

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 852 015

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

03 02832

⑤① Int Cl⁷ : C 08 F 4/52, C 08 F 12/08, 20/10, 10/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.03.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 10.09.04 Bulletin 04/37.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA RESEARCH — BE et CEN-
TRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CNRS — FR.

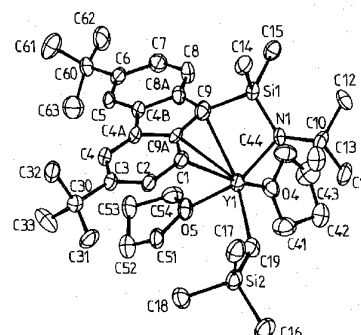
⑦② Inventeur(s) : RAZAVI ABBAS, CARPENTIER JEAN
FRANCOIS et KIRILLOV EVGUENI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ATOFINA.

⑤④ COMPOSANTES CATALYTIQUES A GEOMETRIE CONTRAINTE COMPRENANT UN LIGANT FLUORENYLE
ET BASEES SUR DES METAUX DU GROUPE IIIB.

⑤⑦ L'invention publie un composant d'un catalyseur mé-
tallocène basé sur un métal du groupe IIIB du tableau péri-
odique et un ligand ponté hétéroatome-fluorényle. Elle publie
également un procédé de préparation dudit composant de
catalyseur et son utilisation dans la polymérisation contrôlée
de monomères polaires ou non polaires.



FR 2 852 015 - A1



COMPOSANTES CATALYTIQUES A GEOMETRIE CONTRAINTE
COMPRENANT UN LIGANT FLORENYLE ET BASEES SUR DES METAUX DU
GROUPE IIIB

5 La présente invention se rapporte au domaine de systèmes catalytiques dits "à géométrie contrainte" basés sur des métaux du groupe IIb du tableau périodique. Elle se rapporte également à leur synthèse et à leur utilisation en polymérisation d'oléfines polaires et apolaires.

Les "catalyseurs dits à géométrie contrainte" (CGC) sont des complexes demi-sandwich à base de ligands hétéro-bifonctionnels de type cyclopentadiényle-amidure. Ils ont retenu une attention considérable et ce pour plusieurs raisons:

10 - Le remplacement d'une entité cyclopentadiényle dans des ligands pontés bis(cyclopentadiényle) par un groupement amidure conduit à la formation de complexes de type *ansa*-métallocène avec une plus forte acidité de Lewis; et
15 par conséquent une activité catalytique potentiellement supérieure vis-à-vis de substrats tels que les bases de Lewis.

 - Il y a de nombreuses possibilités de concevoir de nouvelles structures de catalyseurs en sélectionnant des substituants appropriés sur le cycle cyclopentadiényle, sur l'atome ou les atomes de pont, et sur l'hétéroatome (azote).

20 La synthèse de complexes cyclopentadiényle-amidure de métaux du groupe IIb (Sc, Y, Yb, Lu) et leurs capacités en polymérisation ont été décrites par exemple dans Shapiro et al. (P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Schaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw; dans J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4623.) ou dans Hultsch et al. (K. C. Hultsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda; dans
25 Organometallics, 2000, 19, 228.), ou dans Tian et al. (S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks; in Organometallics, 1999, 18, 2568.), ou dans Mu et al. (Y. Mu, W. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko; in Can. J. Chem., 1995, 73, 2233.) ou dans Arndt et Okuda (S. Arndt, J. Okuda, in Chem. Rev., 2002, 102, 1953.)

30 Cependant, toutes ces publications sont limitées à des exemples de composés de lanthanide, ou d'autres métaux du groupe IIb du tableau périodique, avec des ligands mixtes cyclopentadiényle-amidure. Aucune de ces publications ne traite du domaine des ligands mixte de type fluorényle-amidure.

La présente invention a pour but de préparer, avec de bons rendements, des complexes métallocènes demi-sandwich à base de ligands mixtes fluorényle-hétéroatome et de métaux du groupe IIIb du tableau périodique.

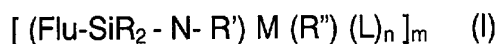
5 L'invention a aussi pour but de préparer des systèmes catalytiques efficaces pour la polymérisation contrôlée du styrène.

L'invention a encore pour but de préparer des systèmes catalytiques efficaces pour la polymérisation contrôlée du méthacrylate de méthyle.

De manière plus générale, l'invention a pour but de préparer des
10 systèmes catalytiques efficaces dans la polymérisation contrôlée de monomères polaires et apolaires.

En conséquence, l'invention divulgue un système catalytique basé sur un métal du groupe IIIb du tableau périodique et sur un ligand ponté à géométrie contrainte à base de fluorényle.

15 Dans un premier aspect, l'invention divulgue un composé catalytique de type métallocène de formule générale:



dans laquelle Flu est un fluorényle, substitué ou non substitué, M est un métal du Groupe IIIb du tableau périodique, SiR₂ est un pont structural entre N et Flu
20 (en position 9) conférant la stéréorigidité au composé dans lequel chaque R est identique ou différent et représente un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbones, R' représente un hydrogène ou est de la forme ZR^{\$}₃ dans lequel Z est C ou Si et R^{\$} représente un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, R'' représente un hydrogène ou un radical
25 hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit hydrocarbyle pouvant contenir un ou plusieurs atomes de Si, ou est un halogène, L représente un solvant coordonnant, n a une valeur de 0, 1 ou 2, et m a une valeur de 1 ou 2.

Les substituants du fluorényle ne sont soumis à aucune limitation
30 particulière, ils peuvent être identiques ou différents et sont de la forme ZR^{\$}₃ comme décrit ci-dessus; de façon préférable, ce sont des radicaux hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. De façon préférable, ils sont localisés

sur les positions 3 et 6, ou sur les positions 4 et 5, ou sur les positions 2 et 7 et, encore plus préférablement, ils sont identiques.

M est de préférence de l'yttrium, du lanthane ou un membre de la série des lanthanides. Dans la présente description, le terme de "série des lanthanides" désigne la série des terres rares des éléments de nombre atomique de 58 à 71. Dans la série des lanthanides, M est de préférence du lanthane, du néodyme, du samarium. Plus préférentiellement, M est de l'yttrium.

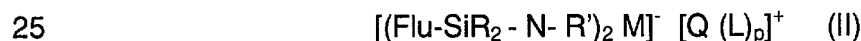
De façon préférable, N est substitué et de façon plus préférable, ce substituent est un tertio-butyle.

De façon préférable, R" est un hydrogène ou un alkyle ou un aryle ou un allyle ou un halogène, est m vaut 1 quand R" est un alkyle ou un aryle ou un allyle, m vaut 2 quand R" est un hydrogène ou un halogène. Quand R" est un halogène, il s'agit préférablement de Cl, I, ou Br.

Le solvant coordonnant est typiquement un éther tel que par exemple le tétrahydrofuranne (THF), le diméthoxyéther (DME) ou le diéthoxyde (Et₂O).

Afin d'être actifs en polymérisation, les composés de type (I), où R" est un halogène, doivent être tout d'abord alkylés avec un réactif adéquat. Des réactifs typiques peuvent être sélectionnés parmi LiR*, R* MgX, Mg R*₂, Al R*₃, Al R*_nX_{3-n}, [Li]⁺[AlR*_nX_{3-n}]⁻ et le méthylalumoxane (MAO), où R* est un alkyle, un aryle ou un allyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et X est un halogène, de préférence Cl. En aucun cas, cette liste ne peut être considérée comme limitative.

