

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Mention « Chimie Organique et Macromoléculaire »

Par

Michaël TERRIER

**Borohydrures de lanthanides :
polymérisation et copolymérisation**

Thèse dirigée par M. Visseaux

Soutenue le 1^{er} octobre 2008 à Villeneuve d'Ascq

Rapporteurs :

Pr. R. Jérôme, Professeur, Université de Liège

Pr. F. Nief, Directeur de recherche, Ecole Polytechnique, Palaiseau

Examineurs :

J. Thuilliez, Ingénieur de Recherche, MICHELIN

Pr. P. Woisel, Professeur, USTL

Pr. A. Mortreux, Professeur, USTL

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance au professeur Marc Visseaux, pour avoir encadré mes travaux de DEA et de thèse. J'ai apprécié son encadrement et sa grande disponibilité pour me former au début de mon travail au laboratoire. Si j'ai pu lui apporter une aide avec l'informatique, c'est sans commune mesure avec tout ce qu'il m'a appris en chimie durant ces années. Une question restera néanmoins en suspens, celle de savoir qui est le plus têtu d'entre nous deux !

Je remercie également le professeur André Mortreux pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe SOMC et pour avoir parfaitement su arranger les choses pour le financement de ma thèse ainsi que pour le monitorat. Ces deux expériences ont été extrêmement enrichissantes pour moi, tant d'un point de vue chimie que du point de vue humain.

Je témoigne bien sûr une grande gratitude aux membres du jury d'avoir bien voulu examiner mon travail, avec une mention particulière aux rapporteurs les professeurs François Nief et Robert Jérôme, qui ont eu le courage (il faut le dire) de lire entièrement et avec attention le volumineux manuscrit que je leur ai envoyé. J'ai beaucoup apprécié la collaboration avec le professeur Jean-François Paul pour l'étude par DFT. Les discussions ont toujours été fructueuses et ont permis à ce travail de reprendre chaque fois une orientation nouvelle et plus précise. Le temps passé à (essayer de) me faire comprendre les particularités et subtilités de la chimie théorique m'ont permis d'ouvrir une porte sur un domaine de la chimie qui ne fera que prendre de l'ampleur avec l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux cristallographes : Guy Nowogrocki, Pascal Roussel et Frédérique Capet, pour leur grande disponibilité pour les analyses RX. La patience et la dextérité de Guy Nowogrocki pour trouver le seul bon cristal de toute une préparation m'a toujours rendu admiratif. Ayant pu moi-même essayer de “piquer” des cristaux dans la graisse, j'ai pu constater que ce simple geste bien réalisé cache beaucoup d'expérience. J'ai également conscience que la résolution de certaines structures leur a coûté bien des cheveux et surtout beaucoup de temps. Je remercie particulièrement Frédérique Capet qui a eu droit aux préparations les moins stables et les moins belles pour débiter dans les analyses RX de

produits sensibles.

Les discussions avec Anne-Marie Cazé, chargée d'effectuer les nombreuses analyses par chromatographie d'exclusion stérique me laisseront de bons souvenirs. Toutes les analyses ont toujours été faites avec beaucoup d'application et dans un délai relativement court, ce qui m'a permis d'avancer à une bonne vitesse dans mes expériences de polymérisation. Je remercie Aurélie Malfait, qui a pris avec succès la relève d'Anne-Marie, et les collègues polyméristes du C6 – en particulier le professeur Patrice Woizel – qui m'ont formé à l'utilisation de la GPC, et permis d'utiliser seul l'appareil.

Je témoigne mes remerciements à Claudine Buticaz, notre secrétaire, pour sa disponibilité constante et surtout, son amabilité à tenter de m'expliquer les méandres administratifs qui attendent systématiquement qui veut faire effectuer une analyse particulière, commander chez un fournisseur inconnu jusqu'alors ou tout simplement envoyer un colis.

Je remercie chaleureusement tous ceux que j'ai croisé à l'IUT de Chimie, en particulier Sylvie Boussekey et Françoise Delecroix. Tous m'ont accueilli de la meilleure façon, et ont tout fait pour faciliter mon intégration. Merci beaucoup Françoise pour ton aide avec les TP. Elle m'a été indispensable et finalement c'était plus toi l'enseignant que moi !

Le docteur Philippe Zinck a su faire de ce simple défi de copolymériser le styrène et l'isoprène, une réussite incontestable. Je le remercie grandement pour sa collaboration à ce sujet, et pour les nombreuses discussions que nous avons eu quant aux aspects mécanistiques de nos polymérisations respectives. Avec le professeur André Mortreux, il m'a encouragé à étudier plus en détail les différents points mécanistiques. Certaines études sont parties de points qui paraissaient insignifiants, mais elles se sont révélées extrêmement intéressantes par la suite.

Je tiens à remercier le docteur Sylvain Pellegrini, le seul à me comprendre totalement quand je parlais informatique ! La recherche du fameux mot de passe m'a bien amusé. Apparemment, plusieurs étaient prêts à payer pour l'obtenir, mais ils n'ont pas donné assez. En tout cas, il faudra quand même penser à le changer sur tous les ordinateurs du labo.

Je transmets mes remerciements à tous mes collègues de travail, en particulier les “gens du sous-sol”. La bonne ambiance qui règne en bas n'est pas le fait d'une seule personne, mais elle est apportée par chacun. Je témoigne mon amitié à Marta Vitorino, qui a été là aux bons

moments avec ses erlenmeyers. Je ne pourrais pas m'empêcher de sourire et de penser à elle en entendant certains mots, tels que "Dewar" ou "laverie" ! Ces mots me feront également penser à Jérémy Ternel. Son excellente gestion du temps, le fameux rendez-vous de 15h45 ainsi que certaines expressions (bon bin cho c'est fait, voilà toujours une chose eud'moins à faire, hein !) resteront gravées dans ma mémoire. Je remercie Nela Bejenaru pour m'avoir régulièrement empêché de m'endormir au bureau en claquant très discrètement la porte.

Que les docteurs M. Sauthier et R. Gauvin soient assurés de ma reconnaissance pour les bons moments passés avec eux, mais aussi pour les discussions que nous avons pu avoir même s'ils ne travaillent pas sur les mêmes thématiques. Je suis heureux que Mathieu ait essayé de faire des polymères, malgré la difficulté de l'exercice. Il a pu constater, et ce malgré une mauvaise foi bien évidente, qu'être polymériste n'est pas de tout repos. Elle me manquera cette mauvaise foi ! Un grand merci à Régis pour la bonne humeur qu'il a apporté, et pour l'entretien de la boîte à gants.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux autres membres du groupe polymère : Andreia, Christina, Thomas et Fanny.

Je n'oublierai pas de remercier ceux qui ont été dans le même bateau que moi, au même moment que moi, Natascha et Julien, mais aussi les anciens thésards : Jérôme, Olivier, Eddie, Loïc et Estelle, ainsi que les masters 2 (Joachim, Cyril et Nicolas). J'ai passé avec ces derniers de franches parties de rigolades, et j'ai redécouvert avec joie Wormux.

Je témoigne toute mon affection à ma femme, Maïténa, pour son soutien sans faille. Elle m'a toujours écouté patiemment, même si elle ne comprenait absolument rien aux aspects chimiques de mes problèmes. La synthèse à laquelle elle a participé a été longue (9 mois!) mais c'est aussi celle qui a donné le meilleur résultat ! Je suis conscient que le produit obtenu (notre petit Raphaël) est tout aussi sensible que mes borohydrures de lanthanides, et qu'il faudra en prendre extrêmement soin. Mais n'aies crainte, je ne le rentrerai pas en boîte à gants.

