Ce résultat n'est pas surprenant puisque ce composé ne contient pas de motif MAO ou TMA et nous avons précédemment montré par spectroscopie UV-visible son incapacité à méthyler ou cationiser le métallocène *rac*-EBIZrCl₂.

B. Activation par l'hétéro-dimère (IV) (R'=2)

Contrairement au dérivé précédent formé pour R'=1, l'hétéro-dimère (IV) permet d'activer le catalyseur à base de fer. Le Tableau 17 regroupe les caractéristiques des essais réalisés.

[(IV)]/[Fer]	Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	% massique d'oligomères	Mw (g/mol)	Ip
100	356	0	166000	5,3
200	473	0	183000	11,3
300	952	0	180000	22,8
400	1080	8	298000	large
500	1284	6	453000	large
1000	2175	nd	nd	large

Tableau 17: Polymérisation de l'éthylène en présence du système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$ (IV) ; $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_{Fe}$, $30^\circ C$, 50mL de toluène, $P_{Et}=1 \text{ Bar}$

L'activité catalytique augmente de façon presque linéaire avec le rapport [(IV)]/[Fer] employé, tout comme la masse molaire des polyéthylènes obtenus qui atteint environ 500000g/mol pour un rapport [(IV)]/[Fer] = 1000 (voir figure 51).

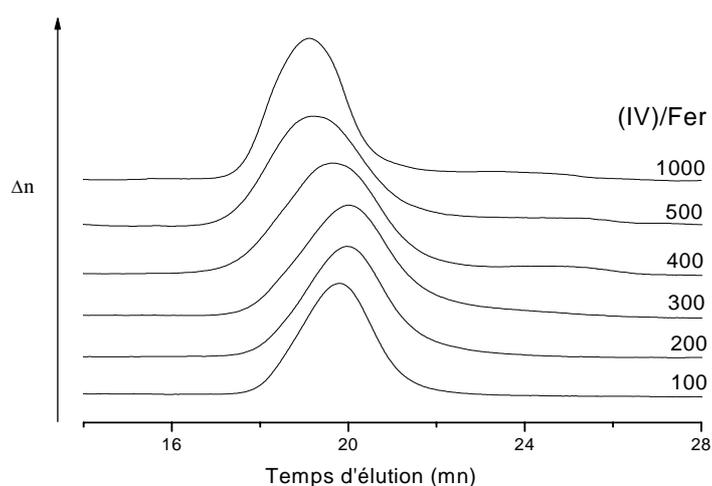


Figure 51: CES des polyéthylènes obtenus lors des polymérisations par le système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$ (IV)

Jusqu'à un rapport [(IV)]/[Fer] = 300, une seule population est présente dont l'indice de polymolécularité augmente avec le rapport [(IV)]/[Fer]. Au delà de 300, on observe un élargissement du pic à sa base dû à la présence de chaînes de masse molaire plus faible.

Nous pouvons expliquer le potentiel de l'hétéro-dimère (IV) à activer le catalyseur au fer par la présence du motif TMA complexé dans sa structure. A la vue des chromatogrammes obtenus, ce complexe ne peut être considéré comme un simple « donneur de TMA ». En effet, alors qu'avec le TMA « libre », les polyéthylènes contiennent toujours une forte fraction d'oligomères, ceux obtenus avec l'hétéro-dimère (IV) ne présentent pas (ou très peu) de deuxième population de faibles masses molaires. Ainsi, dans cette configuration, le « motif TMA » voit sa capacité à générer du transfert à l'aluminium fortement diminuée voire annihilée. Ceci peut s'expliquer par la lacune électronique de l'atome d'aluminium déjà occupée par l'atome d'oxygène, interdisant ainsi l'interaction $Al \rightarrow CH_{2\alpha}$, comme il est proposé Schéma 22.

