

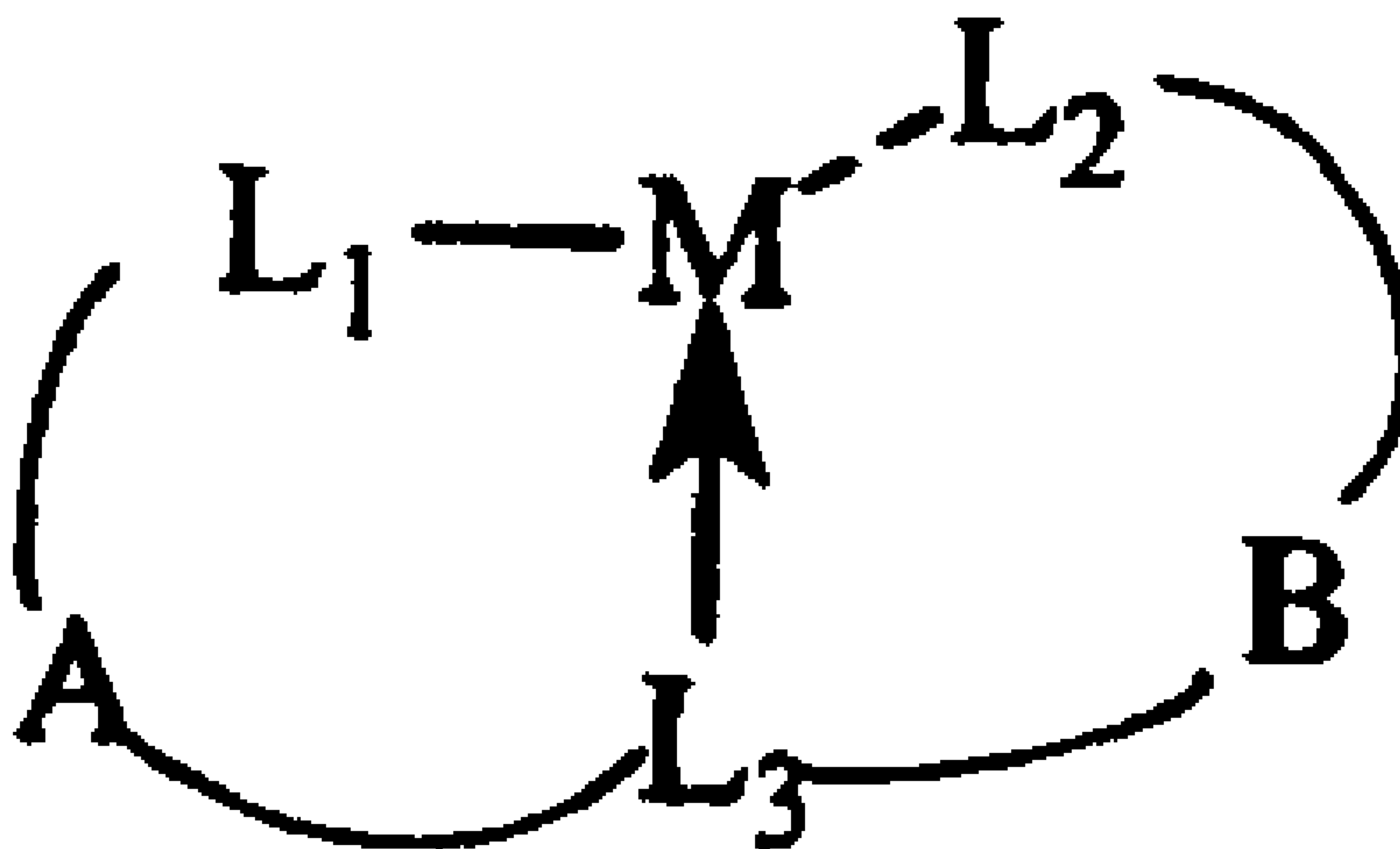


(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/07/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1999/01/21
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/01/20
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2000/01/06
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1998/001433
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1999/002536
(30) Priorité/Priority:
1997/07/08 (OFFICE EUROPEAN DES BREVETS
97401621.4)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07F 7/22* (2006.01),
C07F 3/06 (2006.01), *C08G 63/08* (2006.01),
C08G 63/83 (2006.01), *C08G 63/85* (2006.01),
C08G 65/12 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BERTRAND, GUY, FR;
CAZAUX, JEAN-BERNARD, FR;
FAURE, JEAN-LUC, FR;
NGUYEN, HANH, FR
(73) Propriétaires/Owners:
SOCIETE DE CONSEILS DE RECHERCHES ET
D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.),
FR; ...

(54) Titre : COMPLEXES METALLIQUES AVEC UN LIGAND TRIDENTATE COMME CATALYSEURS DE
POLYMERISATION

(54) Title: METAL COMPLEXES WITH A TRIDENTATE LIGAND AS POLYMERISATION CATALYSTS



(1)

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11, 12 ou 14 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.