Je tiens à terminer en remerciant mon meilleur Ami, mon Dieu. Ma foi en Lui a été mon plus grand soutien. Tout ce que j'ai été et ce que j'ai fait, c'est grâce à Lui et pour Lui.

Table des matières

REMERCIEMENTS

ABBREVIATIONS EMPLOYEES

1. Abréviations.....	13
2. Numérotation des complexes.....	13

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

1. Polymérisation des diènes conjugués par les lanthanides.....	22
1.1. Polymérisation 1,4- <i>cis</i> stéréospécifique.....	24
1.2. Polymérisation 1,4- <i>trans</i> stéréospécifique.....	28
2. Complexes borohydrures de métaux.....	34
2.1. Présentation générale.....	34
2.2. Borohydrures d'uranium.....	37
2.3. Alkylborohydrures de terres rares.....	38
2.4. Borohydrures de lanthanides.....	40
2.4.1. Trisborohydrures de lanthanides.....	40
2.4.2. Bisborohydrures de lanthanides trivalents $XLn(BH_4)_2$	43
2.4.3. Monoborohydrures de lanthanides trivalents $XYLn(BH_4)$	48
3. Réactivité des borohydrures de lanthanides.....	56
3.1. Réactivité en chimie organique.....	56
3.2. Polymérisation.....	58
3.2.1. Polymérisation des diènes conjugués (isoprène et butadiène).....	58
3.2.2. Polymérisation de l' ϵ -caprolactone et des lactides.....	60
3.2.3. Polymérisation du MAM.....	61
3.2.4. Polymérisation du styrène.....	64
4. Conclusion.....	66

CHAPITRE 2 : SYSTEME $Ln(BH_4)_3(THF)_3 / MgR_2$

1. Introduction.....	68
2. Magnésien.....	69
2.1. Nature du magnésien.....	69

2.2. Variation de la quantité de BEM.....	72
3. Nature du solvant.....	73
4. Nature du métal.....	75
5. Température de polymérisation.....	75
6. Etude cinétique.....	76
7. Aspect contrôlé de la polymérisation.....	79
8. Période de maturation.....	83
9. Influence de quelques additifs.....	84
10. Conclusion.....	86

CHAPITRE 3 : NOUVEAUX COMPLEXES BOROHYDRURES DE LANTHANIDES

1. Introduction.....	88
2. Héli-métallocènes de lanthanides.....	89
2.1. Introduction : une synthèse difficile.....	89
2.2. La « borohydride / alkyle route ».....	91
2.3. Polymérisations en série Cp*.....	94
2.4. Extension de la « B/A route » à d'autres héli-métallocènes.....	98
2.5. Conclusion.....	101
3. Borohydrures de métallocènes.....	102
3.1. Introduction.....	102
3.2. Premier essai de synthèse avec le ligand Cp*.....	103
3.3. Synthèse du métallocène à partir du cyclopentadiène (C ₅ H ₆).....	105
3.4. Utilisation d'un ligand de type « <i>ansa</i> ».....	108
3.5. Utilisation d'un ligand de type Cp ^R -(Z)-L.....	115
3.6. Aspect mécanistique.....	119
3.7. Application en polymérisation de l'isoprène.....	122
3.8. Conclusion.....	124
4. Ligand de type triazacyclononane.....	125
4.1. Introduction.....	125
4.2. Synthèse du complexe triazacyclononane de néodyme.....	128
4.3. Synthèse des complexes de samarium et d'yttrium.....	130
4.4. Utilisation en polymérisation.....	132

4.5. Conclusion.....	133
5. Autres complexes à base de borohydrures.....	134
5.1. Ligand de type dikétime.....	134
5.2. Ligand fluorène.....	137
6. Conclusion.....	139

CHAPITRE 4 : COPOLYMERISATIONS ET FONCTIONNALISATIONS

1. Copolymérisation statistique isoprène/styrène.....	144
1.1. Approche bibliographique.....	145
1.2. Résultats.....	149
1.3. Conclusion.....	162
2. Copolymérisation séquencée isoprène/ε-caprolactone.....	164
3. Essais de fonctionnalisations.....	167
4. Conclusion.....	169

CHAPITRE 5 : CONSIDERATIONS MECANISTIQUES

1. Introduction.....	172
2. Alkylation du borohydrure de néodyme.....	177
2.1. Variation de la quantité de BEM – Système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM.....	177
2.2. Utilisation du magnésien $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	177
2.3. Utilisation du magnésien $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	179
2.4. Systèmes à base de $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$	181
2.5. Autres agents alkylants – Stéréospécificité de la polymérisation.....	186
2.6. Conclusion.....	190
3. Etape de propagation de la polymérisation.....	191
4. Etape de terminaison de la polymérisation.....	193
5. Espèce active de la polymérisation.....	197
5.1. Tentatives de synthèses d'alkyles lanthanides.....	197
5.2. Synthèses d'allylnéodymes.....	201
5.2.1. Introduction.....	201
5.2.2. Utilisation du BEM et de l'isoprène.....	204
5.2.3. Utilisation de $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$	204
5.2.4. Utilisation de $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$	206

5.2.5. Utilisation de $Mg(C_3H_5)_2(C_4H_8O_2)$	210
5.2.6. Utilisation du complexe (9) pour la polymérisation de l'isoprène.....	214
5.3. Conclusion.....	218
6. Apports des calculs <i>ab initio</i>.....	219
6.1. Introduction.....	219
6.2. Bases théoriques du calcul <i>ab initio</i>	220
6.2.1. La méthode Hartree-Fock.....	221
6.2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	222
6.2.3. La méthode des fonctionnelles hybrides.....	223
6.2.4. Les différents paramètres des calculs.....	223
6.2.5. La procédure de calcul.....	224
6.3. Résultats.....	225
6.3.1. Validation du modèle employé.....	225
6.3.2. Composé hétérobimétallique Nd/Mg.....	225
6.3.3. Bimétallique monolié.....	229
6.3.4. Coordination du diène.....	230
6.3.5. Structure du π -allyle.....	231
6.3.6. Conclusion.....	233
7. Conclusion.....	234

CONCLUSION GENERALE

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériel et analyses.....	242
1.1. Matériel expérimental.....	242
1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	242
1.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	242
2. Produits commerciaux.....	243
2.1. Solvants.....	243
2.2. Monomères.....	243
2.3. Précurseurs lanthanides.....	243
2.4. Réactifs et ligands.....	243
3. Protocoles expérimentaux.....	244
3.1. Polymérisations.....	244
3.1.1. Polymérisation typique.....	244