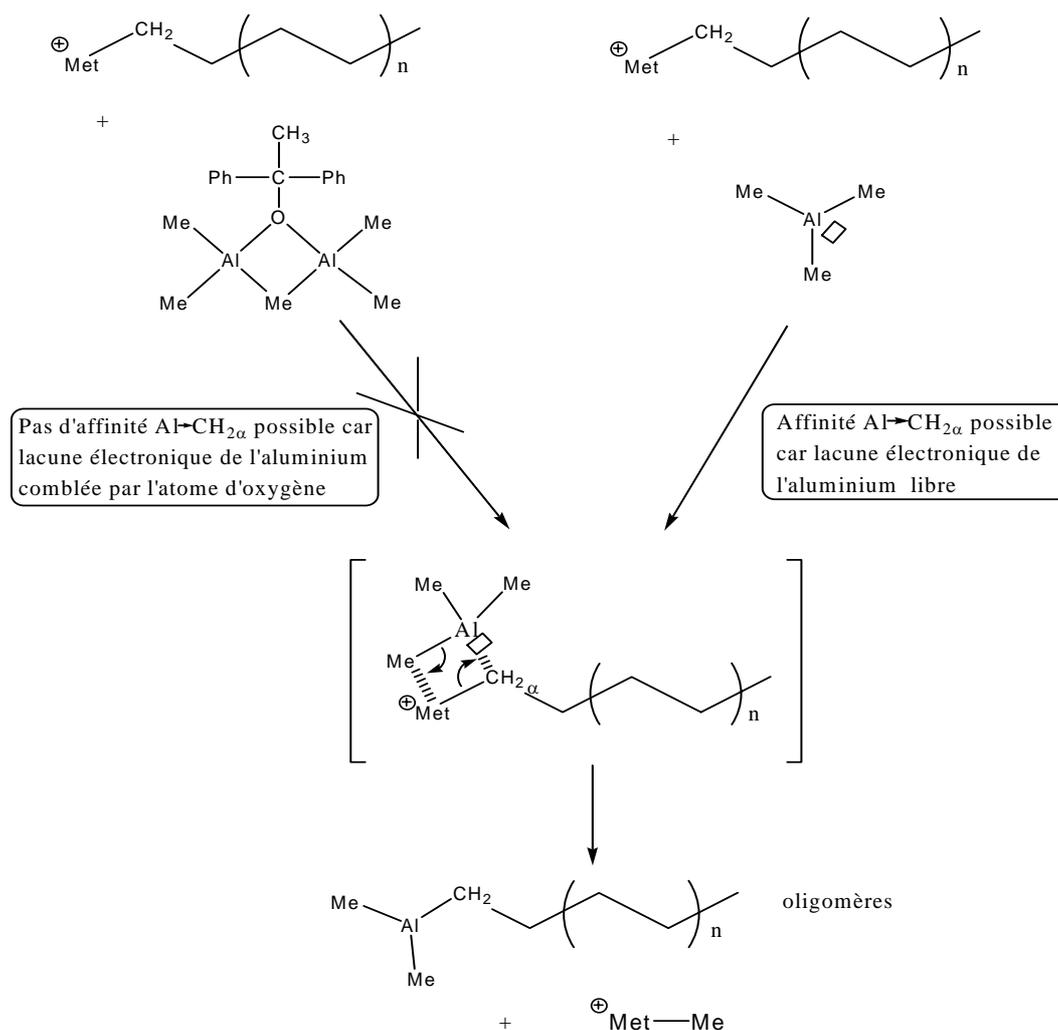


Schéma 22: Mécanisme de transfert au triméthylaluminium libre et complexé

C. Activation par les mélanges composés d'homo-dimère (III) et d'hétéro-dimère (IV)

Des polymérisations de l'éthylène ont été effectuées par activation de MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ par des mélanges composés de (III) et (IV) obtenus tel que $1 < \text{TMA/BZ} < 2$. Contrairement aux expériences précédentes, le rapport [Al]/[Fer] est gardé constant et égal à 1000 ; seule varie la composition du mélange activateur.

Le Tableau 18 regroupe les caractéristiques des polymérisations effectuées.

TMA/BZ	[Al]/[Fer] = 1000		Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	Ip	Mw (g/mol)
	(IV)	(III)			
1.1	90	410	194	4.68	20700
1.33	250	250	473	4.66	145000
1.45	310	190	634	5.99	36100
1.58	367	133	564	7.74	257900
1.79	443	57	877	6.67	43900
2	500	0	1284	large	453000

Tableau 18: Polymérisation de l'éthylène par MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ activé par des mélanges de (III) et (IV) obtenus pour $1 < \text{TMA/BZ} < 2$, à 25°C ; $0,8 \cdot 10^{-6}$ mol_{Fe}, 30°C, toluène, $P_{Et}=1$ Bar

L'activité catalytique augmente de façon régulière avec le rapport TMA/BZ, pour un rapport [Al]/[Fer] constant. Cela paraît logique dans la mesure où plus le rapport TMA/BZ est élevé, plus la proportion de (IV), seule entité capable d'activer le dérivé du fer, augmente dans le mélange. Si l'on considère uniquement la concentration en hétéro-dimère (IV) dans le mélange, on peut s'attendre à une correspondance avec la courbe d'activité obtenue lors d'une activation du fer par l'hétéro-dimère seul. Or, comme on peut le constater Figure 52, l'activité catalytique observée à la même concentration par le mélange des composés (III) et (IV) est toujours inférieure à celle obtenue avec le dérivé (IV) seul. Cette baisse d'activité est attribuable à la présence de l'homo-dimère (III) pour les raisons déjà évoquées, à savoir un comportement de base de Lewis de ce dernier venant créer une interaction avec les espèces actives. Cet effet néfaste a notamment été mis en évidence lors de l'étude par spectroscopie UV-visible de l'activation de *rac*-EBIZrCl₂ par MAOcom pour [Al]/[Zr]=200 en présence de

(III). La baisse de l'activité n'est pas la seule répercussion de la présence de (III) ; les indices de polymolécularité des polymères obtenus dans le cas d'une activation par les mélanges de (III) et (IV) sont beaucoup plus faibles. Cette diminution de l'indice de polymolécularité est imputable à une diminution des réactions de transfert en présence de l'homo-dimère (III).

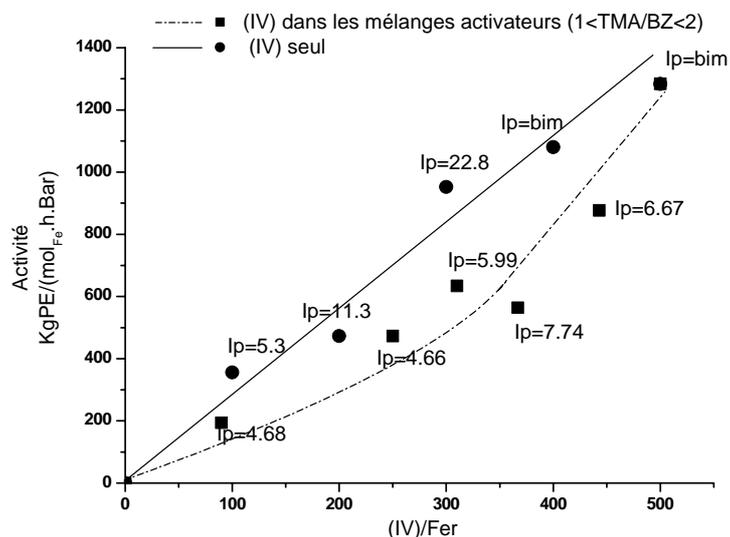


Figure 52: Activités en polymérisation de l'éthylène par $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$. Activation par (IV) seul : (●), par mélange (III) + (IV) : (■)

Les CES des polymères obtenus sont présentés Figure 53.