(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, FR

(74) **Agent:** GOUDREAU GAGE DUBUC

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

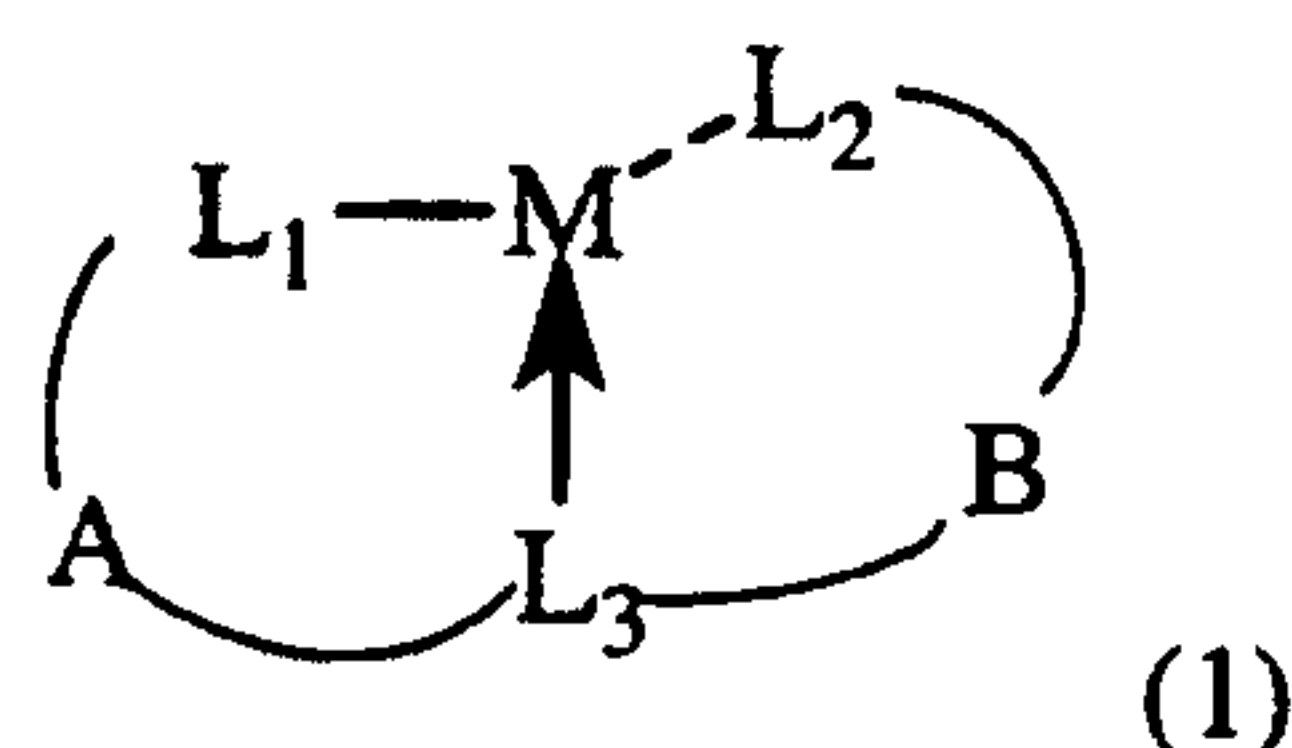
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07F 7/22, C08F 4/16, C07F 3/06, 7/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/02536 (43) Date de publication internationale: 21 janvier 1999 (21.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01433 (22) Date de dépôt international: 6 juillet 1998 (06.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97401621.4 8 juillet 1997 (08.07.97) EP (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.) [FR/FR]; 51/53, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERTRAND, Guy [FR/FR]; 1, rue Mont Vallier, F-31320 Pechbusque (FR). CAZAUX, Jean-Bernard [FR/FR]; 9, rue Emile Jamais, F-30390 Aramon (FR). FAURE, Jean-Luc [FR/FR]; 23, chemin de Garric, F-31200 Toulouse (FR). NGUYEN, Hanh [VN/FR]; Cité Universitaire - Ponsan Bellevue, Rue Maurice Becanne, F-31400 Toulouse (FR). REAU, Régis [FR/FR]; 1, route de Revel, F-31400 Toulouse (FR).		(74) Mandataire: BOURGOUIN, André; Beaufour Ipsen - S.C.A.F., Direction de la Propriété Industrielle, 42, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR). (81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METAL COMPLEXES WITH A TRIDENTATE LIGAND AS POLYMERISATION CATALYSTS (54) Titre: COMPLEXES METALLIQUES AVEC UN LIGAND TRIDENTATE COMME CATALYSEURS DE POLYMERISATION (57) Abstract The invention concerns novel compounds having the elements of group 11, 12 or 14 and a tridentate ligand, a method for preparing them and their use in particular as polymerisation catalyst. (57) Abrégé La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11, 12 ou 14 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.		

COMPLEXES METALLIQUES AVEC UN LIGAND TRIDENTATÉ COMME CATALYSEURS DE POLYMERISATION

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 11, 12 ou 14 et possédant un ligand tridentate, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

Il a été montré que chaque type de catalyseurs utilisés pour les polymérisations ou copolymérisations, donne respectivement des polymères ou des copolymères différents notamment en raison de réactions de transestérification qui conduisent à des inversions des centres stéréogènes (Jedlinski et coll., *Macromolecules*, (1990) 191, 2287 ; Munson et coll., *Macromolecules*, (1996) 29, 8844 ; Montaudo et coll., *Macromolecules*, (1996) 29, 6461). Le problème est donc de trouver des systèmes catalytiques nouveaux afin d'obtenir de nouveaux polymères ou copolymères, et plus particulièrement des copolymères séquencés. L'utilisation de systèmes catalytiques permettant d'obtenir des copolymères séquencés, permet le contrôle de l'enchaînement des monomères afin d'obtenir des copolymères spécifiques possédant des propriétés propres. Ceci est particulièrement intéressant pour les copolymères biocompatibles dont la biodégradation est influencée par cet enchaînement.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1



dans laquelle

M représente un élément des groupes 11, 12 ou 14 ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

E_{15} est un élément du groupe 15 et

R_{15} représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} est un élément du groupe 14 et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule $SO_2R'_{15}$ dans laquelle R'_{15} représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

15 Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.