3.1.2. Polymérisation en double-ajout.....	244
3.1.3. Copolymérisations.....	245
3.1.4. Essais de fonctionnalisation.....	245
3.2. Test des réactifs.....	246
3.2.1. Précatalyseurs.....	246
3.2.2. Solvants.....	246
3.2.3. Isoprène.....	246
4. Description des synthèses.....	247
4.1. Trisborohydrures de lanthanides.....	247
4.1.1. $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ (1).....	247
4.1.2. $Sm(BH_4)_3(THF)_3$	247
4.1.3. $N_3-Nd(BH_4)_3$ (7).....	247
4.1.4. $N_3-Sm(BH_4)_3$	248
4.1.5. $N_3-Y(BH_4)_3$	248
4.2. Bisborohydrures de lanthanides.....	249
4.2.1. $Nd(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_3$ (9).....	249
4.2.2. $[Ar^*-NC(Me)CHC(Me)N-Ar^*]Nd(BH_4)_2(THF)_2$	249
4.2.3. $Flu-Nd(BH_4)_2(THF)_2$ (Flu = fluorène).....	249
4.2.4. $(C_5Me_5)Nd(BH_4)_2(THF)_2$ (2).....	250
4.2.5. $(C_5Me_5)Sm(BH_4)_2(THF)_2$	250
4.3. Monoborohydrures de lanthanides.....	251
4.3.1. $(C_5Me_5)_2Nd(BH_4)(THF)$ (3).....	251
4.3.2. $[(C_5H_4CMe_2)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_3$ (5).....	251
4.3.3. $[(C_5H_4CMe_2)_2Sm(BH_4)_2]Mg(THF)_3$	252
4.3.4. $[(C_5H_5)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_4$ (4).....	252
4.3.5. $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$ (6).....	253
4.3.6. $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Sm(BH_4)(THF)_2$	254
4.4. Autres réactifs.....	254
4.4.1. $Mg(CH_2SiMe_3)_2.(C_4H_8O_2)$	254
4.4.2. $Mg(C_3H_5)_2.(C_4H_8O_2)_{0,5}$	254
4.4.3. $Li(C_3H_5)(C_4H_8O_2)$	255

ANNEXES

1. Spectres de RMN 1H et ^{13}C d'un polyisoprène 1,4-<i>trans</i>.....	258
2. Détermination de la microstructure des polyisoprènes.....	259

3. Détermination de la masse molaire des polymères.....	259
4. Spectres de RMN de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$.....	263
5. Spectres de RMN de copolymères statistiques isoprène-styrène.....	265
6. Ensemble des structures RX décrites dans ce manuscrit.....	267

ABBREVIATIONS EMPLOYEES

1. Abbreviations

BEM	<i>n</i> -butyléthylmagnésium, ⁿ BuMgEt
THF	tétrahydrofurane, C ₄ H ₈ O
HCp*	1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène, HC ₅ Me ₅
N₃	1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane
MAO	Méthylaluminoxane

2. Numérotation des complexes

- (1) Nd(BH₄)₃(THF)₃
- (2) (C₅Me₅)Nd(BH₄)₂(THF)₂
- (3) Cp*₂Nd(BH₄)(THF)
- (4) [(C₅H₅)₂Nd(BH₄)₂]₂Mg(THF)₄
- (5) [(C₅H₄CMe₂)₂Nd(BH₄)₂]₂Mg(THF)₃
- (6) [(C₅Me₄)CH₂SiMe₂NPh]Nd(BH₄)(THF)₂
- (7) N₃-Nd(BH₄)₃
- (8) La(BH₄)₃(THF)₃
- (9) Nd(BH₄)₂(C₃H₅)(THF)₃

Introduction

INTRODUCTION

La chimie organométallique des lanthanides est une discipline encore relativement récente, qui s'est développée à la fin des années 1970 avec les travaux de T. Marks¹ et W. J. Evans² aux Etats-Unis et H. Schumann³ en Europe. Ce développement fait suite au constat que les alkyles ou halogénures de mono- ou de biscyclopentadiényllanthanides, sont isoélectroniques des cations à 14 ou 10 électrons des dérivés mono- ou bis-cyclopentadiényles du groupe IV⁴ (schéma 1) utilisés en catalyse.

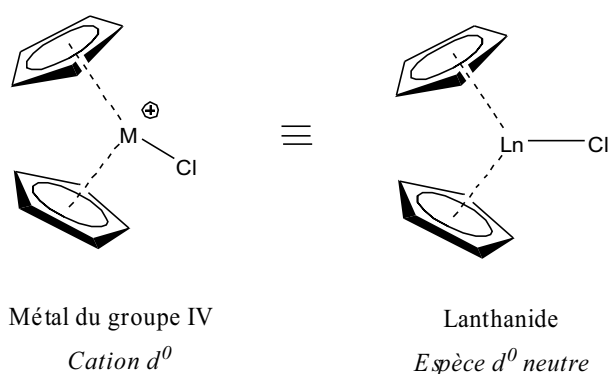


Schéma 1: Comparaison métaux "d" / lanthanides

A cause de cette similitude électronique et structurale, ces complexes possèdent des similitudes dans les réactions de polymérisation. Une des conséquences des propriétés électroniques de ces complexes est qu'ils ne nécessitent pas forcément d'être transformés en espèce cationiques pour être actifs en polymérisation. Ainsi, il n'y a souvent pas besoin de co-catalyseur pour activer le catalyseur. Ces considérations électroniques expliquent le grand potentiel des lanthanides en polymérisation⁵.

Parmi les lanthanides, ceux de la série « early » possèdent un grand rayon ionique, et donc les plus grandes capacités à former des complexes de coordination. Le néodyme et le samarium, tous deux volumineux sont souvent considérés comme les lanthanides possédant le

[1] T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p5529.

[2] W. J. Evans, S. C. Engerer, A. C. Neville, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p331.

[3] H. Schumann, F. W. Reier, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 209, C10.

[4] J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, p397.

[5] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci.*, **2003**, C43, 4, p581.

plus grand potentiel en polymérisation^{6,7}.

En règle générale, la nécessité d'une liaison métal-élément appropriée, comme une liaison métal-carbone par exemple, pour insérer une oléfine ou un autre monomère demeure. Les dérivés allyliques et alkyles de lanthanides étant généralement peu stables, cette liaison est bien souvent générée *in situ* par alkylation par un alkylaluminique ou plus rarement par un alkylmagnésien. Dans le cas des lanthanides, les premières polymérisations ont été réalisées en prenant comme précurseur un trishalogénure de métal. L'étape d'alkylation permet alors de substituer le groupe chlorure par le groupe alkyle nécessaire à la polymérisation (schéma 2).

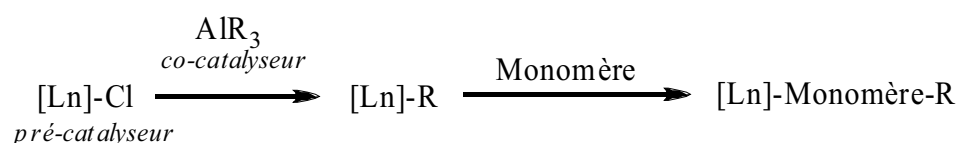


Schéma 2: substitution du groupe chlorure du pré-catalyseur par un groupe alkyle du co-catalyseur.

L'avantage des trichlorures (mais aussi des trisborohydrures) de lanthanides est qu'ils sont des précurseurs organométalliques très stables vis à vis de la chaleur, mais aussi de l'oxygène de l'air et de l'eau, ce qui permet leur synthèse à grande échelle et leur stockage. Ils sont aussi bien plus facilement manipulables que les alkyl lanthanides par exemple.