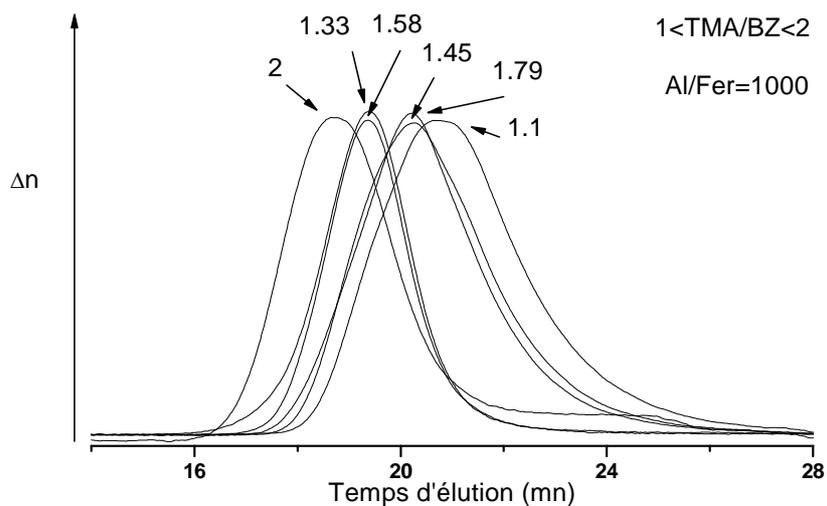


Figure 53: CES des polyéthylènes obtenus lors des polymérisations par le système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2 / [(III)+(IV)]$

Les masses molaires des polymères obtenus en présence de dimère ($R' = 1,1 ; 1,33 ; 1,45 ; 1,58$ et $1,79$) sont toujours nettement inférieures à celles observées lors de l'activation par l'hétéro-dimère (IV) seul ($< 200000 \text{ g.mol}^{-1}$), même à rapport $[(IV)]/[Fe]$ égal ; leur évolution ne semble pas présenter d'évolution logique en fonction de la proportion de (III) et (IV).

Cette étude montre que lors de l'activation par l'hétéro-dimère (IV), la présence de l'homodimère (III) diminue l'activité catalytique ainsi que la masse molaire des polyéthylènes. Il permet toutefois de réduire l'indice de polymolécularité des polyéthylènes obtenus, en limitant les réactions de transfert.

D. Activation par les mélanges composés d'hétéro-dimère (IV) et de TMA ($R' > 2$)

Le Tableau 19 rassemble les données des polymérisations effectuées lors de l'activation par un mélange composé de (IV) et de TMA, obtenu pour $TMA/BZ > 2$. Ces essais sont effectués pour un rapport $[Al]/[Fe]$ constant et égal à 1000.

TMA/BZ	[Al]/[Fe] = 1000		Activité KgPE/(mol _{Fe} .h.Bar)	% massique d'oligomères	Mw (g/mol) (Fraction polymère)	Ip
	(IV)	TMA				
2	500	0	1284	6	453	bim
2.5	400	200	997	55	2271	bim
4	250	500	312	35	5205	bim
13.33	75	850	59	35	525.3	bim

Tableau 19: Polymérisation de l'éthylène par le système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2 / [(IV)+TMA]$;
 $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol}_{Fe}$, $30^\circ C$, 50 mL de toluène, $P_{Et} = 1 \text{ Bar}$

L'évolution de l'activité catalytique en fonction du rapport TMA/BZ est présentée Figure 54.

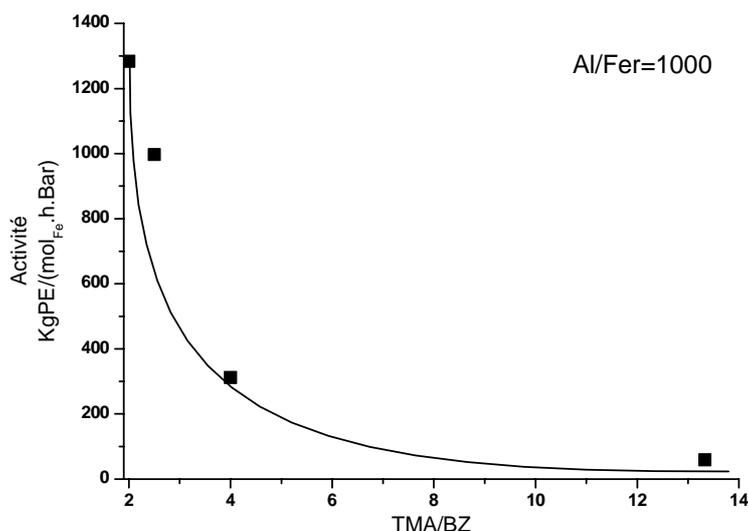


Figure 54: Evolution de l'activité catalytique lors de la polymérisation de l'éthylène par MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂ en fonction du rapport TMA/BZ ; [Al]/[Fer]= 1000

Nous avons vu précédemment que l'hétéro-dimère (IV) et le TMA sont tout deux capables d'activer ce complexe du fer. Plus le rapport TMA/BZ augmente ($R' > 2$), plus la proportion de TMA présent est importante ; ceci se traduit par un fort taux d'oligomères. Si l'on fait abstraction du TMA et que l'on trace l'évolution de l'activité en fonction du rapport [(IV)]/[Fer], on trouve une tendance similaire à celle observée lors d'une activation par le dérivé (IV) seul, (Figure 55). Cette observation laisse supposer que l'activation est préférentiellement causée par l'hétéro-dimère (IV) par rapport au TMA, ce dernier étant pour sa part responsable des réactions de transfert expliquant la présence des chaînes de faible masse molaire. Par contre, l'activité est toujours inférieure à celle obtenue en présence de l'hétéro-dimère seul, ce qui suggère à nouveau de possibles interactions défavorables entre le TMA et, soit les espèces actives, soit le dérivé (IV).