20 Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropyloxy ou tert-butyloxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio ou éthylthio.

30 Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio.

Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xylyle, mésityle, cuményle. Les radicaux aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphthyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical aryle est tel défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertiobutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio.

10 Les composés de formule I peuvent se présenter sous forme de monomère ou de dimère et plus particulièrement, les composés de formule I dans laquelle M représente un atome de zinc se présentent généralement sous forme de dimère.

L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que

15 M représente un atome d'étain ou de zinc ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un radical de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle E₁₅ est un atome d'azote ou de phosphore et R₁₅ représente un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle et de préférence l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

De préférence, M représente un atome d'étain ou de zinc ; A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ; L₁, L₂ et L₃ représentent, 25 indépendamment, un radical de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle E₁₅ est un atome d'azote et R₁₅ représente un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les 30 exemples, en particulier les produits répondant aux formules suivantes :

- [(Me₂CHNCH₂CH₂)₂NMe]Sn ;
- [(Me₃SiNCH₂CH₂)₂NMe]Sn ;
- [(Me₃SiNCH₂CH₂)₂NMe] Zn.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



- 5 dans laquelle L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



- 10 dans laquelle M a la signification indiquée ci-dessus et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1 telle que définie ci-dessus.

Le composé de formule I peut également s'écrire sous la forme non-ionique suivante $Y-L_1-A-L_3-B-L_2-Y$ (I'). Lorsque Y représente l'atome d'hydrogène, les produits de formule (I) se présentent généralement sous la forme I'.

- 15 La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1, peut être réalisée sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -90 et +50 °C. Les composés 1 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification.

- 20 En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène ; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane ; des éthers tels que le diéthyléther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther, des solvants chlorés tels que dichlorométhane ou chloroforme.

- 25 Dans les composés I, Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène. Le groupement organométallique peut être un composé de formule $R''M_1$ ou R''_3M_2 dans laquelle R'' représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy défini comme précédemment, M_1 est un atome de zinc ou de mercure et M_2 un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement organométallique est choisi parmi les groupements $ZnMe$, $SnMe_3$, $SnBu_3$ ou $PbMe_3$. Le
30 métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium, ou un métal alcalino-terreux tel que le magnésium.

Dans les composés II, Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle ou aryloxy défini

comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

Les produits de départ de formule I sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke
5 et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

Les produits de formule II sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 telle que définie
10 ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire de polymérisation ou copolymérisation. Lors de la mise en œuvre de (co)polymérisation, les composés selon l'invention jouent également le rôle d'initiateur ou de régulateur de chaîne.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs
15 hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides.

Les composés de formule 1 sont particulièrement intéressants également pour la mise en
20 œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on peut citer les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique (lactide et glycolide). Des copolymères aléatoires ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de copolymères, aléatoires ou séquencés, ou de polymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un initiateur de chaînes, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, le dit procédé caractérisé en ce que l'initiateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés de
30 formule (1) telle que définie ci-dessus.

La (co)polymérisation peut s'effectuer soit en solution soit en surfusion. Lors que la (co)polymérisation s'effectue en solution, le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des) substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants,

on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 250 °C ; la plage de température comprise entre 40 et 200 °C s'avère plus avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre 1 et 300 heures, et de préférence entre 1 et 72 heures.

Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique, biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propylène. Les polymères obtenus sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

L'invention concerne également des polymères ou copolymères susceptibles d'être obtenus par la mise en oeuvre d'un procédé tel que décrit ci-dessus. La polydispersité (M_w/M_n) des (co)polymères ainsi obtenus peut être modifiée en laissant le mélange réactionnel à la température de la réaction après que la conversion du (des) monomère(s) soit totale. Les masses des (co)polymères sont peu affectées lors de ce processus. Ces phénomènes sont dûs à des réactions de transestérifications inter- ou intra-moléculaires (Kiecheldorf et coll., *Macromolecules*, (1988) 21, 286).

Brève description des figures :

Figure 1 : Structure du composé de l'exemple 2, telle que déterminée par diffraction des rayons X.

Figure 2 : structure du composé de l'exemple 3, telle que déterminée par diffraction des rayons X.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

6a)

Exemple 1: [(Me₂CHNCH₂CH₂)₂NMe]Sn

M = Sn ; A = B = -CH₂CH₂- ; L₁ = L₂ = NCHMe₂ ; L₃ = NMe

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,00 g (4,7 mmol) de [(Me₂CHNCH₂CH₂)₂NMe]²⁻, 2Li⁺ et 20 ml de diéther. Le mélange réactionnel est refroidi à -78 °C, puis on introduit une suspension de 0,89 g (4,7 mmol) de SnCl₂ dans du diéther. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. La solution est filtrée et le solvant évaporé. Le composé souhaité est isolé sous forme d'une huile jaune (rendement 74 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie RMN du carbone, du proton et de l'étain.