Un des désavantages des composés à base de lanthanides – en particulier les halogénures – est leur solubilité limitée dans les solvants non polaires, et la stabilité relative des complexes alkylés monomériques. Si les trisborohydrures de lanthanides non-solvatés suivent également cette règle⁸, il n'en est pas de même des espèces solvatées (généralement par des molécules d'éther). L'utilisation de borohydrures de lanthanides pallie donc en partie ce défaut, puisque ces complexes à base de borohydrures possèdent une meilleure solubilité que leurs homologues chlorés⁹.

[6] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, 204, p1.

[7] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics*, **2001**, 20, p5751.

[8] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, p263.

[9] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gand, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2000**, 19, p5654.

Ephritikhine¹⁰ résume bien les avantages des borohydrures par rapport aux chlorures. Outre leur meilleure solubilité dans les solvants hydrocarbonés, le groupement BH_4^- est isolobal de l'anion chlorure¹¹, mais il est considéré comme meilleur donneur électronique que ce dernier, permettant d'isoler les espèces sans obtenir des dimères, des adduits ou des « ates-complexe ».

Au contraire de l'anion Cl^- , le borohydrure peut être clairement identifié par RMN du proton et du bore, ce qui permet de suivre l'évolution d'une réaction par ce type de spectroscopie.

Enfin, le ligand borohydrure est connu pour être un groupement pontant, permettant de limiter les échanges de ligands.

Malgré ces avantages, les complexes borohydrures de lanthanides ont été peu étudiés jusqu'à la fin des années 1990¹². Comme nous le verrons plus loin, la synthèse des précurseurs est aisée, et ils sont potentiellement de bons réactifs de départ, pouvant être convertis de manière relativement aisée en de nouveaux dérivés organométalliques, par réaction avec un réactif anionique ou possédant un proton labile.

La chimie des lanthanides rassemble des concepts de la chimie des métaux du groupe IV, mais aussi de celle des actinides. Les premiers borohydrures d'éléments f ont ainsi été ceux des actinides et de l'uranium en particulier, les borohydrures des éléments 4f ayant suivi¹³.

Les travaux effectués lors de cette thèse ayant touché aux différents domaines décrits ici succinctement, les objectifs ont également été multiples. Il s'agissait d'une part d'élargir l'éventail de complexes borohydrures existant, et ceci en valorisant les trisborohydrures de lanthanides comme précurseur de synthèses organométalliques. En effet, ces derniers sont stables, aisément manipulables, et accessibles en une seule étape à partir du trichlorure correspondant¹⁴.

[10] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, C. R. *Chimie*, **2002**, 5, p73.

[11] M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, p1072.

[12] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **1998**, 17, p786.

[13] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2000**, 19, p5654.

[14] U. Mirsaidov, T. G. Rotenberg, T. N. Dymova, *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. SSR*, **1976**, 19, p30;

D'autre part, l'application en polymérisation est resté un objectif sous-jacent à chaque synthèse. Comme il sera vu plus en détail par la suite, une étude préliminaire¹⁵ a montré que le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / MgR_2 polymérise l'isoprène avec une bonne activité, et surtout de manière 1,4-*trans*-stéréospécifique. Nous nous sommes donc appuyés sur ces travaux pour optimiser ce système et en développer de nouveaux.

Enfin la compréhension du mécanisme des polymérisations faisant intervenir les trisborohydrures de lanthanides et les dialkylmagnésiens a également constitué un fil conducteur tout au long de ce travail.

Ce travail sera présenté de la manière suivante : au chapitre 1, nous passerons en revue les complexes borohydrures de lanthanides, ainsi que leurs applications, particulièrement en catalyse de polymérisation. Les systèmes permettant la polymérisation *trans*-stéréospécifique des diènes conjugués seront également revus.

Dans le chapitre 2 est détaillée l'étude du système catalytique $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / MgR_2 en polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique de l'isoprène. Celle-ci inclut l'influence des différents paramètres de la réaction (nature et quantité de l'agent alkylant, température, nature et quantité du solvant...etc.), ainsi que les aspects cinétiques de la réaction.

Le chapitre 3 rassemble la synthèse de nouveaux complexes borohydrures de lanthanides, et leur association avec un composé dialkylmagnésien pour la polymérisation de l'isoprène.

Au chapitre 4 seront présentés les résultats obtenus en copolymérisation statistique de l'isoprène avec le styrène par deux systèmes catalytiques : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM et $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM. Nous verrons également les essais réalisés pour la copolymérisation séquencée de l'isoprène avec l' ϵ -caprolactone, et en fonctionnalisation des polyisoprènes.

Enfin le chapitre 5 traite des aspects mécanistiques de la polymérisation : possibilité de transfert au magnésium, explication possible de la *trans*-stéréospécificité de la réaction. Une étude par calculs *ab initio* a également été entreprise.

Chem. Abstr., **1976**, 85, 136374.

[15] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, p873.

Chapitre 1 :

Bibliographie

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

1. Polymérisation des diènes conjugués par les lanthanides

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont exclusivement porté sur le polyisoprène, qui fait partie, avec le polybutadiène, de la famille plus large des polydiènes conjugués. La bibliographie étant peu abondante au sujet de la polymérisation de l'isoprène par des catalyseurs à base de lanthanides, nous avons fait le choix d'élargir cette partie bibliographique au polybutadiène. Ces deux polymères sont des élastomères, et ont pour principale application les pneumatiques. Les polydiènes sont caractérisés par le type d'enchaînement des monomères dans les chaînes polymériques. Que ce soit pour le polybutadiène ou le polyisoprène, on distingue 4 types d'enchaînements : 1,2-polydiène, 3,4-polydiène, 1,4-*cis*-polydiène, et 1,4-*trans*-polydiène (voir schéma 1).

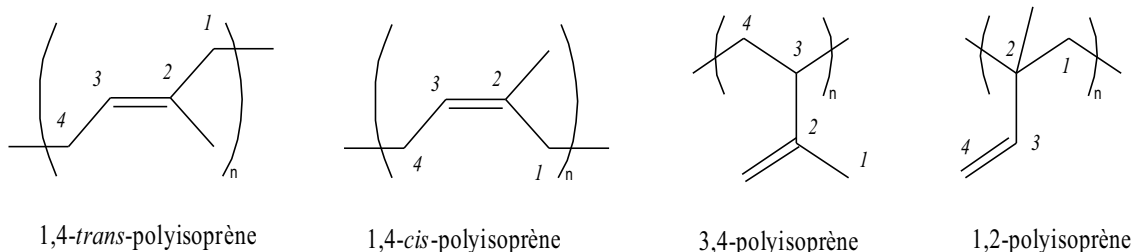


Schéma 1: Les différents types de polyisoprènes

Le polyisoprène-1,4-*cis* (PI-1,4-*cis*) possède une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion (T_m) basses (respectivement -73 °C et 28 °C), ce qui explique ses excellentes propriétés élastomères dans un grand domaine de température, y compris à l'ambiante. Il est utilisé pour les pneumatiques, les chaussures, les gants, les élastiques et certains adhésifs. C'est ce polymère qui est produit naturellement par l'*hevea brasiliensis* (*cis* à plus de 98 %)¹.

Le polyisoprène-1,4-*trans* (PI-1,4-*trans*) est beaucoup plus dur ($T_g = -53\text{ °C}$, et $T_m = 60\text{ °C}$), et est plutôt un thermoplastique². Sa plus grande cristallinité lui confère une bonne résistance à l'abrasion, d'où son utilisation pour les enveloppes des balles de golf³ ainsi que

[1] G. Odian, "La polymérisation, Principes et Applications", publié par J. Wiley & Sons, Inc, Polytechnica, New York, **1994**.