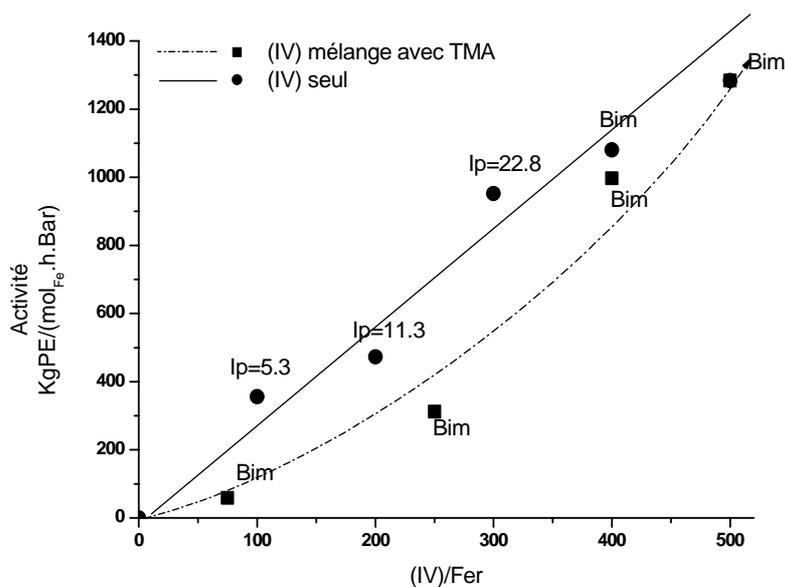


Figure 55: Activités en polymérisation de l'éthylène par $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2$, activation par (IV) seul : (●) et par mélange TMA + (IV) : (■)

L'analyse des masses molaires de la fraction polymère des polyéthylènes (Figure 56) montre que celles-ci sont très supérieures à celles obtenues avec l'hétéro-dimère seul et sont comparables à celles observées dans le cas d'une activation par le TMA seul. Cette observation recoupe l'hypothèse précédente, à savoir que du TMA en excès peut venir se complexer fortement sur le site catalytique, ce qui diminue le nombre de sites actifs et entraîne une augmentation de la masse molaire des chaînes.

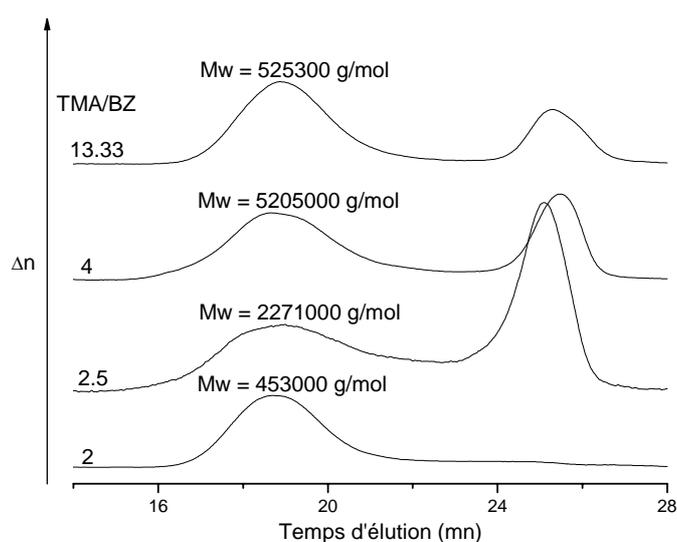
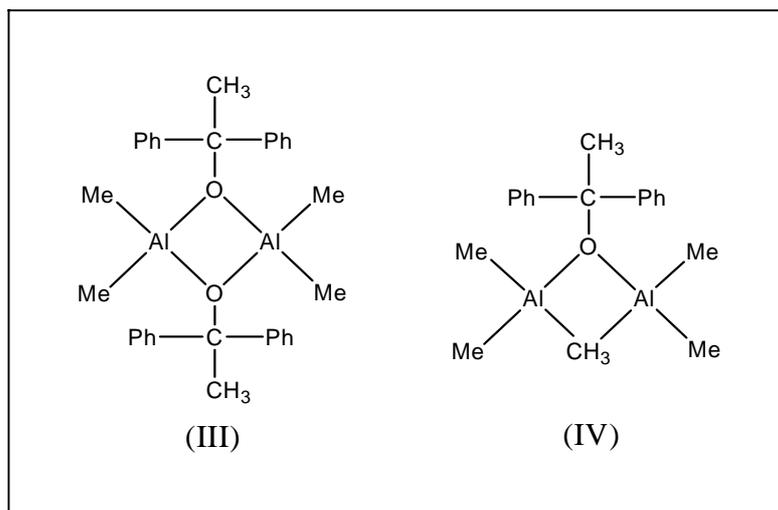


Figure 56: CES des polyéthylènes obtenus lors des polymérisations par le système $MeDIP(2,6-iPrPh_2)FeCl_2 / [(IV)+TMA]$

CONCLUSION

Les dérivés (III) et (IV) issus de la réaction entre le TMA et la benzophénone ont été testés comme activateur du dérivé MeDIP(2,6-iPrPh₂)FeCl₂ pour la polymérisation de l'éthylène. Même s'il ne permet pas d'atteindre les activités observées lors d'une activation par le MAOcom, le dérivé (IV) obtenu pour TMA/BZ= 2, est un meilleur activateur comparé au TMA seul. Pourtant, nous attribuons sa capacité d'activation à la présence du motif TMA qui, complexé, voit son aptitude à venir bloquer les sites actifs et sa propension à transférer grandement diminuées, évitant ainsi la formation d'oligomères comme c'est le cas avec le MAOcom. Encore fois, nous avons montré que la présence de composé alcoxy-aluminiques, ici le dérivé (III) obtenu pour TMA/BZ= 1, entraîne une diminution de l'activité globale du système catalytique.