RMN ^1H (C_6D_6 ; 250 MHz) : 1,49 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 6H, CHCH_3) ; 1,54 (d, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 6H, CHCH_3) ; 2,11 (s, 3H, $J_{119\text{SnC}} = 20,2$ Hz, $J_{117\text{SnC}} = 17,5$ Hz, NCH_3) ; 2,37 (m, 4H, CH_2) ; 3,11 (m, 2H, CH_2) ; 3,67 (sept, $J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz, 2H, CHCH_3)

- 5 RMN ^{13}C (C_6D_6 ; 62,896 MHz) : 26,64 (s, CHCH_3) ; 26,93 (s, CHCH_3) ; 49,05 (s, $J_{\text{SnC}} = 53,5$ Hz, NCH_3) ; 54,64 (s, CH_2) ; 55,04 (s, CHCH_3) ; 63,32 (s, CH_2).

RMN ^{119}Sn (C_6D_6 ; 32,248 MHz) : 121,13 ($\nu_{1/2} = 600$ Hz).

Exemple 2 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$

$\text{M} = \text{Sn}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- 10 Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,22 g (4,7 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]^{2-}$, 2Li^+ et 20 ml de diéther. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C , puis on introduit une suspension de 0,89 g (4,7 mmol) de SnCl_2 dans du diéther. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La
- 15 solution est filtrée, le solvant évaporé et le résidu traité au pentane. Après évaporation du solvant, une huile orange est obtenue. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs par cristallisation à -20°C dans du toluène (5 ml) (rendement 80 %). Ce composé est caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique multinucléaire et diffraction des rayons-X (Figure 1 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 20°C .

- 20 Exemple 3 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Zn}$ (sous forme de dimère)

$\text{M} = \text{Zn}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- Dans un Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit 1,1 g (4,2 mmol) de $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ et 20 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C , puis on introduit 2,1 ml de ZnMe_2 (2 M, 4,2 mmole). Le mélange
- 25 réactionnel est ramené à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 3h. Le solvant est ensuite évaporé. On obtient une huile jaune foncé. On chauffe encore cette huile à 110°C pendant 4h. Le composé souhaité est lavé avec 5 ml de pentane (3 fois) et isolé sous forme de cristaux blancs (rendement 75%). Ce composé est caractérisé par spectroscopie RMN et diffraction des rayons X (Figure 2 et tableau 2 ci-dessous).

- 30 RMN ^1H (C_6D_6 ; 250 MHz) : 0,25 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 0,30 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 2,11 (s, 6H, NCH_3) ; 2,24 (m, 8H, CH_2) ; 3,05 (m, 8H, CH_2).

RMN ^{13}C (C_6D_6 ; 50,323 MHz) : 3,22 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 3,28 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ; 44,49 (s, NCH_3) ; 47,66 (s, CH_2) ; 47,72 (s, CH_2) ; 60,31 (s, CH_2) ; 65,91 (s, CH_2).

Exemple 4 : préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$, 6,67 g (46,3 mmol) de D,L-lactide et 70 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75 °C pendant 2,5 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 60 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses voisines ($M_w/M_n=1,43$) et élevées ($M_w = 62500$).

10 Exemple 5: préparation d'un poly(D,L-lactide)

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,02 g (0,062 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Zn}$, 0,621 g (43,1 mmol) de D,L-lactide et 50 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30 °C pendant 36 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton ; la conversion du monomère est de 92 %. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polystyrène (PS) de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant des masses élevées ($M_w = 34654$).

Exemple 6 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) séquencé

20 Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{Sn}$, 5,00 g (34,72 mmol) de D,L-lactide et 70 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75°C pendant 4 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion du monomère est supérieure à 95 %. A la solution précédente est ajouté 1,00 g (8,6 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 75 °C pendant 1 heure. L'analyse d'un aliquot par RMN du proton montre qu'un copolymère est formé. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) est de 8/1. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ($M_w/M_n = 2,35$) de masses élevées ($M_w = 68950$).

Exemple 7: modification de la polydispersité d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide)

Un copolymère préparé selon l'exemple 4 ($M_w/M_n = 2,35$) est laissé à 75°C pendant 20 heures. L'analyse GPC d'un aliquot montre que la dispersité a augmentée et que la masse reste constante ($M_w/M_n = 2,69$; $M_w = 68850$). Le mélange est à nouveau

abandonné 20 heures à 75°C. L'analyse GPC d'un aliquot montre que la dispersité commence à baisser et que la masse reste à peu près constante ($M_w/M_n = 2,02$; $M_w = 65659$). Après 40 heures supplémentaires de chauffage à 75°C, la polydispersité est de 1,53 pour des masses de 62906.

5 **Exemple 8** : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,21 mmol) de $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Sn$, 4,70 g (32,63 mmol) de D,L-lactide et 1,00 g (8,61 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est chauffé à 178°C pendant 1,2 heures. Le polymère est caractérisé par RMN du carbone et
10 du proton ; la conversion des monomères est totale. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, l'échantillon est composé de polymères ayant une polydispersité (M_w/M_n) de 2,24 et des masses (M_w) de 21650.