Un deuxième aspect de l'invention divulgue un composé d'un système catalytique metallocène de formule générale:



dans laquelle tous les symboles sont comme ceux définis dans la formule (I), Q est un métal alcalin, alcalinoterreux ou un métal du groupe IIIa du tableau périodique et p a une valeur de 2 à 4.

De préférence Q est Li, Na, Mg ou Al.

Quand la paire d'ion dans (II) est complètement dissociée, p a une valeur de 4 et si la paire d'ions est partiellement associée, p a une valeur de 2 ou 3.

L'invention divulgue une première méthode, basée sur une réaction de métathèse ionique, pour préparer les précurseurs catalytiques (I) ou (II) qui comprend les étapes suivantes:

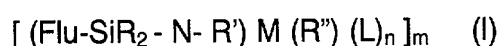
- a) Mettre en suspension $\text{MX}_3(\text{THF})_n$ dans un éther;
- 5 b) Mettre en suspension un sel déprotoné dilithié $[\text{Flu-SiR}_2 - \text{N} - \text{R}']\text{Li}_2$ dans le même éther ou dans un autre éther;
- c) Effectuer la réaction de métathèse ionique entre les suspensions a) et b) à une température comprise entre -80°C et 60°C .
- d) Recrystalliser le produit brut obtenu en c), après évaporation des
- 10 volatiles, dans un éther ou dans un mélange d'un éther et d'un hydrocarbure à une température comprise entre -60 et 0°C ;
- e) Récupérer une poudre cristalline de formule (I) ou (II)

Dans un autre aspect de l'invention, le composé (I) où R » est un halogène peut nécessiter une étape supplémentaire d'activation par un agent

15 alkylant, arylant ou allylant pour donner un complexe (I) où R'' est un hydrocarbyle, aryle ou allyle, comme défini ci-dessus.

Les agents d'alkylation peuvent être sélectionnés parmi LiR^+ , R^+MgX , MgR^+_2 , AlR^+_3 , $\text{AlR}^+_n\text{X}_{3-n}$ and $[\text{Li}]^+[\text{AlR}^+_n\text{X}_{3-n}]^-$ où R^+ est un alkyle, un aryle ou un allyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et X un halogène, de préférence Cl.

20 L'invention divulgue une seconde méthode, basée sur une réaction d'élimination d'alcane, pour préparer spécifiquement le précurseur catalytique:



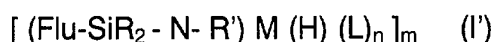
dans lequel R'' est spécifiquement un groupement hydrocarbyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit hydrocarbyle pouvant contenir un ou plusieurs atomes

25 de silicium, qui comprend les étapes de réaction entre le complexe tris(carbyle) $\text{M}(\text{R}'')_3(\text{L})_n$, soit pré-synthétisé ou généré in situ, avec un équivalent du ligand diprotique $(\text{FluH-SiR}_2 - \text{NH} - \text{R}')$.

De façon préférable, le complexe tris(carbyle) $\text{M}(\text{R}'')_3(\text{L})_n$ est généré in situ comme produit de la réaction entre le sel $\text{MCl}_3(\text{THF})_n$ et 3 équivalents de

30 LiR'' . La température de réaction pour la préparation du complexe (I) varie de 0 à 75°C et de façon préférable de 40 à 50°C . Pour la seconde méthode de préparation décrite ci-dessus, M est de façon préférable l'yttrium et le pont SiR_2 est de façon préférable un dialkylsilyle.

Ces deux méthodes peuvent comprendre une étape supplémentaire d'hydrogénolyse du complexes carbyle (I) pour préparer le complexe:



Des agents adéquats d'hydrogénolyse peuvent être sélectionnés parmi
 5 le dihydrogène ou un hydrosilane, par exemple le phénylsilane. D'une façon préférée, la réaction est effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique dans un solvant hydrocarboné tel que, par exemple, le benzène ou le toluène. Le produit de la réaction est en général insoluble dans les solvants polaires (éthers) et apolaires (hydrocarbures aliphatiques ou
 10 aromatiques).

Dans un autre aspect, l'invention divulgue un système catalytique basé sur un ou plusieurs composants de formules (I) et (II) et un agent d'activation adéquat et/ou un agent de transfert.

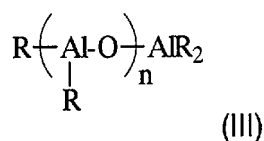
L'invention décrit également un procédé de polymérisation qui
 15 comprend les étapes suivantes:

- a) Introduction d'un système catalytique basé sur un ou plusieurs composants de formules (I) et (II) dans le réacteur,
- b) Introduction éventuelle d'un agent activant et/ou d'un agent de transfert dans le réacteur,
- 20 c) Alimentation en monomère et éventuellement en co-monomère(s),
- d) Maintien du système dans des conditions de polymérisation,
- e) Récupération du polymère désiré.

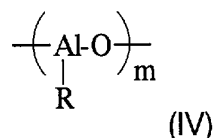
L'agent d'activation optionnel peut être choisi, par exemple, parmi des acides de Lewis ayant une capacité d'ionisation et ayant une faible ou très
 25 faible capacité de coordination. Typiquement, tous les activateurs utilisables avec les métaux du groupe IVb du tableau périodique, peuvent être utilisés dans la présente invention.

Des agents activants à base d'aluminium potentiels comprennent un alumoxane, un alkyl-aluminium ou un alkylaluminat $[\text{Li}]^+[\text{AlR}^*_n\text{X}_{3-n}]^-$.

30 Les alumoxanes qui peuvent être utilisés dans l'invention sont bien connus et comprennent de préférence des alumoxanes alkyliques linéaires et/ou cycliques oligomères représentés par la formule (III):



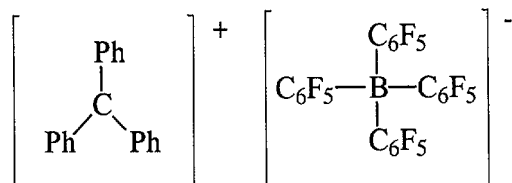
pour des alumoxanes oligomères linéaires, et par la formule (IV)



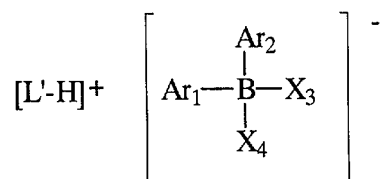
pour des alumoxanes oligomères cycliques,

- 5 où n a une valeur de 1 à 40, de préférence de 10 à 20, m a une valeur de 3 à 40, de préférence de 3 à 20, et R est un radical alkyle en C₁ à C₈, de préférence méthyle. En général, dans la préparation d'alumoxanes à partir, par exemple, de triméthylaluminium et d'eau, on obtient un mélange de composés linéaires et cycliques.

- 10 Des agents d'activation appropriés contenant du bore peuvent comprendre un boronate de triphénylcarbénium, tel qu'un tétrakis-pentafluorophényl-borato-triphenylcarbénium comme décrit dans EP-A-0427696:



- 15 ou ceux de la formule générale ci-dessous, comme décrit dans EP-A-0277004 (page 6, ligne 30 à page 7, ligne 7)



D'autres agents d'activation préférentiels comprennent de l'hydroxy-isobutyl-aluminium et des aluminoxinates métalliques.

- 20 Des agents alkylant du type $\text{MgR}^{\pm}_2$ peuvent aussi être utilisés, où chaque R[±] est identique ou différent et est un groupement hydrocarbyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et pouvant posséder un ou plusieurs atomes de silicium.