[2] J.-S. Song, *Journal of Appl. Polym. Science*, **2001**, 82, p81.

[3] *US Patent*, **2002**, 0119837 A1, L. C. Bissonnette.

certaines appareils orthopédiques. Ce polymère est produit naturellement par un type d'hévéa d'Amérique centrale et de Malaisie, le "Gutta Percha"¹. Il est intéressant de noter que les propriétés physiques du polyisoprène-1,4-*trans* vulcanisé sont, sur plusieurs points tels que la dureté ou la résistance à l'abrasion, bien meilleures que celles du polyisoprène-1,4-*cis*^{4,5} ou du polybutadiène-1,4-*cis*⁶. Ainsi, des pneumatiques dont la bande de roulement, ainsi que les flancs contiennent du polydiène-1,4-*trans* présentent un module plus élevé, une meilleure résistance à la fatigue, et une meilleure résistance à l'abrasion. Il peut-être également intéressant dans certains cas d'insérer des unités 1,4-*trans* de diènes dans un autre polymère afin d'en modifier les propriétés. Ainsi, l'insertion d'un faible taux de styrène dans le squelette du polydiène-1,4-*trans* ou inversement, de diène 1,4-*trans* dans un squelette de polystyrène syndiotactique permet de moduler la cristallinité du matériau, sans toutefois entraîner une perte importante de ses propriétés physiques^{7,8}.

On explique les différences de structure des polymères issus de la synthèse par catalyse, par les différents modes de coordination du monomère sur le centre métallique^{9,10} (voir schéma 2), elle-même orientée par l'environnement stéréoélectronique du métal, c'est-à-dire essentiellement les ligands (mais aussi le solvant, la nature même du métal, et le ou les co-catalyseurs par exemple). On constate qu'une double coordination du monomère "en *cis*" sur le catalyseur conduisent à une espèce de type "anti" qui donnera une polymérisation *cis*-stéréospécifique, tandis que la double coordination du monomère avec ses deux doubles liaisons en *trans* donnera une polymérisation *trans*-stéréospécifique. Les polydiènes 1,2 et 3,4 sont issus d'une coordination simple du monomère sur le catalyseur. L'espèce intermédiaire de type π -allyle peut se réarranger en σ -allyle, permettant alors la rotation d'un groupement vinylique autour de la liaison C2-C3 du monomère. Ce réarrangement est appelé isomérisation *syn-anti*.

[4] P. Boochathum, W. Prajudtake, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, p417.

[5] P. Boochathum, S. Chiewnawin, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, p429.

[6] J. Song, B. Huang, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, p81.

[7] *US Patent*, **2002**, 0183469, A. F. Halasa, The Goodyear Tire and Rubber Company.

[8] Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p13910.

[9] S. Tobisch, *THEOCHEM*, **2006**, 771, p171.

[10] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, 204, p1.

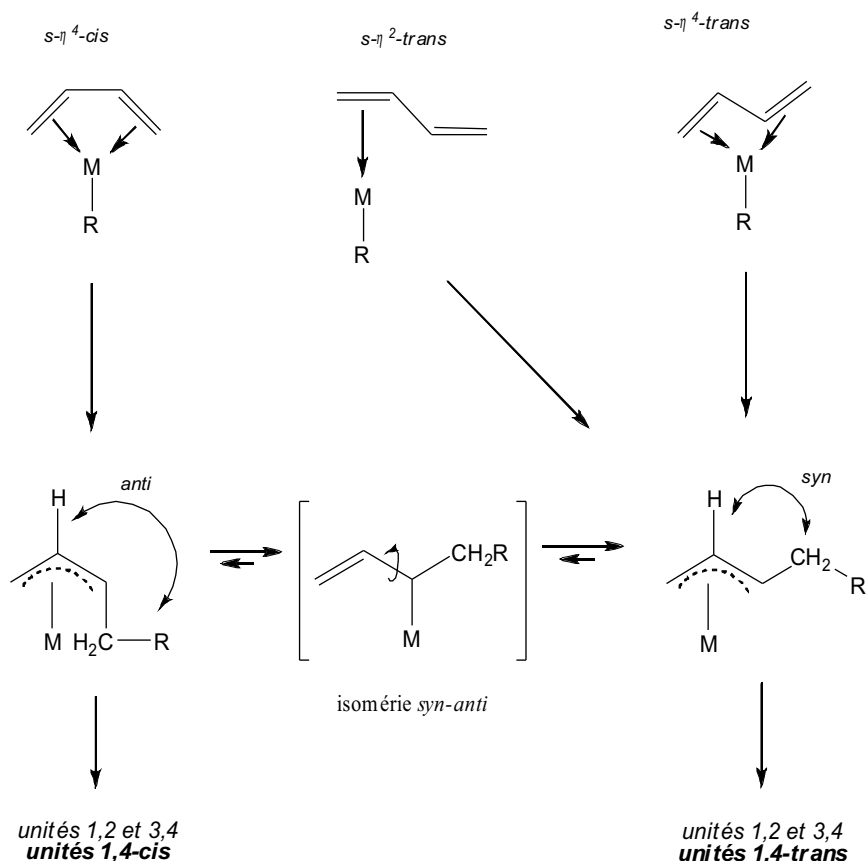


Schéma 2: Mécanisme de polymérisation d'un diène

1.1. Polymérisation 1,4-*cis* stéréospécifique

De nombreux systèmes catalytiques permettent de polymériser de manière 1,4-*cis*-stéréospécifique les diènes. Nous n'en détaillerons ici que les principaux. Pour une bibliographie plus exhaustive, le lecteur pourra se reporter à plusieurs revues parues récemment :

- Celle de Z. Hou¹¹, traitant des développements récents des catalyseurs organolanthanides de polymérisation.
- Celle de S. K.-H. Thiele et D. R. Wilson¹², a pour sujet la polymérisation des diènes par des complexes de métaux de transition. Elle détaille les systèmes catalytiques, à base de métaux de transition et de lanthanides.
- Anwander¹³ quant à lui, a choisi de centrer son étude sur les associations entre les terres rares et l'aluminium dans les complexes organométalliques de type Ziegler.

[11]Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 232, p1.

[12]S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci.*, **2003**, C43, 4, p581.

[13]A. Fischbach, R. Anwander, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, 204, p155.

- Enfin, le travail de Friebe *et al.* est un "must" dans le cadre de ce travail, puisque donnant plus de 650 références sur les catalyseurs à base de néodyme pour la polymérisation des diènes¹⁰.

Pour résumer, on distingue principalement 2 types de systèmes catalytiques efficaces pour produire du polydiènes *cis*. Le premier type de système est celui pour lequel un pré-catalyseur [Ln]-X est associé à un agent alkylant, souvent un alkylaluminium (AlR₃). Le ligand mobile est ainsi remplacé par un groupe alkyle, et c'est dans la liaison métal-carbone ainsi créée que vient s'insérer le premier monomère, lors de l'étape d'amorçage.

Le chlorure de néodyme, NdCl₃ a été utilisé par de nombreux auteurs^{14,15,16} en combinaison avec différents aluminiques. La sélectivité *cis* est bonne (> 90 %) mais la polymérisation n'est très généralement pas contrôlée du point de vue des masses molaires.