15 **Exemple 9** : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire ayant une composition lactide/ glycolide proche de 50/50

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,01 g (0,031 mmol) de $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Zn$, 5,55 g (38,5 mmol) de D,L-lactide et 1,91g (16,5 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180°C pendant 144 minutes. Une analyse par RMN du proton permet
20 de vérifier que la conversion des monomère est de 76 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 46/54. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ($M_w/M_n = 1,82$) de
25 masses élevées ($M_w = 36192$).

Exemple 10 : préparation d'un copolymère (D,L-lactide / glycolide) aléatoire de masses élevées ayant une composition lactide/ glycolide proche de 70/30

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,015 g (0,046 mmol) de $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Zn$, 13,3 g
30 (92,4 mmol) de D,L-lactide et 3,1g (26,4 mmol) de glycolide. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 180°C pendant 5 heures. Une analyse par RMN du proton permet de vérifier que la conversion des monomère est de 68 % de lactide et 100% de glycolide. Le rapport des intégrales des signaux correspondants à la partie polylactide (5,20 ppm) et polyglycolide (4,85 ppm) permet d'évaluer la composition du copolymère à 68% de lactide
35 et 32% de glycolide. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de

standards de PS de masses 761 à 400000, ce copolymère est un mélange de macromolécules ($M_w/M_n = 2,30$) de masses élevées ($M_w = 71281$).

Tableau 1: longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 2.

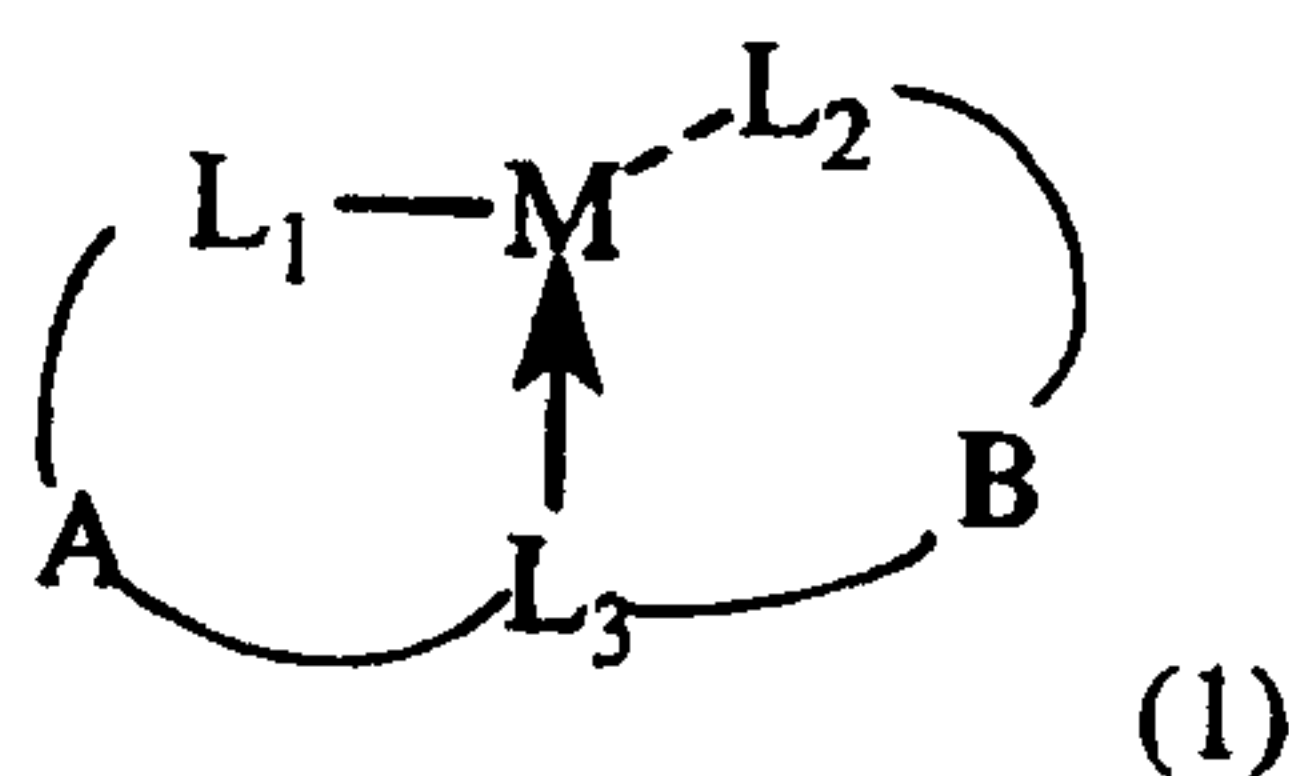
Sn(1)-N(1)	2,117(6) Å	C(4)-C(5)	1,497 (11) Å
Sn(1)-N(2)	2,323 (6) Å	C(5)-N(2)	1,485 (10) Å
Sn(1)-N(3)	2,082 (5) Å	N(2)-C(6)	1,483 (10) Å
N(1)-Si(1)	1,712 (6) Å	N(2)-C(7)	1,488 (9) Å
N(3)-Si(2)	1,706 (13) Å	C(7)-C(8)	1,528 (11) Å
N(1)-C(4)	1,458 (9) Å	C(8)-N(3)	1,426 (9) Å
N(1)-Sn(1)-N(2)	77,4(2) °	N(2)-Sn(1)-N(3)	79,0 (2) °
Sn(1)-N(1)-C(4)	116,7 (4) °	Sn(1)-N(3)-C(8)	109,4 (4) °
N(3)-Sn(1)-N(1)	98,1 (2) °		

Tableau 2: longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour le composé de l'exemple 3.