Les agents de transfert comprennent par exemple H_2 et des hydrosilanes de la formule $HSiR'''_3$, où les R''' sont identiques ou différents et représentent un atome de H ou un hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone. On les choisit en fonction du monomère à polymériser.

- 5 Les monomères que l'on peut utiliser dans l'invention comprennent des monomères non polaires comme par exemple l'éthylène, des α -oléfines, du styrène, et des monomères polaires comme par exemple des acrylates ou des diènes. On a utilisé de préférence le styrène et le méthacrylate de méthyle.

- Le système catalytique selon l'invention peut être utilisé dans tout type
10 de procédé d'homo- ou de copolymérisation, pour autant que l'activité catalytique requise ne soit pas altérée. Dans une réalisation préférentielle de l'invention, le système catalytique est utilisé dans un procédé de polymérisation dans la masse ou dans un procédé de polymérisation en solution, qui est homogène, ou dans un procédé en suspension (boue), qui est hétérogène.
15 Dans un procédé en solution, des solvants typiques comprennent le THF ou des hydrocarbures comportant de 4 à 7 atomes de carbone, comme l'heptane, le toluène ou le cyclohexane. Dans un procédé en suspension, il est nécessaire d'immobiliser le système catalytique sur un support inerte, en particulier un support solide poreux tel que du talc, des oxydes inorganiques et des matériaux
20 de support résiniques tels qu'une polyoléfine. De préférence, le matériau de support est un oxyde inorganique sous forme finement divisée.

- Des matériaux d'oxydes inorganiques appropriés, qu'il est souhaitable d'utiliser selon l'invention, comprennent des oxydes de métaux des groupes IIA, IIIA, IVA ou IVB, comme la silice, l'alumine et leurs mélanges. D'autres oxydes
25 inorganiques que l'on peut utiliser, seuls ou en combinaison avec de la silice ou de l'alumine, sont la magnésie, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, et similaires. D'autres matériaux de support peuvent toutefois être utilisés, par exemple des polyoléfines fonctionnalisées finement divisées comme du polyéthylène finement divisé.

- 30 De préférence, le support est un support de silice d'une surface spécifique de 200 à 700 m^2/g et d'un volume poreux de 0,5 à 3 ml/g .

Les températures de polymérisation vont de $-20^\circ C$ à $100^\circ C$.

L'invention couvre également les polymères que l'on peut obtenir par polymérisation en présence des composants catalytiques décrits ci-dessus.

LISTE DES FIGURES.

La Figure 1 représente la structure cristalline de la molécule [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1).

La Figure 2 représente le spectre ¹H RMN du complexe [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1) dans C₆D₆ à 25 °C.

La Figure 3 représente le spectre ¹³C RMN du complexe ([3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1) dans C₆D₆ à 25 °C.

La Figure 4 représente le spectre ¹H RMN du complexe [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1) dans C₆D₆ à -70 °C.

La Figure 5 représente le spectre ¹H RMN du complexe [(^tBu₂-C₁₃H₆)-SiMe₂-N^tBu]₂Y⁻[Li(THF)₄]⁺ (2) dans le THF-d₈ à 25 °C.

La Figure 6 représente le spectre ¹³C RMN du complexe [(^tBu₂-C₁₃H₆)-SiMe₂-N^tBu]₂Y⁻[Li(THF)₄]⁺ (2) dans le THF-d₈ à 25 °C.

La Figure 7 représente la structure cristalline de la molécule [(3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu)₂La]⁺[Li(OEt)₂]⁻ (4)

La Figure 8 représente la structure cristalline de la molécule [(3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu)Nd(μ-Cl)(THF)]₂ (5).

EXEMPLES.

Synthèse de [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1).

(a) *Réaction en tube RMN* : Un tube RMN équipé d'une valve téflon est chargé avec Y[CH₂SiMe₃]₃(THF)₂ (32.4 mg, 0.065 mmol) et 3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-NH^tBu (26.7 mg, 0.065 mmol) puis du benzène-d₆ (~0.6 mL) est condensé sous vide à -196 °C. Le tube est clos par la valve puis chauffé à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi périodiquement par RMN ¹H.

(b) *Réaction préparative*: Du YCl₃ anhydre (338 mg, 1.73 mmol) est mis en suspension dans du THF (15 mL) et agité à 80 °C pendant 1 h. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu solide est mis en suspension dans du pentane (20 mL). La suspension est refroidie à -78 °C, puis une solution de LiCH₂SiMe₃ (5.2 mL d'une solution 1 M dans le pentane, 5.2 mmol) est ajoutée, et la suspension est agitée à 0 °C pendant 2 h. La suspension résultante est

filtrée et le solide blanc est extrait avec du pentane (2×10 mL). Le LiCl résiduel est évacué et une solution de 3,6-di-^tBu-C₁₃H₆H-SiMe₂-NH^tBu (578 mg, 1.42 mmol) dans du pentane (30 mL) est ajoutée à 0 °C. Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et agité pendant 30 h. La solution est alors

5 filtrée puis concentrée sous vide. Le produit brut correspond à [C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (**1**) (0.63 g, 68 %) dont la structure moléculaire est représenté en Figure 1. Le spectre RMN ¹H du complexe (**1**) est représenté en Figure 2 et donne les résultats suivants: (benzene-*d*₆, 200 MHz, 25 °C): δ 8.34 (d, 2H, ⁴*J*_{HH} = 2.0 Hz, 4,5 -H), 7.97 (d, 2H, ³*J*_{HH} = 8.3 Hz, 1,8-H), 7.57 (dd, 2H, *J*_{HH} = 2.0, 8.3 Hz, 2,7-H), 3.0 (m, 8H, α -CH₂, THF) 1.61 (s, 9H, NCCH₃) , 1.50 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.17 (m, 8H, β -CH₂, THF), 0.78 (s, 6H, SiCH₃), 0.00 (s, 9H, CH₂SiCH₃), -0.89 (d, *J*_{YH} = 3.3 Hz, 2H, YCH₂). Le spectre RMN ¹³C du complexe (**1**) est représenté en Figure 3 et donne les résultats suivants. (benzène-*d*₆, 75 MHz, 25 °C): δ 140.7, 139.4, 130.3, 123.9, 117.8, 116.7, 115.5

10 (C-1,-2, -3, -4, -5, -6, -7, -8), 82.2 (C-9), 69.7 (α -THF), 54.3 (NCCH₃), 36.4 (NCCH₃), 34.7 (Flu-CCH₃), 32.3 (Flu-CCH₃), 30.2 (d, ¹*J*(Y, C) = 45.2 Hz, YCH₂), 25.1 (β -THF), 6.2 (SiCH₃), 4.6 (CH₂SiCH₃). Le spectre RMN ¹H du complexe (**1**) (benzene-*d*₆, 200 MHz, -70 °C) est représenté en Figure 4. La spectroscopie RMN indique donc, qu'à l'échelle de temps de la RMN, le complexe (**1**) est

15 symétrique dans le benzène à 25 °C, mais apparaît dissymétrique à une température inférieure à -30 °C.