Conclusion

Générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons montré que la synthèse de composés de type méthylaluminoxane peut être réalisée par voie non hydrolytique, en particulier par réaction entre l'acide benzoïque (AB) ou la benzophénone (BZ) et le triméthylaluminium (TMA). Dans le cas de l'acide benzoïque, l'analyse des réactions élémentaires intervenant avec le TMA montre que le rapport TMA/AB initial utilisé ainsi que la température de réaction sont deux paramètres ayant une grande influence sur les caractéristiques du MAO obtenu. Ainsi, le degré d'oligomérisation du MAO augmente avec la température de réaction. Nous avons montré que la synthèse de ces MAO non-hydrolytiques est accompagnée de la formation de composés tiers. La nature de ces sous-produits dépend du mode de préparation ; à 20°C, plusieurs dérivés organo-aluminiques peuvent se former (PhCOOAlMe_2 et $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$), alors qu'à plus haute température la quasi totalité des sous-produits est constituée de composés organiques. Ces sous-produits ne sont pas toujours inertes et peuvent affecter le pouvoir activateur des structures MAO. L'analyse par spectroscopie UV-visible de l'évolution du spectre du métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ en présence de ces MAO de synthèse a démontré leur capacité à monométyler puis cationiser l'atome de zirconium. Bien que légèrement inférieures à celles relevées avec le MAO hydrolytique, les valeurs des activités catalytiques observées lors de la polymérisation de l'éthylène ou de l'hex-1-ène par *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂ activés par ces MAO démontrent leur efficacité en tant qu'activateur pour les dérivés des métaux de transition.

Contrairement à l'acide benzoïque, en présence de TMA, la benzophénone ne conduit pas, à 20°C, à la formation de structures de type méthylaluminoxane. En fonction du rapport TMA/BZ initial, deux dérivés alcoxy-aluminiques peuvent être formés. Les études spectroscopiques réalisées en présence du dérivé (IV), obtenu pour un rapport TMA/BZ= 2, ont montré sa capacité à monométyler le catalyseur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂. Cette similitude de comportement avec le TMA « libre » peut être expliquée par la présence d'un motif TMA dans la structure du composé hétéro-bimétallique formé. La caractérisation des polyéthylènes obtenus à partir de MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂ associé au dérivé (IV) a montré que dans cette configuration, le TMA voit sa capacité à transférer fortement diminuée.

Les études spectroscopiques et les polymérisations effectuées en présence des dérivés PhCOOAlMe_2 , $\text{PhCMe}_2\text{OAlMe}_2$ et $[\text{Ph}_2\text{CMeOAlMe}_2]_2$ issus de la réaction entre l'acide benzoïque ou la benzophénone et le TMA montrent que ces dérivés ont également une action néfaste sur le processus d'activation des catalyseurs et entraînent une baisse significative de l'activité catalytique. Ces résultats peuvent s'expliquer par le comportement de base de Lewis de ces composés vis à vis du métal de transition ou des sites acides du MAO créant ainsi des interactions défavorables avec les espèces actives ou en charge de l'activation.

Ce travail montre la possibilité de synthétiser des activateurs aluminiques efficaces pour la catalyse Ziegler-Natta par réaction d'un trialkylaluminium avec des composés organiques. Les résultats montrent également que les dérivés secondaires (alcoxy-aluminiques tiers) formés lors de la synthèse de ces activateurs peuvent se comporter comme des poisons. Ceci devra être pris en compte dans des études futures pour le choix des réactifs à utiliser pour générer de nouvelles structures MAO par voie non-hydrolytique.

Références Bibliographiques

- [1] H. Cramail, K. Radhakrishnan, A. Deffieux, in *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 5, **2002**, p. 49.
- [2] S. A. Sangokoya, Albemarle Corporation, US Patent (1998), **6013820**.
- [3] G. M. Smith, S. W. Palmaka, J. S. Rogers, D. B. Malpass, Akzo Nobel nv, US Patent (1998), **5831109**.
- [4] A.Meister, T. Mole, in *Aust. J. Chem*, Vol. 27, **1974**, p. 1655.
- [5] E. C. Ashby, J.Laemmle, H. M. Neumann, in *Organometallic Alkylation Reactions*, **1968**, p. 5179.
- [6] E. C. Ashby, J. Laemmle, G. E. Parris, in *J. Organometal. Chem*, Vol. 19, **1969**, p. 24.
- [7] H. M. Neumann, J. Laemmle, E. C. Ashby, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 95, **1972**, p. 2597.
- [8] E. A. Jeffery, T. Mole, in *Aust. J. Chem*, Vol. 23, **1970**, p. 715.
- [9] A.Meister, T. Mole, in *Aust. J. Chem*, Vol. 27, **1974**, p. 1665.
- [10] K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, P. François, A. Momtaz, in *Macromol. Rapid. Commun*, Vol. 23, **2002**, p. 829.
- [11] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 199, **1998**, p. 1451.
- [12] J.-N. Pedeutour, H. Cramail, A. Deffieux, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 174, **2001**, p. 81.
- [13] J.-N. Pedeutour, H. Cramail, A. Deffieux, in *J. Molecular. Catalysis A*, Vol. 3262, **2001**, p. 1.
- [14] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 199, **1998**, p. 1459.
- [15] Giannetti, G. Nicoletti, R. Mazzochi, in *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, Vol. 23, **1985**, p. 2117.
- [16] P. J. J. Pieters, J. A. M. V. Beck, M. F. H. V. Tol, in *Macromol. Rapid. Commun*, Vol. 16, **1995**, p. 463.
- [17] M. Ystenes, J. L. Eilersten, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, A. Stovng, in *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, Vol. 38, **2000**, p. 3106.
- [18] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 201, **2000**, p. 558.