Masuda¹⁷ a utilisé un isopropylate de néodyme, Nd(OⁱPr)₃ combiné au méthylaluminoxane (MAO) pour obtenir lui aussi un PI-*cis* à plus de 90 %, le contrôle étant assez bon (indice de polymolécularité généralement inférieur à 2).

L'utilisation du MAO et de l'une de ses formes dérivées a permis d'améliorer la sélectivité : le système Nd(versatate)₃ / 260 MAO donne du polybutadiène à plus de 99 % *cis* en 1 h, mais avec une polymolécularité supérieure à 3¹⁸.

Dernièrement, Carpentier¹⁹ a fait réagir des allyllanthanides Ln(allyl)₂Cl(MgCl₂)₂.4THF, obtenus comme décrit par Porri *et al.*²⁰, avec du MAO. Quand la terre rare utilisée est le néodyme, du polyisoprène-1,4-*cis* à plus de 98 % est obtenu, les masses étant contrôlées, et l'indice de polymolécularité relativement faible (1,2-1,4). De manière assez surprenante, la même expérience, mais avec l'yttrium, donne un polyisoprène-1,4-*trans* à 91 %, mais avec des masses molaires non contrôlées (Ip > 6).

[14] Z. Shen, Z. Gong, C. Zhong, J. Ouyang, *Sci. Sin. (Engl. Transl.)*, **1964**, 13, p1339.

[15] V. G. Kozlov, N. N. Sigaeva, K. V. Nefedjev, I. G. Savel'eva, N. G. Marina, Yu. B. Monakov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1994**, 32, 1237.

[16] N. N. Sigaeva, T. S. Usmanov, V. P. Budtov, S. I. Spivak, G. E. Zaikov, Yu. B. Monakov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 87, p358.

[17] W. Dong, T. Masuda, *Polymer*, **2003**, 44, p1561.

[18] D. J. Wilson, *Polym. Int.*, **1996**, 39, p235.

[19] N. Ajellal, L. Furlan, C. M. Thomas, O. L. Casagrande Jr, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2006**, 27, p338.

[20] L. Porri, G. Ricci, A. Giarusso, N. Shubin, Z. Lu, *ACS Symp. Ser.*, **2000**, 749, p15.

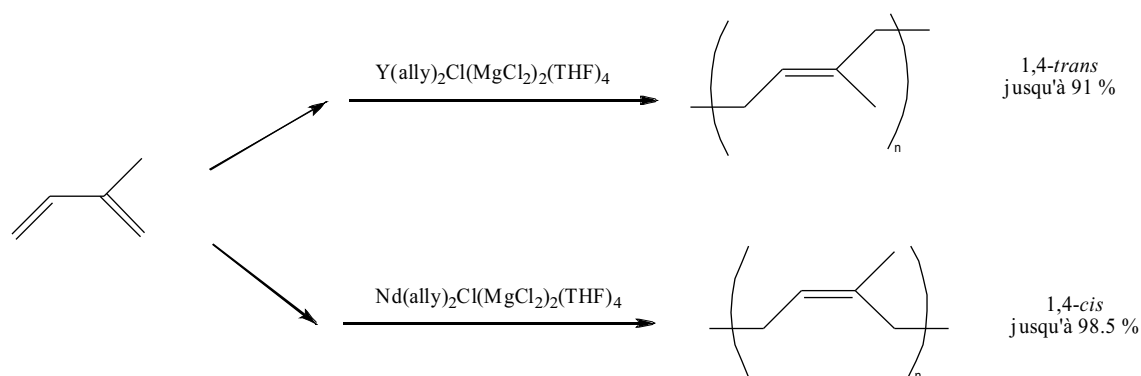


Schéma 3: Allyles lanthanides utilisés par Carpentier et al. - Ref 19

Le système cationique de l'équipe de Z. Hou a été obtenu par ajout d'un borate ([PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]) sur un alkylttrium²¹. Le cation ainsi synthétisé *in situ* polymérise l'isoprène de manière vivante. Le polyisoprène obtenu est *cis* à plus de 99 %, et l'indice de distribution des masses en CES est inférieure à 1,1. Le seul défaut de ce système est son efficacité d'amorçage*, qui dépasse très rarement les 40 %.

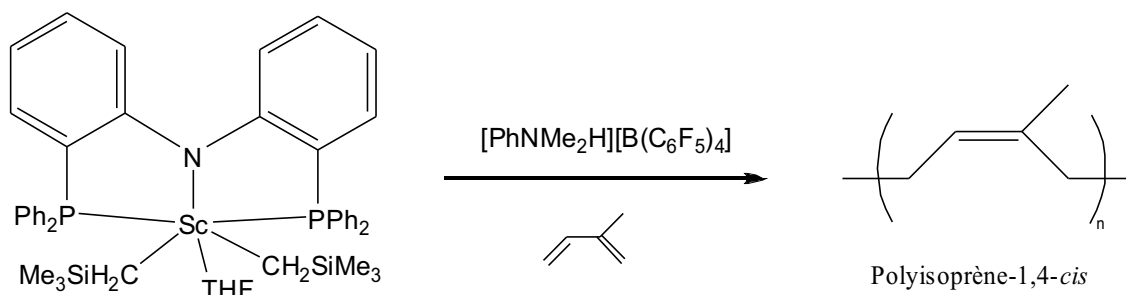


Schéma 4: Système cationique utilisé par Hou et al. - ref 21

D'autres précurseurs et d'autres agents alkylants ont été testés, mais des systèmes ternaires se sont révélés plus utiles commercialement. Dans ces derniers, on retrouve les deux composants des systèmes binaires, auxquels on ajoute un agent donneur de chlore, du type AlR_xCl_{3-x}, qui doit permettre une meilleure abstraction de l'halogène présent sur le métal, rendant ainsi plus facile la substitution par le groupe alkyle²². Les carboxylates de lanthanides ont été très largement étudiés, avec pour agent alkylant un aluminique (AlEt₃, Al^{*i*}Bu₃, MAO) et un donneur de chlore (^{*i*}BuCl, AlEt₂Cl, Al₂Et₃Cl₃).

[21] L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, p1909.

* Calculée par le rapport [Mn_{calc}]/[Mn_{exp}], elle correspond au nombre de chaîne en croissance par lanthanide.

[22] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics*, **2001**, 20, p5751.

Wilson utilise par exemple des systèmes $\text{Nd}(\text{carboxylate})_3 / \text{MAO} / \text{'BuCl}$, pour obtenir un polybutadiène à plus de 99 % *cis*²³. Toutefois les masses molaires ne sont pas très contrôlées ($\text{Ip} \gg 2$).

L'équipe de Taube a obtenu du polybutadiène *cis* à plus de 95 % en utilisant le système $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot 1,5\text{THF} / 30 \text{ HIBAO}$ (hexaisobutylaluminoxane)²⁴. D'après l'auteur, la polymérisation est quasi-vivante, avec un indice de polymolécularité inférieur à 1,5.

Un des inconvénients de ce type de système est la nécessité d'employer de grands excès d'agents aluminiques (plus de 100 équivalents)²⁵.

R. Spitz *et al.* ont obtenu un polybutadiène à plus de 99 % *cis* avec des amidures : $\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3 / \text{Al'Bu}_3 / \text{AlEt}_2\text{Cl}$ dans les rapports 1 / 20 / 2, à 70 °C avec un rapport [monomère]/[catalyseur] de près de 9000. La valeur de l'indice de polymolécularité varie entre 1,8 et 2,8. D'après les données CES, il peut exister plusieurs espèces actives en compétition²⁶.