Une étude par diffraction des RX de monocristaux du complexe (**1**) a révélé que le groupement fluorényle est lié au métal d'une façon inusuelle, selon un mode η^3 , qui implique l'atome de carbone de pont du cycle central

25 (C(9A)) et les deux atomes de carbone adjacents du cycle à 6 (C(9), C(1)), où les atomes de carbones sont numérotés comme dans la Figure 1. Il y a deux molécules de THF coordonnées par atome métallique dans la molécule (**1**), en comparaison avec le complexe monosolvaté à 14 électrons [η^5 : η^1 -C₅Me₄-SiMe₂-N^tBu]Y(CH₂SiMe₃)(THF) décrit par Hultzsch *et al.* (K. C. Hultzsch, P. Voth, K. Beckerle, T. P. Spaniol, J. Okuda; dans *Organometallics*, 2000, 19, 228.). Ainsi, le composé (**1**) peut être aussi formellement considéré comme un

30 complexe à 14 électrons où l'yttrium est hexa-coordonné.

Réaction de métathèse ionique entre [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Li₂ et YCl₃(THF)_n. Préparation de [(^tBu₂-C₁₃H₆)-SiMe₂-N^tBu]₂Y]⁻[Li(THF)₄]⁺ (**2**). A une solution de ^tBu₂-C₁₃H₆H-SiMe₂-NH^tBu (108 mg, 0.265 mmol) dans du diéthyléther (20 mL) à -10 °C, on ajoute, sous agitation

5 vigoureuse, deux équivalents de ⁿBuLi (0.33 mL d'une solution 1.6 M dans l'hexane, 0.530 mmol). Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante puis agité pendant 8 h. A la solution orange résultante du sel dilithié du ligand dans l'éther refroidi à -20 °C, on ajoute une suspension de l'adduit YCl₃ THF-adduct (préparé à partir de 52.0 mg, 0.265 mmol de YCl₃) dans

10 l'éther (30 mL). Le mélange réactionnel est agité fortement et réchauffé à température ambiante; la couleur vire au jaune après environ 30-40 min. La solution jaune obtenue est décantée, filtrée pour éliminer le précipité, les solvants volatiles sont évaporés sous vide et le résidu obtenu est lavé avec du pentane (2 × 20 mL) pour donner une poudre jaune (101.2 mg). Le spectre

15 RMN ¹H du complexe (**2**) brut montre l'existence de deux espèces en solution et donne les résultats suivants: (THF-*d*₈, 200 MHz, 25 °C): **1^{er} produit**: δ 7.90 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4,5-H), 7.69 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1,8-H), 6.90 (dd, 2H, J_{HH} = 2.1, 8.6 Hz, 2,7-H), 1.36 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.20 (s, 9H, NCCH₃), 0.38 (s, 6H, SiCH₃); **2nd produit**: δ 7.83 (m, 2H, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4,5-H), 7.54 (d, 2H,

20 ³J_{HH} = 8.6 Hz, 1,8-H), 6.84 (dd, 2H, J_{HH} = 2.1, 8.6 Hz, 2,7-H), 1.35 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.11 (s, 9H, NCCH₃), 0.40 (s, 6H, SiCH₃). Le complexe brut est recristallisé dans un mélange Et₂O:THF:pentane (~ 0.5:1:3) pour donner des cristaux jaunes (88.2 mg, 55 %). Le spectre RMN ¹H du complexe (**2**) recristallisé est représenté en Figure 5 et montre la présence d'une seule

25 espèce en solution: (THF-*d*₈, 300 MHz, 25 °C): δ 7.94 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4,5-H), 7.72 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1,8-H), 7.13 (dd, 2H, J_{HH} = 1.8, 8.3 Hz, 2,7-H), 1.43 (s, 9H, NCCH₃), 1.36 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 0.27 (s, 6H, SiCH₃). Le spectre RMN ¹³C du complexe (**2**) est représenté en Figure 6 et donne les résultats

30 suivants (THF-*d*₈, 75 MHz, 25 °C): δ 144.6, 137.8, 133.7, 121.1 (C-1,-8), 120.0 (C-2, -7), 115.5 (C-4,-5), 79.0 (C-9), 54.7 (NCCH₃), 36.9 (NCCH₃), 35.4 (Flu-CCH₃), 33.2 (Flu-CCH₃), 6.2 (SiCH₃).

Réaction de métathèse ionique entre [3,6-di-^tBu-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu]Li₂ et LaCl₃(THF)_n. Préparation of [{(^tBu₂-C₁₃H₆)-SiMe₂-N^tBu}₂La]⁻[Li(THF)₄]⁺ (3). La même procédure que celle décrite précédemment a été appliquée au départ de l'adduit LaCl₃-THF (préparé à partir de 186 mg, 0.758 mmol de LaCl₃) et ^tBu₂-C₁₃H₆H-SiMe₂-NH^tBu (310 mg, 0.760 mmol) pour donner un solide microcristallin jaune (440 mg). La RMN du complexe brut montre l'existence de deux espèces en solution et donne les résultats suivants. RMN ¹H (THF-*d*₈, 200 MHz, 25 °C): **1^{er} produit:** δ 7.93 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 2.0 Hz, 4,5-H), 7.73 (dd, 2H, J_{HH} = 0.5, 8.6 Hz, 1,8-H), 6.94 (dd, 2H, J_{HH} = 2.1, 8.6 Hz, 2,7-H), 1.41 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.25 (s, 9H, NCCH₃), 0.43 (s, 6H, SiCH₃); **2nd produit:** δ 7.83 (m, 2H, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 4,5-H), 7.54 (d, 2H, J_{HH} = 8.6 Hz, 1,8-H), 6.84 (dd, 2H, J_{HH} = 2.1, 8.6 Hz, 2,7-H), 1.35 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.16 (s, 9H, NCCH₃), 0.45 (s, 6H, SiCH₃). La recristallisation du produit (3) brut dans un mélange THF-pentane (~1:4) donne des cristaux orange pale (0.38 g, 77 %).

La RMN du complexe (3) recristallisé montre l'existence d'une espèce unique en solution et donne les résultats suivants: RMN ¹H (THF-*d*₈, 300 MHz, 25 °C): δ 7.82 (d, 2H, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4,5 -H), 7.53 (d, 2H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1,8-H), 6.84 (dd, 2H, J_{HH} = 1.8, 8.2 Hz, 2,7-H), 1.35 (s, 18H, CCH₃(Flu)), 1.19 (s, 18H, NCCH₃), 0.39 (s, 6H, SiCH₃). ¹³C RMN (THF-*d*₈, 75 MHz, 25 °C): δ 144.4, 131.4, 127.7, 119.5 (C-1,-8), 118.5 (C-2, -7), 114.9 (C-4,-5), 84.4 (C-9), 50.7 (NCCH₃), 35.5 (Flu-CCH₃), 35.4 (NCCH₃), 34.1 (Flu-CCH₃), 6.9 (SiCH₃). Anal. Calcd for C₇₀H₁₁₀N₂O₄LiSi₂La: C, 67.49; H, 8.90; N, 2.25. trouvé: C, 67.31; H, 8.37; N, 2.40.