- [19] I. Tritto, C. Meales, M. C. Sacchi, in *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 198, **1997**, p. 3963.
- [20] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, in *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 120, **1998**, p. 4049.
- [21] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. P. White, D. Williams, in *Chem. Commun*, **1998**, p. 849.
- [22] Q. Wang, H. Yang, Z. Fan, in *Macromol. Rapid. Commun*, Vol. 23, **2002**, p. 639.
- [23] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Stromberg, A. J. P. White, D. J. Williams, in *J. Am. Chem. Soc*, 121, **1999**, p. 8728.

I. Purification des réactifs et solvants

Le catalyseurs ainsi que les dérivés aluminiques utilisés sont très sensibles à l'air.

Les solvants, comme les réactifs, doivent donc être préalablement séchés et manipulés sous atmosphère inerte, ici l'azote. Ce dernier est purifié par passage successif au travers d'une colonne de P₂O₅ puis de tamis moléculaires (mélange 13X et 3A). Avant la mise en contact avec un quelconque composé, la verrerie utilisée est toujours flammée sous vide au moins deux fois.

L'éthylène (Air Liquide) est séché par passage à travers deux colonnes de P₂O₅.

L'hex-1-ène (Sigma-Aldrich, 97%) est tout d'abord passé à travers une colonne d'alumine basique puis stocké en présence de trihexylaluminium (THA) sous azote. Il est distillé sur paroi froide avant son utilisation.

Le toluène (J.T Baker) est d'abord distillé sous hydrure de calcium (CaH₂), puis séché en présence de polystyryllithium. Il est ensuite distillé sur paroi froide avant utilisation.

Le 1,1-diphényléthanol (Lancaster, 99%), *l'acide benzoïque* (Sigma-Aldrich, 99%) et *la benzophénone* (Lancaster, 99%) sont laissés toute une nuit sous vide poussé et sous vive agitation avant utilisation.

Le 2-phényl-2-propanol (Sigma-Aldrich, 97%) est laissé toute une nuit dans un bain d'azote liquide, sous vide poussé et sous vive agitation puis stocké sous azote.

Le méthylaluminoxane (MAO) (Witco, 10%w dans le toluène) est utilisé sans purification particulière. Il est prélevé sous courant d'azote à la seringue (préalablement purgée sous N₂) et introduit dans le milieu réactionnel au travers d'un septum.

Le triméthylaluminium (TMA) (Sigma-Aldrich, 2M dans le toluène) est transféré par canule dans une burette de 20mL séchée. Son introduction dans le milieu réactionnel est effectuée à la canule ou à la seringue.

Les solvants deutérés, CDCl₃ et toluène d-8 (Sigma-Aldrich), sont séchés en présence de tamis moléculaires (13X et 3A), et sont stockés sous N₂.

*Le catalyseur MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂* a été synthétisé suivant la méthode couramment décrite dans la littérature (*J. Am. Chem. Soc.*, vol 121, p.8728, 1999). Après synthèse, son prélèvement s'effectue par pesée directement en boîte à gants où il est stocké. Avant utilisation, il est mis sous vide et sous agitation pendant au moins une heure.

Le catalyseur rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ (Sigma-Aldrich, 97%) est utilisé comme reçu et stocké en boîte à gants. Sa technique de prélèvement particulière est décrite peu après.

II. Modes opératoires

Prélèvement du catalyseur *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂*

Le dosage de *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂* s'effectue via l'utilisation de la spectroscopie UV-visible et non par pesée traditionnelle. En effet, les faibles quantités requises lors de l'utilisation de ce catalyseur sont souvent inférieures au milligramme, ce qui rend la pesée délicate, spécialement en boîte à gants. Nous aurions pu réaliser une solution mère en pesant une quantité plus grande, mais par soucis d'une désactivation progressive de ce composé en solution, nous avons opté pour un dosage par spectroscopie UV-visible. Une faible quantité de *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂* est introduite dans un ballon équipé d'une cellule en quartz (trajet optique de 0,5cm) permettant de réaliser des spectres UV-visible sous atmosphère inerte. Du toluène sec est ensuite introduit jusqu'à solubilisation totale du catalyseur. On effectue alors le spectre d'absorbance de la solution, et on relève la valeur de l'absorbance à $\lambda = 428\text{nm}$. Grâce à une courbe de calibrage réalisée auparavant, le coefficient d'extinction moléculaire (ϵ) de *rac-Et(Ind)₂ZrCl₂* mesuré et estimé à environ $2026 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. On peut alors remonter à la concentration du zirconocène par le biais de la relation de Beer-Lambert : $\text{Abs} = \epsilon \cdot [\text{Zr}] \cdot l$ où

[Zr] désigne la concentration (en mol/L) et l la longueur en cm du trajet optique soit l'épaisseur de la cuve.

Calcul du nombre de moles de MAO pour le MAO commercial

Le MAO commercial est dissous dans le toluène à 10% en masse. Cela signifie que dans 100mL de solution, sont dissous 10g de MAO. Le motif de répétition du MAO $\{Al(Me)O\}$ ayant une masse molaire de 58g/mol, la concentration en MAO est donc égale à $(10/58)/0,1$ soit 1,724mol/L.

III. Description des procédés de polymérisation et de synthèse

Polymérisation de l'éthylène

Dans un Schlenk, sont introduits successivement $0,8 \cdot 10^{-6}$ mole de catalyseur (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ ou MeDIP(2,6-*i*PrPh₂)FeCl₂) déjà en solution, et du toluène est ajouté jusqu'à obtenir un volume total de 50mL. L'éthylène est ensuite introduit à débit constant (1 Bar) dans le Schlenk et la solution est laissée sous agitation à 30°C pendant 10 minutes. La quantité désirée d'activateur (en solution dans le toluène) est alors introduite par seringue. Au bout d'une heure, la polymérisation est stoppée par ajout d'éthanol acidifié. Pour une meilleure précipitation du polymère, de l'éthanol est alors ajouté dans le Schlenk. Le polymère est ensuite filtré (papier filtre), et séché sous vide jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus.