Zn(1)-N(1)	2,105 (2)	C(4)-C(5)	1,523 (3)
Zn(1)-N(2)	2,239 (2)	C(5)-N(2)	1,479 (3)
Zn(1)-N(3)	1,907 (2)	N(2)-C(6)	1,473 (3)
Zn(1)-N(1)A	2,025 (2)	N(2)-C(7)	1,484 (3)
Si(1)-N(1)	1,736 (2)	C(8)-N(3)	1,465 (3)
N(3)-Si(2)	1,694 (2)	C(7)-C(8)	1,514 (3)
N(1)-C(4)	1,492 (2)	N(1)-Zn(1)-N(1)A	92,49 (6)
N(1)-Zn(1)-N(2)	85,25 (6)	N(3)-Zn(1)-N(2)	86,96 (7)
C(4)-N(1)-Zn(1)	103,84 (11)	C(8)-N(3)-Zn(1)	106,13 (12)
N(3)-Zn(1)-N(1)	124,48 (7)	Zn(1)-N(1)-Zn(1)A	87,51 (6)

REVENDICATIONS

1. Les composés de formule générale 1



dans laquelle

M représente Zn, Cd, Hg, Ge, Sn ou Pb ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, un radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

E₁₅ est un élément du groupe 15 et

R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂R'₁₅ dans laquelle R'₁₅ représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène.

2. Les composés de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1,

- 13 -

caractérisée en ce que

M représente un atome d'étain ou de zinc ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone ;

L_1 , L_2 et L_3 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou aryle.

3. Les composés selon la revendication 2 caractérisés en ce que A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone.

4. Les composés selon la revendication 2 ou 3 caractérisés en ce que R, R' et R'' représentent indépendamment l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle.

5. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que

M représente un atome d'étain ou de zinc ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L_1 , L_2 et L_3 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle.

6. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 5 et répondant aux formules suivantes :

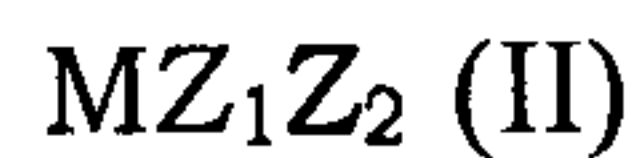
- $[(Me_2CHNCH_2CH_2)_2NMe]Sn$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]Sn$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe] Zn$.

7. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I

- 14 -



dans laquelle L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle M a la signification indiquée à la revendication 1 et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1.

8. Utilisation des produits de formule 1 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 6, en tant que catalyseur de polymérisation ou copolymérisation.
9. Utilisation selon la revendication 8 pour la polymérisation ou copolymérisation d'hétérocycles.
10. Utilisation selon la revendication 9 caractérisée en ce que lesdits hétérocycles sont des époxydes.
11. Utilisation selon la revendication 10 caractérisée en ce que lesdits époxydes sont l'oxyde de propylène.
12. Utilisation selon la revendications 8, pour la polymérisation ou copolymérisation d'esters cycliques.
13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que lesdits esters cycliques sont les esters cycliques de l'acide lactique et/ou glycolique.
14. Procédé de préparation de copolymères, séquencés ou aléatoires, ou de polymères, qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et éventuellement un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 250 °C pendant 1 à 300 heures, ledit procédé caractérisé en ce que l'initiateur de chaînes et le catalyseur de polymérisation sont représentés par le même composé qui est choisi parmi les composés selon les

- 15 -

revendications 1 à 6.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes ou les esters cycliques.