Synthèse de [{(^tBu₂-C₁₃H₆-SiMe₂-N^tBu)₂La]⁻[Li(Et₂O)₂]⁺ (4). A une solution de ^tBu₂-C₁₃H₆H-SiMe₂-NH^tBu (340 mg, 0.834 mmol) dans du diéthyléther (30 mL) à -10 °C sont ajoutés sous agitation vigoureuse deux équivalents de n-BuLi (1.0 mL d'une solution 1.6 M dans l'hexane, 1.66 mmol). Le mélange réactionnel est réchauffé à température ambiante et agité pendant 8 h. A la solution orange résultante du sel dilithié dans l'éther, refroidie à -35 °C, on ajoute, dans la boîte à gants, du LaCl₃(THF)_{1.5} en poudre (295 mg, 0.834 mmol). La suspension est agitée vigoureusement et réchauffée à température ambiante; la couleur vire au jaune-orange après environ 20 min. La solution

jaune est décantée du précipité, filtrée puis concentrée sous vide. De l'hexane (ca. 2-3 mL) est ajoutée à la solution étherée concentrée et des cristaux jaune-orange de (4) apparaissent au cours des 10 prochaines heures (0.30 g, 33 %). RMN ^1H (THF- d_8 , 200 MHz, 60 °C): δ 7.79 (d, 4H, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 4,5-H), 7.25 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1,8-H), 7.00 (dd, 4H, $J_{\text{HH}} = 2.0, 8.4$ Hz, 2,7-H), 3.36 (q, 8H, CH_2OCH_3), 1.51 (s, 18H, NCCH_3), 1.36 (s, 36H, $\text{CCH}_3(\text{Flu})$), 1.08 (t, 12H, CH_2OCH_3), 0.17 (s, 12H, SiCH_3).

Synthèse de $[\text{tBu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Nd}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2$ (5). La même procédure que celle décrite précédemment a été appliquée au départ de l'adduit $\text{NdCl}_3\text{-THF}$ (préparé à partir de 156 mg, 0.623 mmol de NdCl_3) et $\text{tBu}_2\text{-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-NH}^t\text{Bu}$ (255 mg, 0.623 mmol) pour donner le composé (5) sous la forme d'une poudre micro-cristalline (0.45 g, 77%). La recristallisation de ce produit à partir d'un mélange Et_2O -hexane a donné des cristaux jaune vert de (5) analysables par diffraction des RX (0.15 g, 26%).

Réaction de $[\text{3,6-di-}^t\text{Bu-C}_{13}\text{H}_6\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_2$ (1) avec PhSiH_3 ou H_2 pour donner un hydruure d'yttrium (6). Méthode A. A une solution de $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})_2$ (0.100 g, 0.137 mmol) dans du benzène (5 mL) on ajoute du phénylsilane (85 μL , 0.688 mmol) à 25 °C. Le mélange est agité pendant 1 h à cette température. Le précipité jaune formé est filtré, lavé au benzène (2 mL) et séché sous vide pour donner 0.070 g of d'un produit jaune pale micro-cristallin insoluble dans le THF et les hydrocarbures. **Méthode B.** Une solution de $[\text{C}_{13}\text{H}_8\text{-SiMe}_2\text{-N}^t\text{Bu}]\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})_2$ (0.125 g, 0.172 mmol) dans du benzène (5 mL) est exposée à une atmosphère d'hydrogène (1 atm, 25 °C) pendant 12 h pour donner, après un traitement équivalent à celui décrit ci-dessus, 30 mg d'un produit jaune pale insoluble.

Polymérisation

La polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène ont été conduites avec les complexes (1), (2) et (6). Les complexes (1) et (2) ont été préparés comme décrit ci-dessus. Le complexe (6) est un hydruure d'yttrium. Le complexe (2) réagit doucement dans le MMA en masse à température ambiante et à 50 °C pour donner du PMMA atactique de faible distribution de masses moléculaires. La distribution de masses moléculaires est quantifiée par

l'indice de polydispersité D défini comme étant le rapport M_n/M_w de la moyenne pondérale de poids moléculaire à la moyenne numérique de poids moléculaire. Le complexe carbyle (1) amorce lentement la polymérisation du MMA et du styrène. Les résultats de polymérisation sont décrits dans la Table I.

5

TABLE I.

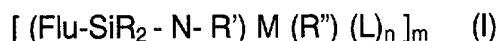
Complexe	Condit	Monomère	Temp. °C	Conv. %	M_w 10^3	D	Tacticité		
							<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>
2	Masse	MMA	25	26	250	2.85	26	40	34
2	"	"	50	65	216	3.60	21	40	39
1	"	"	25	Traces	-	-	-	-	-
1	"	"	50	Traces	-	-	-	-	-
1	Toluène	"	25	2	not sol	-	29	29	42
1	"	"	50	2	not sol	-	32	29	40
6	Toluène	"	25	13	19	2.8	33	26	41
1	Masse	Styrène	25	Traces	-	-	-	-	-
1	"	"	50	3	455	1.81			

Conditions de réaction : MMA/[métal] = 200-500, t = 12 h.

REVENDICATIONS

1. Composant catalyseur métallocène basé sur un métal du groupe IIIb du tableau périodique et un ligand ponté fluorényle à géométrie contrainte.

5 2. Le composant catalyseur métallocène selon la revendication 1 de formule générale :

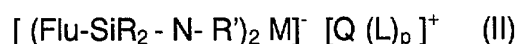


dans laquelle Flu est un fluorényle, substitué ou non substitué, M est un métal du Groupe IIIb du tableau périodique, SiR_2 est un pont structural entre N et Flu
10 (en position 9) conférant la stéréorigidité au composé dans lequel chaque R est identique ou différent et représente un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbones, R' représente un hydrogène ou est de la forme $\text{ZR}^{\$}_3$ dans lequel Z est C ou Si et $\text{R}^{\$}$ représente un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, R'' représente un hydrogène ou un radical
15 hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ledit hydrocarbyle pouvant contenir un ou plusieurs atomes de Si, ou est un halogène, L représente un solvant coordonnant, n vaut 0, 1 ou 2, et m vaut 1 ou 2.

3. Le composant catalyseur métallocène selon la revendication 2 où R'' est sélectionné parmi un hydrogène, un alkyle ou un aryle ou un allyle.

20 4. Le composant catalyseur métallocène selon la revendication 2, où R'' est un halogène .

5. Le composant catalyseur métallocène selon la revendication 1 de formule générale :



25 dans laquelle Flu est un fluorényle, substitué ou non substitué , M est un métal du Groupe IIIb du tableau périodique, SiR_2 est un pont structural entre N et Flu (en position 9) conférant la stéréorigidité au composé dans lequel chaque R est identique ou différent et représente un radical hydrocarbyle comportant de 1 à 20 atomes de carbones, R' représente un hydrogène ou est de la forme $\text{ZR}^{\$}_3$ dans lequel Z est C ou Si et $\text{R}^{\$}$ représente un radical hydrocarbyle comportant
30 de 1 à 20 atomes de carbone, L représente un solvant coordonnant, Q est un métal alcalin, alcalino-terreux ou un métal du groupe IIIa du tableau périodique et p vaut de 2 à 4.