Des systèmes catalytiques à base d'un sel d'acide phosphorique de terre rare, d'un composé aluminique (de type AlR_3 ou HalR_2) et d'un agent aluminique donneur de chlore ont été brevetés par la société Michelin²⁷. Ces systèmes permettent d'obtenir un polydiène possédant un taux d'unités 1,4-*cis* supérieur à 98 %, avec une bonne activité à 50 °C. La distribution des masses molaires est toutefois relativement large en polyisoprène ($2,0 < \text{Ip} < 2,3$).

Récemment, Wakatsuki a synthétisé et utilisé avec succès des complexes cationiques^{28,29}, en faisant réagir des métallocènes de gadolinium $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Gd}(\mu\text{-Me})_2(\text{AlMe})_2]_2$ avec un équivalent de l'agent cationisant $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. Ce cation, alkylé par seulement 10 équivalents de trisobutylaluminium présente une faible activité (55 % de rendement en 5 h à 0 °C, pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 1500), mais la *cis*-stéréospécificité est supérieure à 99,99 %.

[23] D. J. Wilson, D. K. Jenkins, *Polym. Bull.*, **1995**, 34, p257.

[24] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 8, p1446.

[25] W. Dong, T. Masuda, *J. Pol. Sci.*, **2002**, 40, p1838.

[26] C. Boisson, F. Barbotin, R. Spitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, p1163.

[27] *WO Patent*, **2002**, 0238636, P. Laubry, Société de technologie Michelin.

[28] S. Kaita, Z. Hou, M. Nishiura, Y. Doi, J. Kurazumi, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2003**, 24, p179.

[29] S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **2004**, 37, p5860.

1.2. Polymérisation 1,4-*trans* stéréospécifique

Dans ce paragraphe, nous nous bornerons à établir une liste des systèmes catalytiques permettant d'obtenir des polydiènes-1,4-*trans* (polybutadiène et polyisoprène). Les considérations mécanistiques seront étudiées plus tard, dans la partie résultats. La littérature concernant la polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique des diènes est peu abondante. Les premiers travaux datent de 1985, avec une publication de Jenkins³⁰. Dans son introduction, ce dernier indique qu'à cette date, il n'existait qu'un seul système catalytique connu pour donner du *trans*-polybutadiène. Il s'agit d'un tétraallyle de terre rare, stabilisé sous forme d'un sel de lithium, et auquel on ajoute un halogénure d'aluminium ou un halogénure d'alkyle³¹. Des copolymères à blocs, contenant un bloc de polydiène *cis* et un bloc de polydiène *trans* sont décrits succinctement^{32,33}. Jenkins utilise un versatate de didyme (mélange contenant environ 72 % de Nd, 20 % de La, et 8 % de Pr), auquel il ajoute un dialkylmagnésien. Le taux de *trans* du polybutadiène obtenu s'élève à 97,8 %. L'activité du système est faible (70 à 80 % de rendement en 16 h à 50 °C, pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 7000). L'indice de polymolécularité (Ip) est inférieur à 1,5, mais les masses molaires plafonnent à 70000. Les versatates de lanthanides polymérisant de manière *cis*-stéréospécifique le butadiène lorsqu'on leur ajoute un composé aluminique (AlEt₃), Jenkins a également synthétisé des copolymères à bloc, dont l'un des blocs est *trans* et l'autre *cis*, en ajoutant Al₂Et₃Cl₃ à la fin d'une polymérisation *trans*-stéréospécifique.

L'équipe de Monakov a beaucoup travaillé sur la polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène par deux types de systèmes principalement. Malheureusement de nombreuses publications de cette équipe sont en langue russe, ou dans des journaux inaccessibles, ce qui rend difficile la bibliographie sur ces systèmes.

Le premier type de système utilisé est l'association d'un trichlorure de néodyme et d'un dialkylmagnésien^{34,35}. L'activité du système catalytique est faible (1-5 kg/mol Ln/h à 50 °C), même si la quantité d'unités de butadiène insérées en *trans* s'élève jusqu'à 95 %. Les données

[30] D. K. Jenkins, *Polymer*, **1985**, 26, p147.

[31] A. Mazzei, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1981**, 4, p61.

[32] M. Julemont, E. Walckiers, R. Warin, P. Teyssié, *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, p1673.

[33] German Offen. 1933620 et 2163542 to Ube Industries.

[34] N. G. Marina, N. V. Duvakina, Z. M. Sabirov, V. S. Glukhovskoi, Yu. A. Litvin, Yu. B. Monakov, *Polymer Science, Series B*, **1997**, 39, 1-2, p34.

[35] N. V. Duvakina and Yu. B. Monakov, *Doklady Chemistry*, **2002**, 384, 1-3, p129.

sur les valeurs molaires sont rares, et il semblerait que les systèmes catalytiques testés ne permettent pas un bon contrôle des masses molaires³⁶. Monakov est le premier à constater clairement que la présence du composé de magnésium est à l'origine de la stéréospécificité *trans* du catalyseur, par rapport aux systèmes catalytiques classiques qui orientent en *cis* (voir paragraphe précédent). Il explique que l'isomérisation *anti-syn* (voir schéma 6) est certainement à l'origine d'un certain taux d'unités en *trans* dans un mécanisme général *cis*, mais cela n'explique pas la formation d'un polymère quasi-totalement *trans*.

Le second type de systèmes qu'utilisent Monakov et son équipe n'est plus à base de lanthanides. Il s'agit des systèmes $\text{VOCl}_3/\text{MgR}_2$ ³⁷ et $\text{VOCl}_3/\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ ^{38,39}. Ces systèmes donnent eux aussi de bonnes *trans*-stéréospécificités, mais on ne sait rien du contrôle sur les masses molaires.

Des travaux beaucoup plus complets ont été publiés par Taube depuis le milieu des années 1990. Ce dernier a essentiellement travaillé sur les complexes allyles de lanthanides (schéma 5), dont il a décrit plusieurs méthodes de synthèse. Ces dérivés polymérisent de manière *cis*-stéréospécifique le butadiène lorsqu'ils sont associés à des aluminiques, mais qui sont également capables de polymériser de manière *trans*-stéréospécifique ce même monomère, sans ajout d'agent alkylant. Le tétraallyle de lanthane $[\text{Li}(\mu\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{3/2}][\text{La}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]$ permet d'obtenir un polybutadiène jusqu'à 85% *trans* avec une activité relativement faible : rendement de 32 % en 4 h à 50 °C (pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 2000)⁴⁰. Sans réelle augmentation de la stéréosélectivité, les complexes allyliques neutres $\text{Ln}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_3$ se sont montrés plus actifs que le précédent^{41,42} : un rendement de 50 % en polymère est obtenu en 1 h 30 à 50 °C. Une étude des molécules de solvants coordonnées sur le lanthanide a même permis d'obtenir un polybutadiène *trans* à 90%, avec toutefois une activité plus faible. Une

[36] Yu. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, *Kinetics and Catalysis*, **2001**, 42, p310.

[37] Yu. B. Monakov, I. R. Mullagaliev, E. Yu. Kharitonova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, p596.

[38] I. R. Mullagaliev, E. Y. Kharitonova, V. N. Urazbaev, Y. B. Monakov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91, p211.