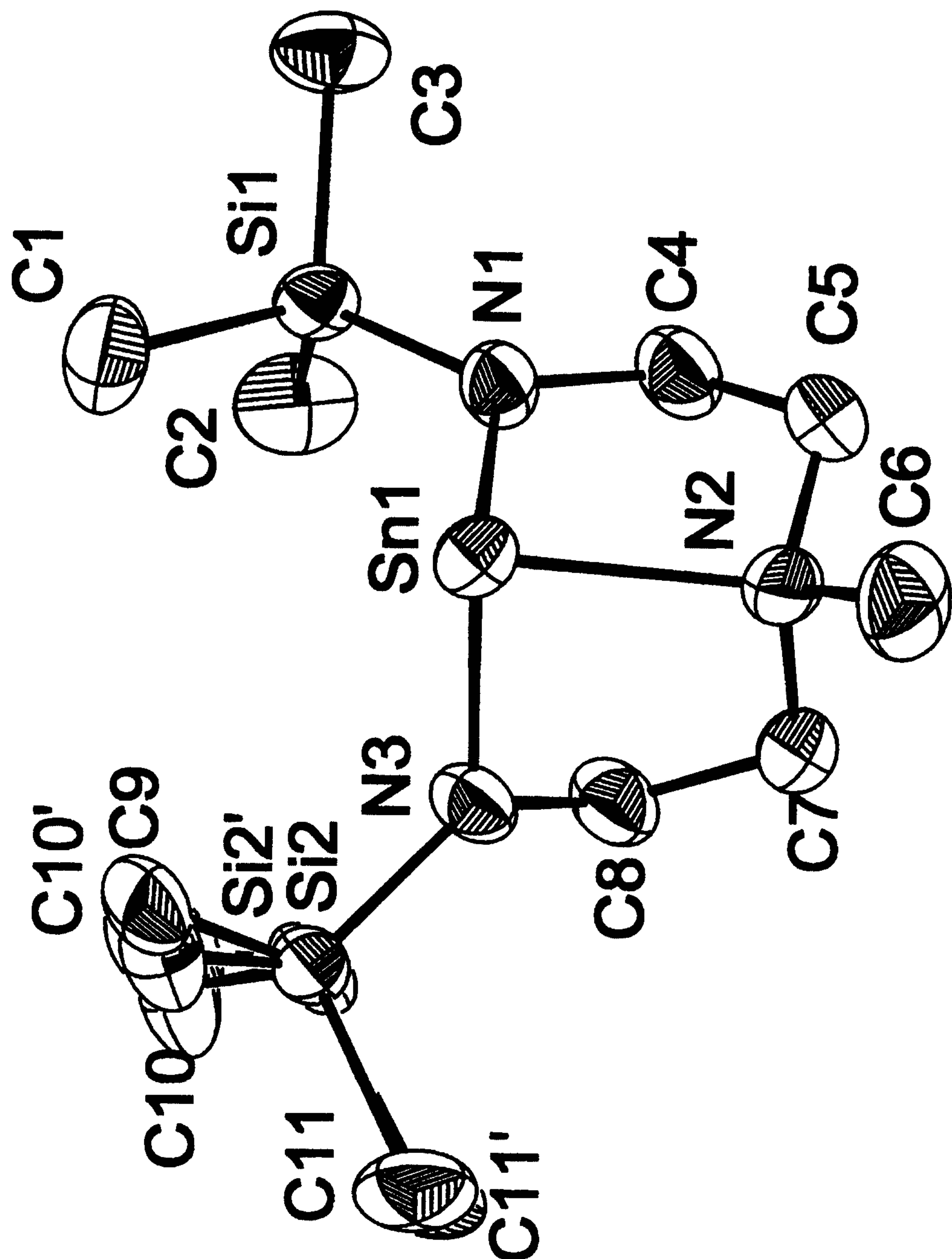
16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que lesdits époxydes sont l'oxyde de propylène.

17. Procédé selon la revendication 15 ou 16 caractérisé en ce que lesdits esters cycliques sont les esters cycliques dimères de l'acide lactique et/ou glycolique.