L'activité est mesurée en fonction de la masse de polyéthylène récupérée, de la pression d'éthylène et du temps de polymérisation et est exprimée en Kg_{PE}/(mol_{cata}·heure·Bar).

Dans le cas d'une activation par le MAO_{100°(3)} qui est insoluble, il est introduit en premier dans le Schlenk. Sont alors additionnés le toluène, l'éthylène et enfin le catalyseur.

Polymérisation de l'hex-1-ène

La polymérisation de l'hexène s'effectue dans un dilatomètre afin d'estimer l'activité du système catalytique en présence de ce monomère. La technique de dilatométrie est fondée sur la différence de densité entre le monomère et le polymère (plus dense), se traduisant par une contraction du volume réactionnel, directement reliée à la consommation du monomère. Le type de dilatomètre utilisé est représenté Figure 57.

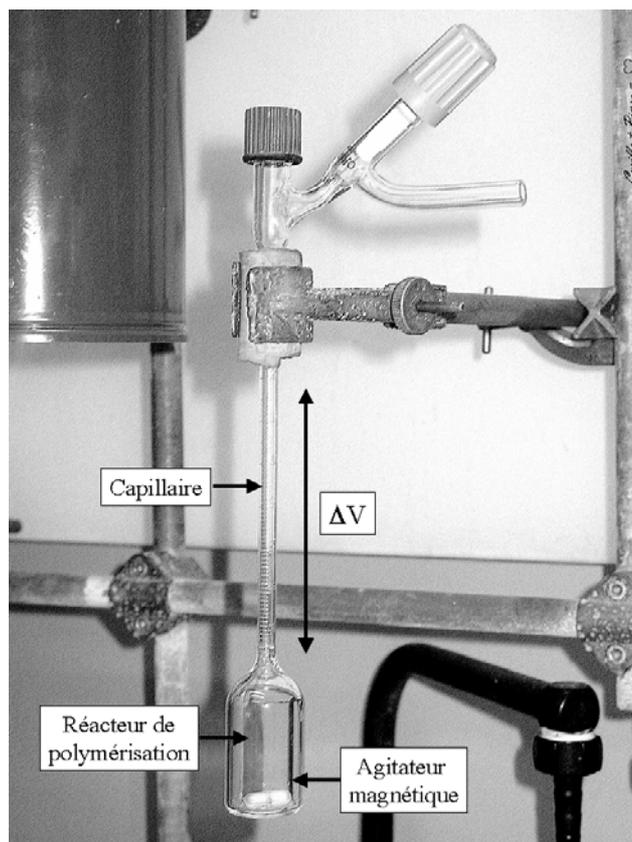


Figure 57: Description des dilatomètres utilisés

Il est en partie composé d'un réacteur de polymérisation (16mL) et d'un tube capillaire gradué permettant de mesurer la contraction de volume en fonction du temps.

Dans le dilatomètre préalablement séché et thermorégulé à 25°C, sont introduits successivement par seringue le catalyseur *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ et l'activateur. Du toluène est alors ajouté par canule jusqu'à ce que le volume de la solution atteigne le bas du capillaire. L'origine des temps est prise dès l'introduction de l'hexène dans le dilatomètre.

Les concentrations initiales en zirconocène et en hexène sont respectivement de l'ordre de $[Zr_0] = 1,5 \times 10^{-4}$ mol/L et $[Hex_0] = 0,5$ mol/L.

L_0 et L_∞ désignant respectivement les hauteurs du volume lues sur le capillaire à t_0 et t_∞ , la conversion en monomère ($([M]_0 - [M]_t) / [M]_0$) est exprimée par la relation $(L_0 - L_t) / (L_0 - L_\infty)$.

Pour un ordre 1 en monomère, l'activité catalytique est déterminée à partir de la valeur de la pente (α) de la courbe $\ln([M]_0 / [M]_t) = f(t)$; soit $\ln[(L_0 - L_\infty) / (L_t - L_\infty)] = f(t)$.

Si le temps est mesuré en minutes, on évalue l'activité par la relation :

Activité catalytique = $(\alpha \cdot 60 \cdot 10^{-3} \cdot 84) / ([Zr_0] \cdot [Hex_0])$ exprimée en Kg_{PH} / (([Zr] · [Hex] · h)

Les polyhexènes sont recueillis par précipitation dans l'éthanol acidifié puis lavés et séchés sous vide.

Synthèse typique des dérivés aluminiques par réaction entre l'acide benzoïque, la benzophénone, l'acide benzoïque, 2-phényl-2-propanol ou 1,1-diphényléthanol et le TMA.

La quantité désirée de composé organique (typiquement 2 grammes) est introduite dans un ballon de 150mL préalablement séché et laissé toute une nuit sous vide et sous agitation. Il est ensuite dissout dans du toluène sec, de façon à obtenir une solution à en environ 0,2 mol/L qui est ensuite refroidie à 0°C par un bain de glace. Le volume adéquat de TMA est alors ajouté au goutte à goutte (rapide) par canule au travers d'un septum.

Dans le cas d'une réaction concernant un des alcools ou l'acide benzoïque, une aiguille est placée sur le septum pour éviter une surpression dangereuse provoquée par la formation de méthane.

Une fois l'addition de TMA terminée, le bain de glace est retiré et la solution est laissée sous agitation, à température ambiante.

Dans le cas où le milieu réactionnel nécessite un traitement thermique, le ballon réactionnel n'est placé dans un bain d'huile qu'une fois revenu à température ambiante.

IV. Techniques d'analyse

Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Varian Cary 3E. Pour éviter tout contact avec l'environnement extérieur, le système à étudier est préparé directement dans un ballon hermétique équipé d'une cellule en quartz de 0,5mm de trajet optique (voir Figure 58).