6. Composant catalyseur métallocène selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, où M est de l'yttrium, du lanthane, du néodyme, du samarium ou un autre membre de la série des lanthanides (éléments de numéros atomiques compris entre 58 et 71).
- 5 7. Composant catalyseur métallocène selon la revendication 6, où M est de l'yttrium, du lanthane, ou du néodyme.
8. Composant catalyseur métallocène selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, où les substituants éventuels du fluorényle sont identiques et sont des groupes hydrocarbyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone.
- 10 9. Composant catalyseur métallocène selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, où N est substitué et le substituant est un tertio-butyle.
10. Composant catalyseur métallocène selon l'une quelconque des revendications 5 à 9 où Q est sélectionné parmi Li, Na, Mg or Al.
11. Procédé de préparation d'un composant catalyseur selon l'une
15 quelconque des revendications précédentes, basé sur une réaction de métathèse ionique.
12. Procédé de préparation selon la revendication 11 qui comprend les étapes:
- a) mise en suspension de $\text{MCl}_3(\text{THF})_n$ dans un éther;
- 20 b) mise en suspension d'un sel dilithié $[\text{Flu-SiR}_2 - \text{N} - \text{R}']\text{Li}_2$ dans le même éther ou dans un autre éther;
- c) exécution de la réaction de métathèse ionique des suspensions a) et b) à une température comprise entre -80°C et 60°C .
- d) recristallisation du produit brut obtenu en c) après évaporation des
25 composés et solvants volatiles à partir d'une solution dans un éther ou dans un mélange éther-hydrocarbure à une température comprise entre -60 et -0°C ;
- e) récupération d'une poudre cristalline de formule (I) ou (II)
13. Procédé de préparation du composant catalyseur métallocène selon la revendication 2, basé sur une réaction d'élimination d'alcane.
- 30 14. Catalyseur métallocène préparé à partir d'un composant catalyseur selon l'une quelconque des revendications de 1 to 10 et un agent activant et/ou un agent de transfert.

15. Procédé de préparation de polymères, comprenant les étapes de :

a) introduction d'un système catalytique basé sur un ou plusieurs composants catalyseurs de formules (I) et/ou (II) dans le réacteur,

5 b) introduction facultative d'un agent d'activation et/ou d'un agent de transfert dans le réacteur,

c) introduction d'un monomère polaire ou non polaire et d'un comonomère facultatif,

d) maintien du système dans des conditions de polymérisation,

10 e) obtention du polymère souhaité.