18. Polymères ou copolymères obtenus par la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 13 à 16.

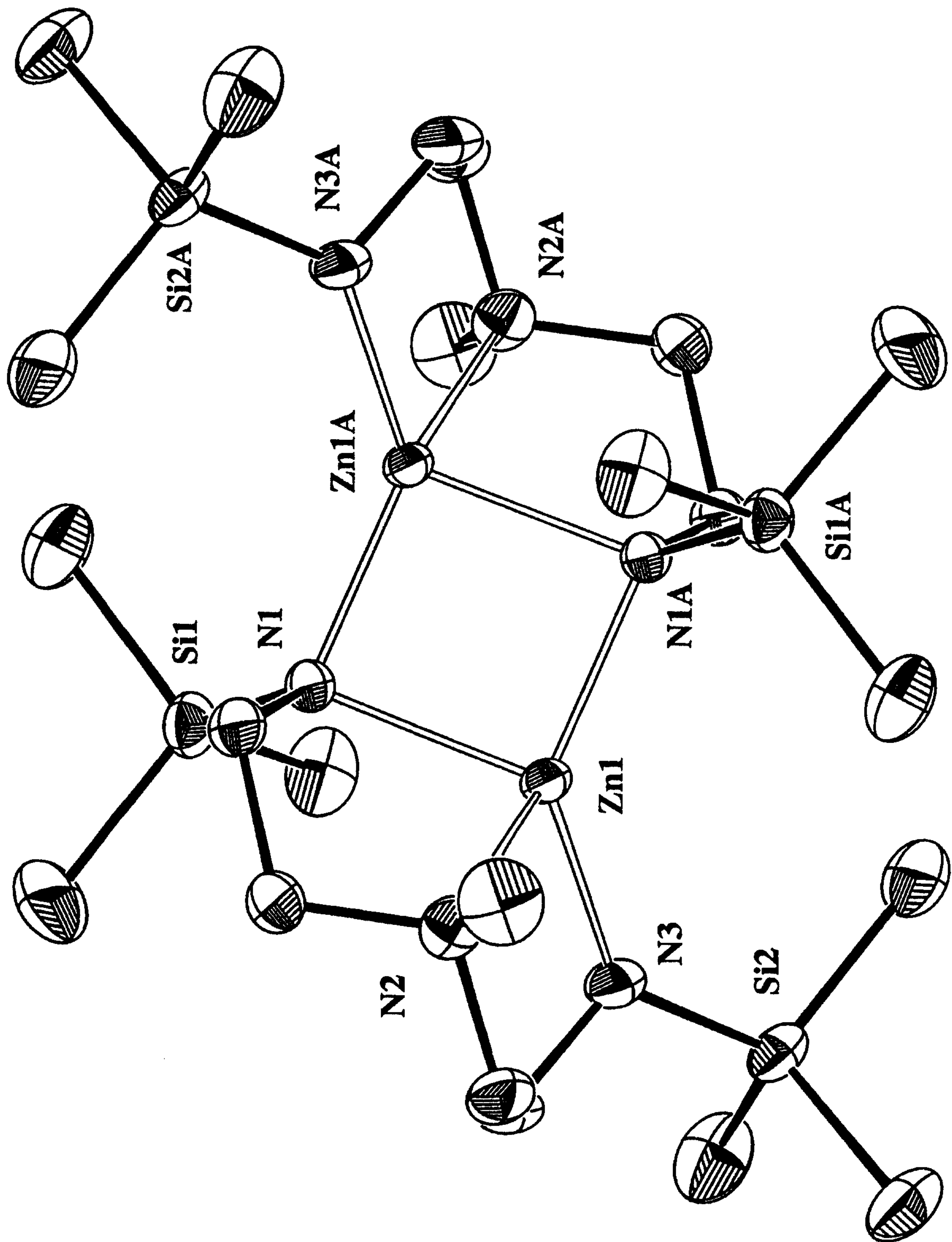
1/2

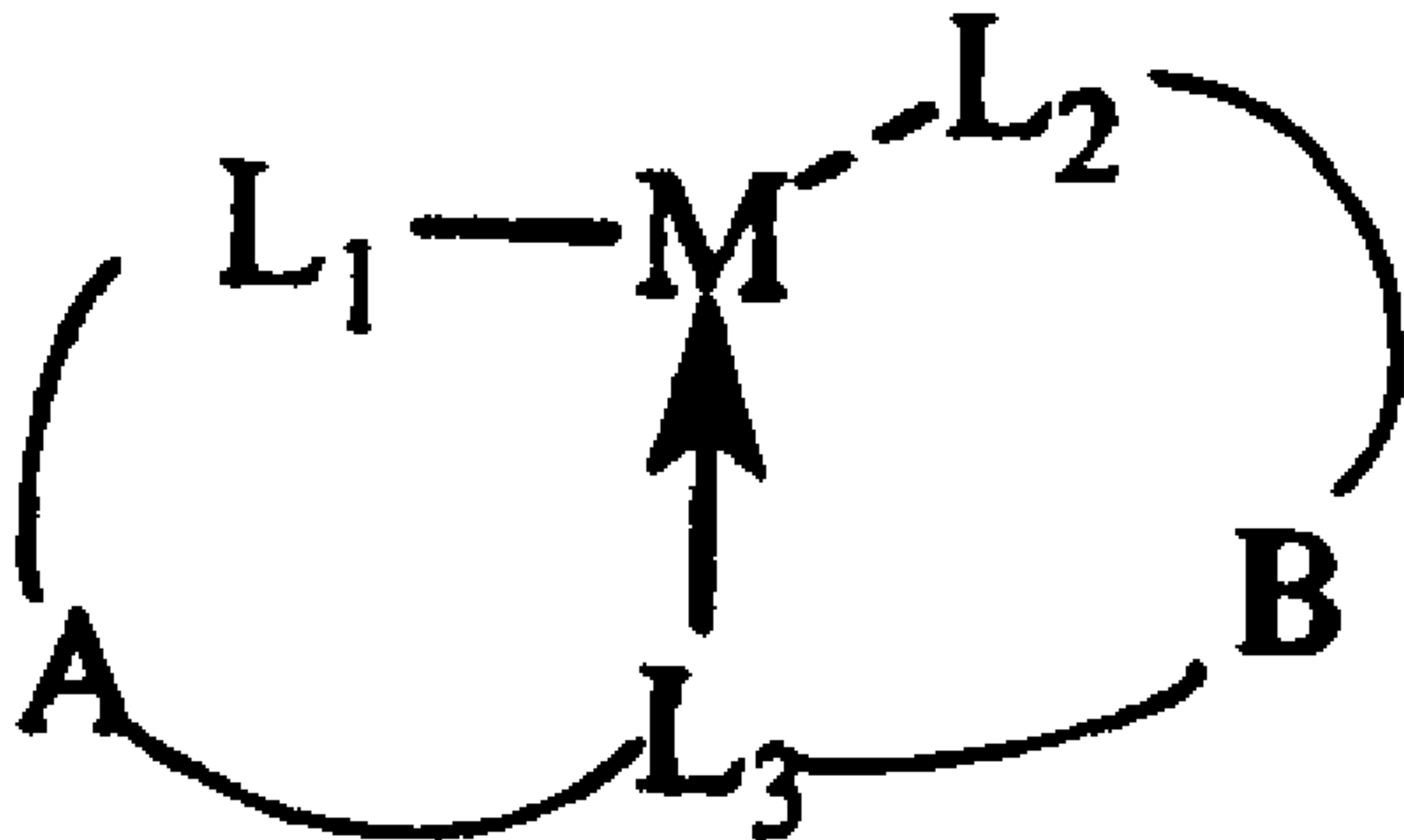
Fig. 1



2/2

Fig. 2





(1)