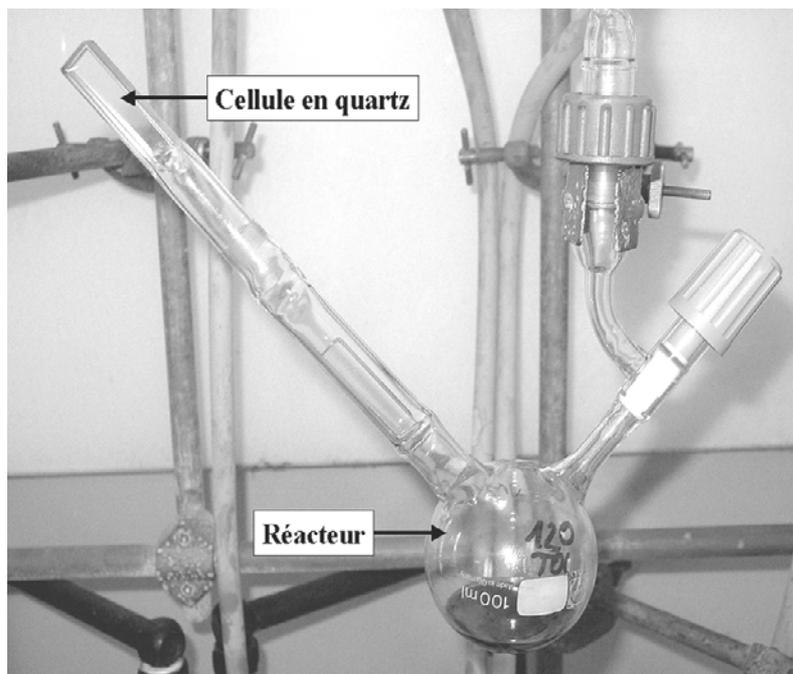


Figure 58: Description du montage utilisé en spectroscopie UV-visible

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisés à l'aide d'un appareil Brüker série AC 200 à 200Mhz. L'analyse s'effectue dans des tubes hermétiques de 5mm de diamètre. Un minimum de 100 scans est effectué et le temps de relaxation entre chaque est de 3 secondes minimum. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm avec comme référence le tétraméthylsilane.

Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires et les indices de polymolécularité des polyéthylènes ont été déterminés par CES haute température. L'appareil utilisé est de type Waters Alliance GPCV2000 équipé de deux colonnes Styragel HT 6E. Il est équipé de deux détecteurs : un viscosimètre et un réfractomètre permettant de déterminer les masses molaires à l'aide d'un calibrage universel. L'éluant utilisé est le 1,2,4-trichlorobenzène à une température de 150°C.

Les masses molaires et les indices de polymolécularité des polyhexènes ont été déterminés par CES sur un appareil de type Varian 5500 équipé d'une colonne PSS SDV linear M (8x300mm) de porosité 5 μm . Il est équipé de deux détecteurs : un réfractomètre (Varian) et un spectromètre UV-visible (Jasco) centré à 254nm. L'éluant utilisé est le THF à température ambiante (1mL/mn) et le système est calibré à partir de polystyrène étalons.

Impact électronique

Les spectres d'impact électronique ont été réalisés au CESAMO (UBx1). Les produits à analyser étant sensibles à l'environnement ambiant, les échantillons ont été préparés en boîte à gants. Les porte échantillons utilisés (diamètre de 1mm) n'étant pas hermétiques, ils ont été stockés sous argon dans des petits flacons, eux-mêmes stockés dans un Schlenk. La seule mise en contact de l'échantillon avec l'air ambiant s'effectue juste avant son introduction dans l'appareil.

Résumé :

ÉTUDE DE L'ACTIVATION DES MÉTALLOCÈNES PAR DE NOUVEAUX DÉRIVÉS ALUMINIQUES : APPLICATION À LA POLYMÉRISATION DES OLÉFINES

La synthèse par voie non-hydrolytique de nouveaux activateurs aluminiques pour la polymérisation Ziegler-Natta a été envisagée par réaction entre le triméthylaluminium (TMA) et l'acide benzoïque (AB) ou la benzophénone (BZ). Dans le cas de l'acide benzoïque, il a été montré que des structures de type méthylaluminoxane peuvent être obtenues. L'étude des réactions mises en jeu montre clairement l'importance de la température de réaction et des rapports TMA/AB ou TMA/BZ utilisés sur la structure et la composition des produits formés.

L'examen par spectroscopie UV/visible du comportement du métallocène *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ en présence de ces composés a permis d'estimer les capacités de ces nouveaux systèmes dans le processus de « cationisation » des zirconocènes. Enfin, une étude de la polymérisation de l'éthylène et de l'hexène a confirmé que certains de ces dérivés sont des activateurs efficaces pour la polymérisation des oléfines par coordination.

Mots-clés : méthylaluminoxane, polyoléfines, métallocène, spectroscopie UV-visible

Summary :

STUDY OF METALLOCENES ACTIVATION BY NEW ALUMINIC DERIVATIVES : APPLICATION TO OLEFINS POLYMERISATION

Access by non-hydrolytic route to new aluminium catalyst activators for Ziegler-Natta polymerisation has been investigated. The procedure involves the reaction of trimethylaluminium (TMA) with benzoic acid (AB) or benzophenone (BZ). Concerning benzoic acid systems, it has been shown that methylaluminoxane-type derivatives can be obtained. Detailed study of occurring reactions reveals clearly the importance of the reaction temperature and TMA/AB or TMA/BZ ratio on the structure and composition of formed products. The follow up by UV/visible spectroscopy of *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ metallocene behaviour in presence of these aluminic systems allowed to estimate their capacity in the "cationisation" process of zirconocenes. Finally, a study of ethylene and hexene polymerisations confirmed that some of the obtained aluminium-based systems are efficient activators for coordinated olefin polymerisation.

Key words : methylaluminoxane, polyolefins, metallocene, UV-visible spectroscopy