16. Polymères que l'on peut obtenir par le procédé selon la revendication 15.

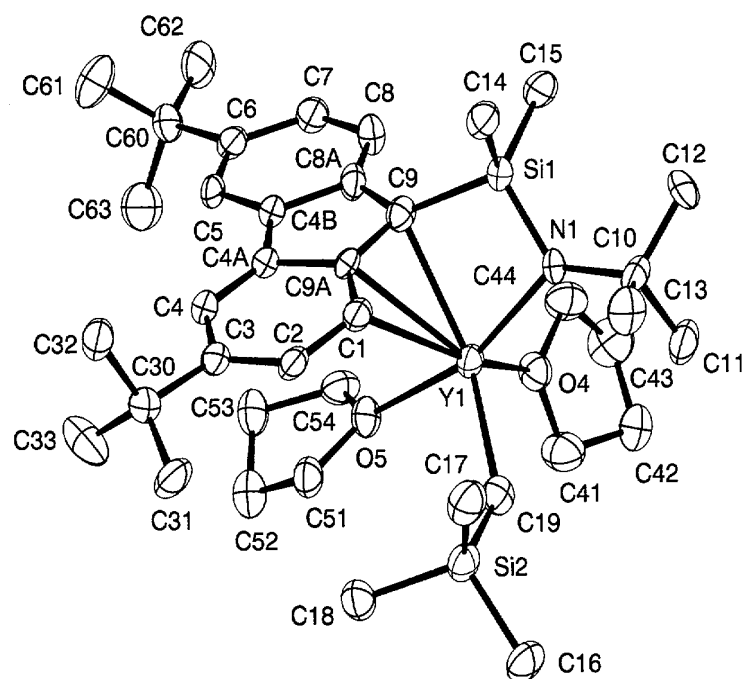
$\frac{1}{8}$ 

Figure 1

2/8

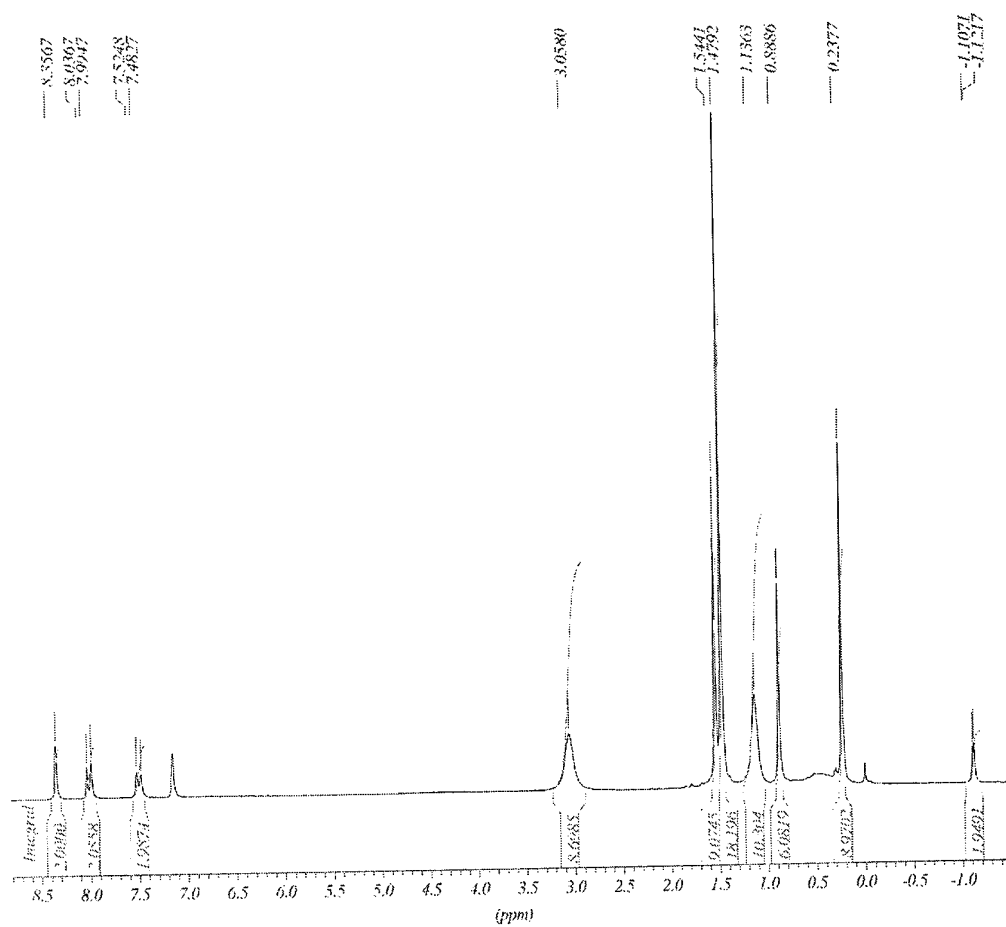


FIGURE 2

3/8

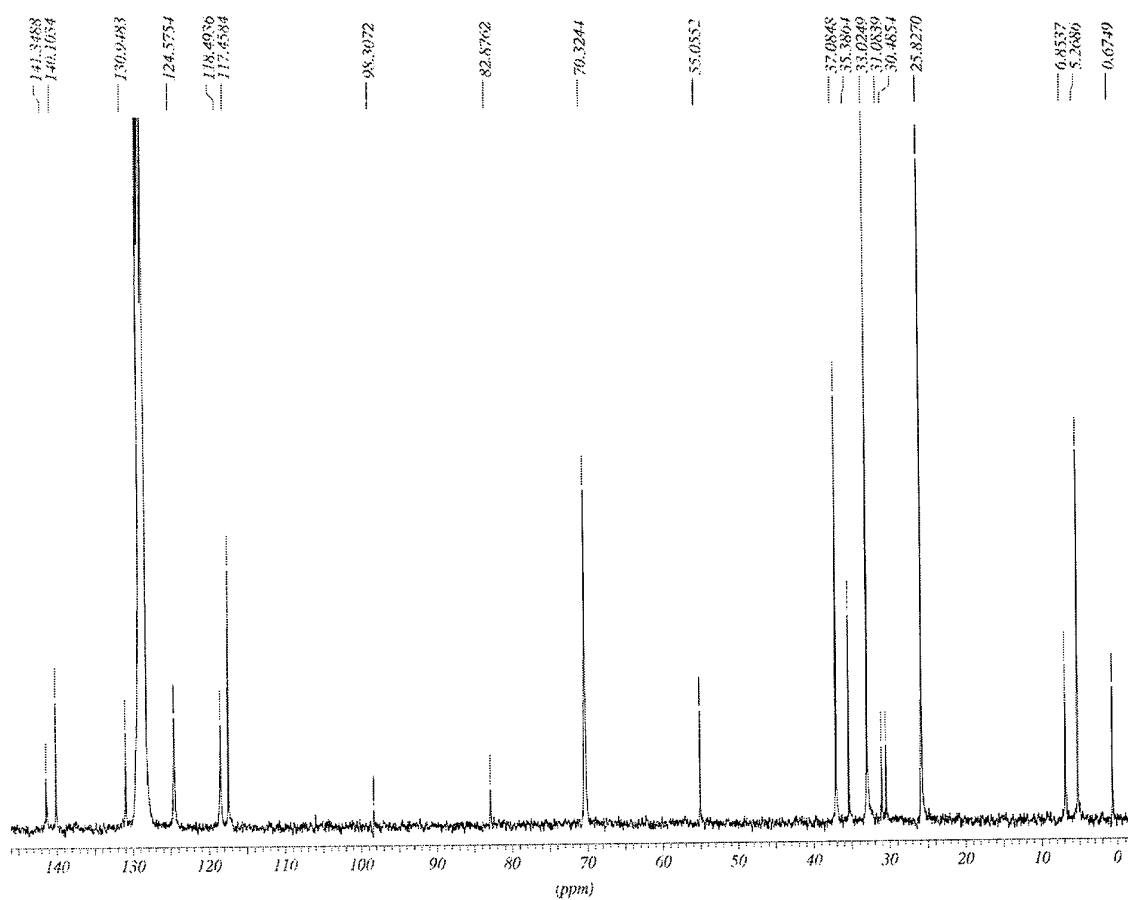


FIGURE 3

4/8

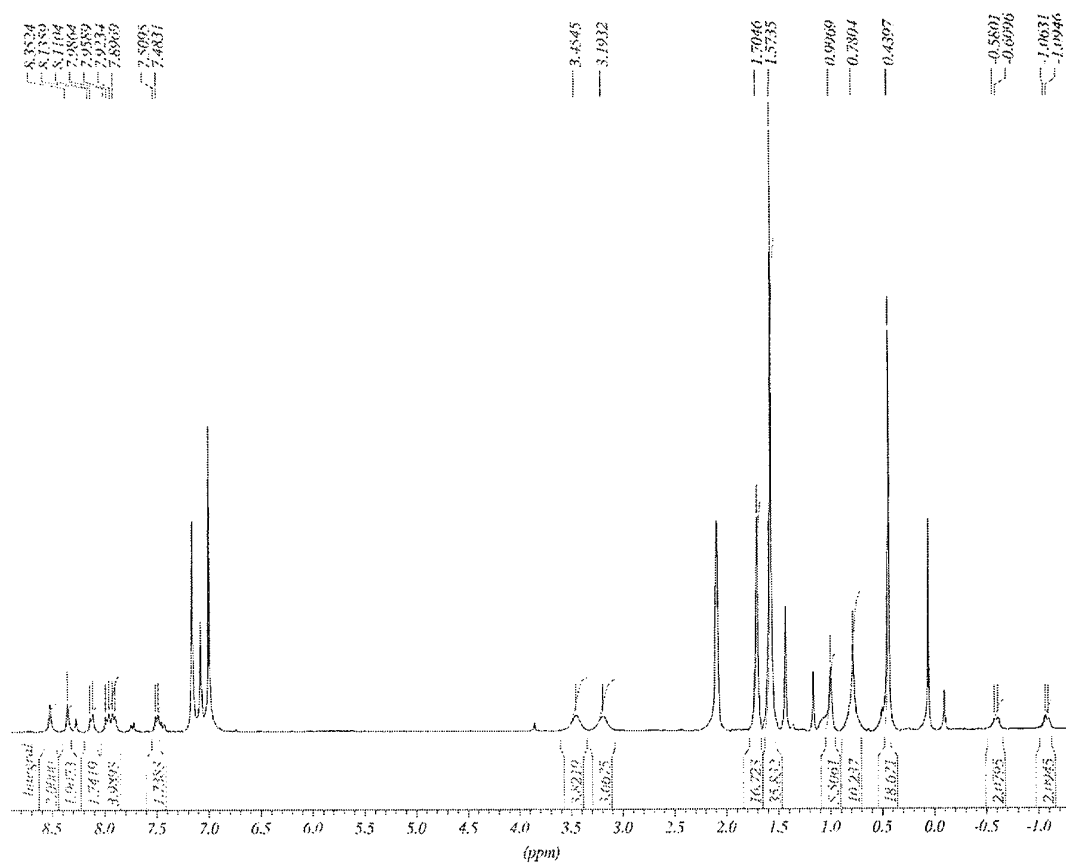


FIGURE 4

5/8

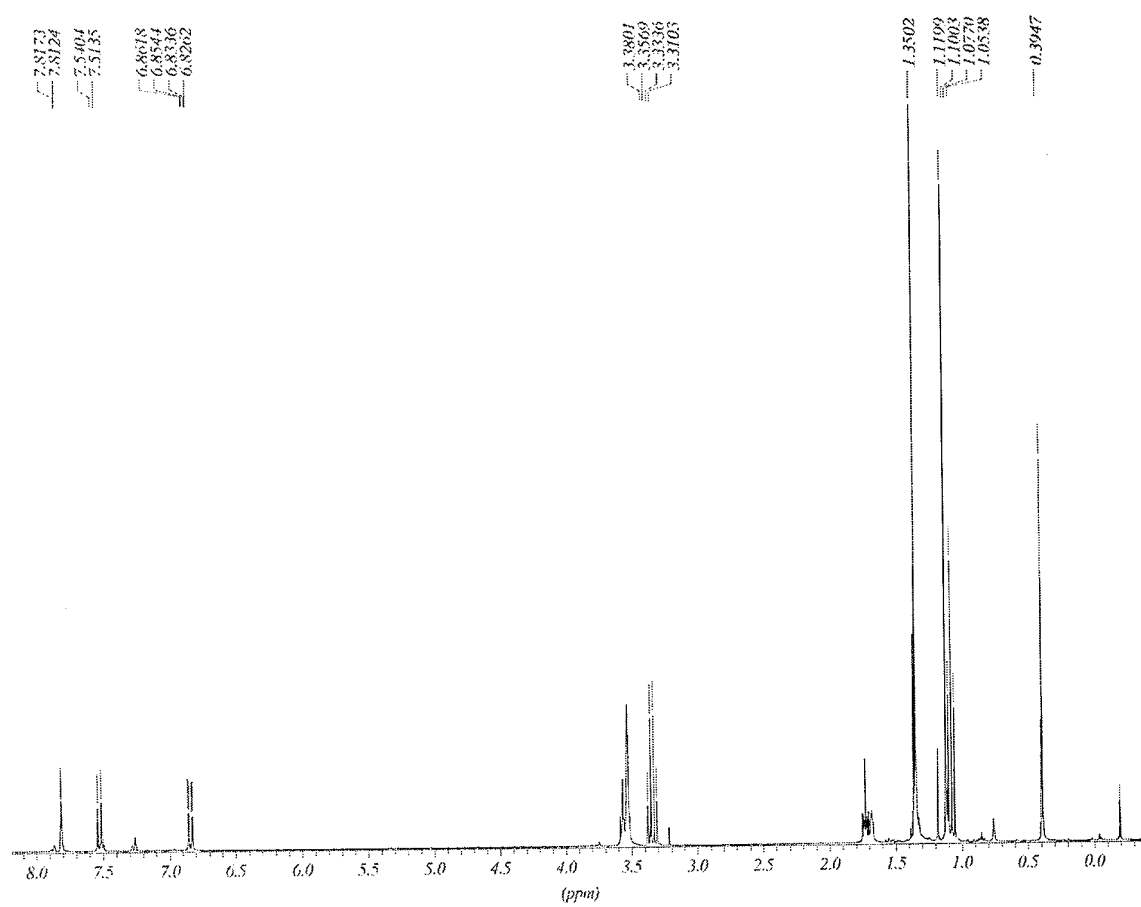


FIGURE 5

6/8

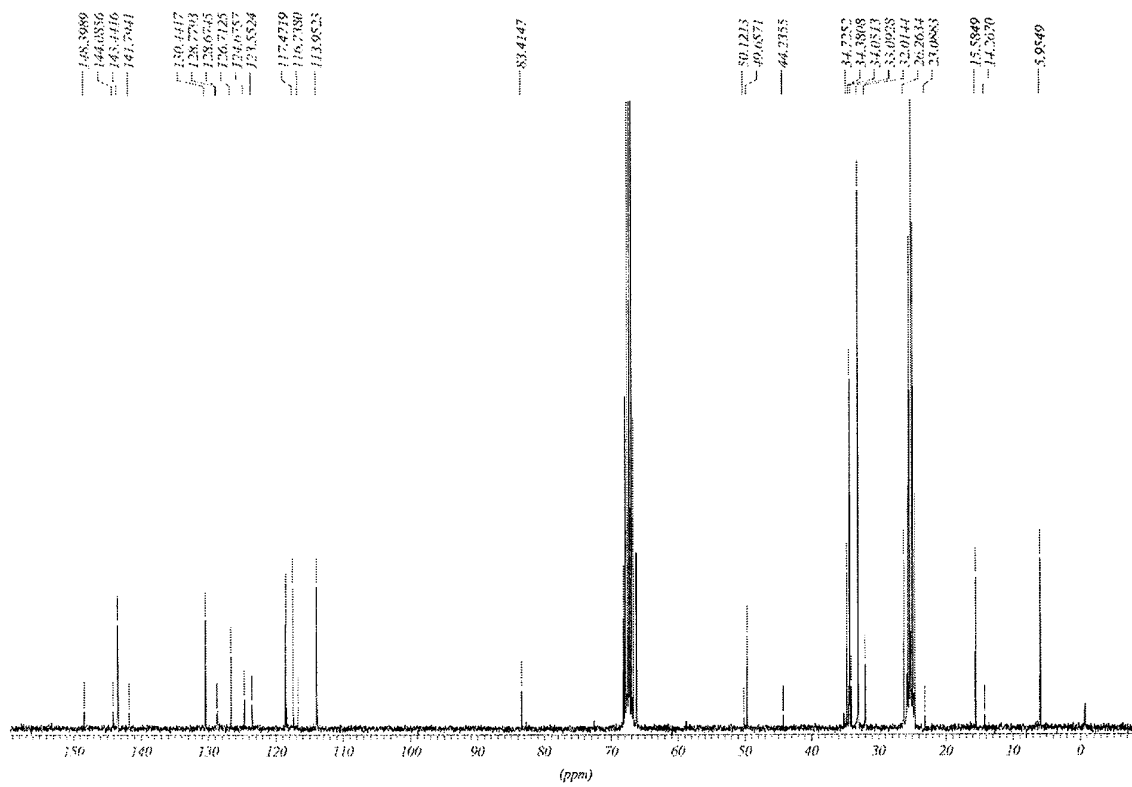


FIGURE 6

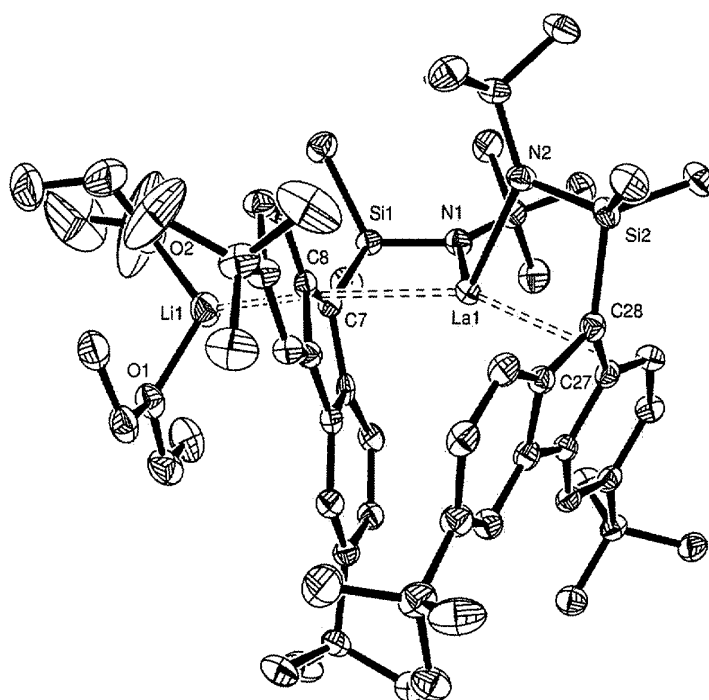


FIGURE 7

8/8

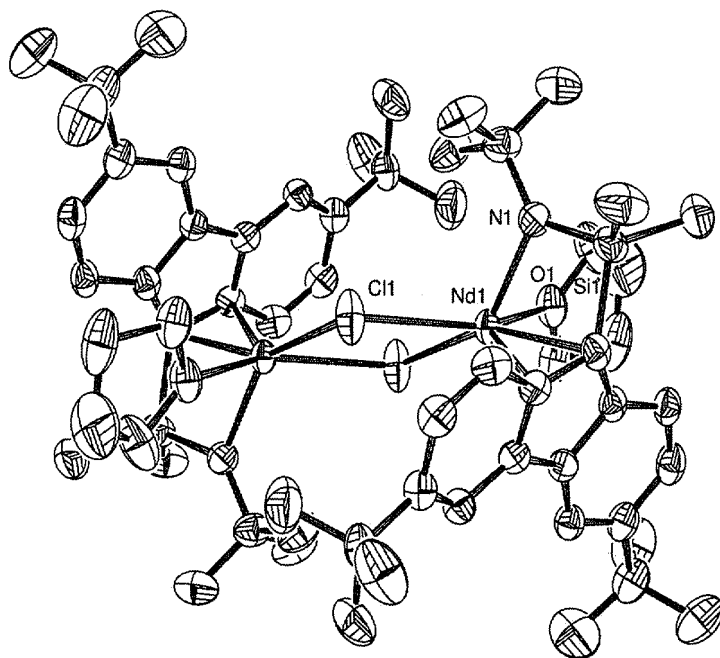


Figure 8