[39] I. R. Mullagaliev, E. Yu. Kharitonova, Yu. B. Monakov, *Kinetics and Catalysis*, **2005**, 46, p368.

[40] R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlich, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, p85.

[41] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, p49.

[42] R. Taube, H. Windisch, H. Weissenborn, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548, p229.

étude ultérieure⁴³ à montré que le trisallylnéodyme permet une polymérisation pour laquelle le contrôle des masses molaires est bon ($I_p < 1,3$).

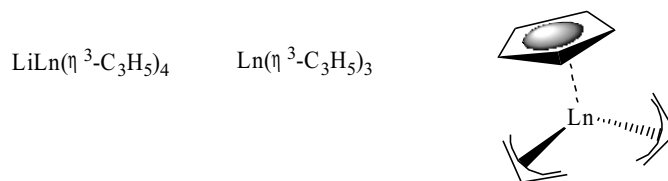


Schéma 5: Catalyseurs allyliques utilisés par Taube et al. (refs 40 à 46)
Les molécules de solvant (dioxanne-1,4) sont omises par souci de clarté.

Taube a également préparé des héli-métallocènes allyliques^{44,45,46}. Les synthèses décrites sont intéressantes, mais l'utilisation de ces catalyseur pour la polymérisation du butadiène à la place des précédents n'apporte rien de plus.

Mortreux *et al.* ont utilisé des alcoolates et phénates de lanthanides combinés, une fois encore, à un dialkylmagnésium, pour polymériser le butadiène (schéma 6)⁴⁷. Le système à base d'alcoolate est *trans*-stéréospécifiques à 95 %, mais peu actif, et même si les masses sont contrôlées, leur distribution reste large ($I_p \gg 2$). Les systèmes à base de phénates possèdent une activité bien meilleure, avec des rendements de 60 % en 2 h à 20°C ($[\text{monomère}]/[\text{catalyseur}] = 100$). Cette fois, l'indice de polymolécularité est inférieur à 2, descendant même jusqu'à 1,15 et 1,18 dans certains cas particuliers (faible concentration en monomère, ou excès du magnésien par rapport au lanthanide). Une étude⁴⁸ utilisant un dialkylmagnésien ne permettant pas la β -H élimination, $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$, a permis d'isoler une espèce de type alkylanthanide, et d'en observer la formation par RMN ^1H .

[43] S. Maiwald, H. Weissenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, p1.

[44] R. Taube, H. Windisch, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 472, 1-2, p71.

[45] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, p37.

[46] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 621, 327.

[47] J. Gromada, L. le Pichon, A. Mortreux, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, p44.

[48] J. Gromada, A. Mortreux, G. Nowogrocki, F. Leising, T. Mathivet, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p3247.

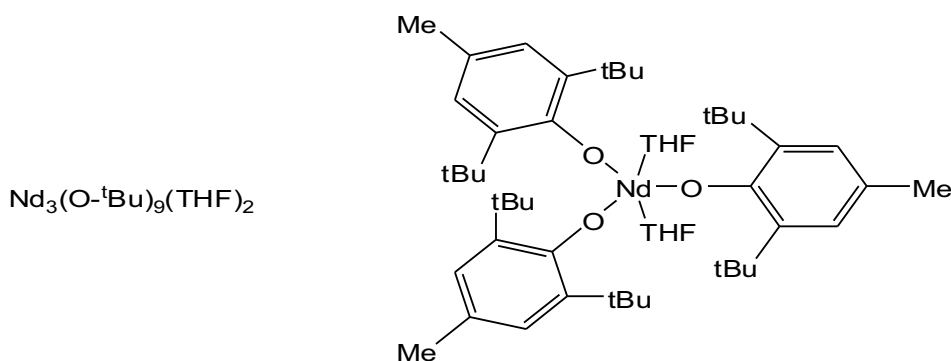


Schéma 6: Précurseurs de néodyme utilisés par Mortreux et al. - ref 47 et 48

M. Visseaux *et al.* ont utilisé des combinaisons catalytiques associant des borohydrures de lanthanides à un dialkylmagnésien (schéma 7). On retrouve ici la nécessité d'un composé du magnésium pour obtenir une polymérisation *trans*-stéréospécifique. Les mêmes borohydrures alkylés par un aluminique tel que le triéthylaluminium (AlEt_3) forment en effet un système polymérisant l'isoprène, mais de manière non-stéréospécifique^{49,50}. Le système à base d'hémi-métallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ présente des caractéristiques similaires mais tout de même améliorées : quand le trisborohydrure de néodyme permet un contrôle relatif des masses molaires, avec un indice de polymolécularité supérieur à 2, l'hémi-métallocène permet l'obtention d'un polyisoprène jusqu'à 98,4 % *trans*, des masses parfaitement contrôlées, et un indice de polymolécularité qui est abaissé jusqu'à 1,14⁵¹.

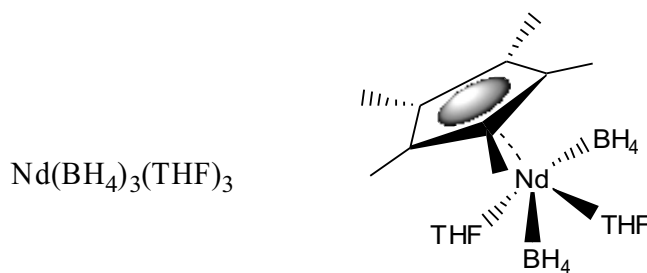


Schéma 7: Pré-catalyseurs à base de borohydrures utilisés par Visseaux et al. - refs 43 à 51

[49] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, p873.

[50] P. Zinck, D. Barbier-Baudry, A. Loupy, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2005**, 26, p46

[51] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8, p3162.

Boisson *et al.* rapportent également l'utilisation de chlorures de métallocènes⁵² et de borohydrures de métallocènes⁵³ pour la copolymérisation statistique de l'éthylène et du butadiène. Ces métallocènes, alkylés par des aluminiques ou des magnésiens, permettent l'incorporation de grandes quantités (plus de 40 %) d'unités 1,4-*trans* (jusqu'à 98 %) de butadiène dans une chaîne de polyéthylène.

D'autres travaux font également état de polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène^{54,55} par un allyle *ansa*-samarocène (voir schéma 8). Ce catalyseur polymérise l'isoprène sans agent alkylant, donnant un polyisoprène-1,4-*trans* à 96 %, avec un rendement de 75-90 % en 5 h à 50 °C pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 1500 à 2000.

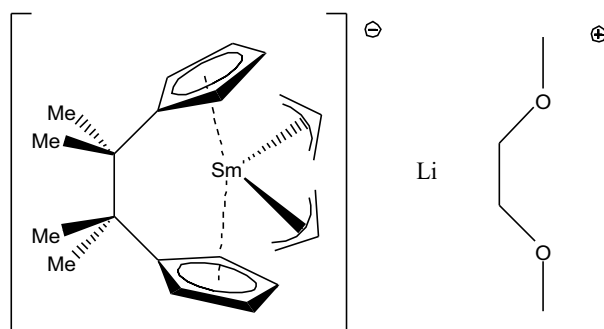


Schéma 8: ansa-samarocène utilisé par Visseaux *et al.* - refs 54 et 55

Comme décrit précédemment¹⁹, le complexe allylique d'yttrium $Y(C_3H_5)_2Cl(MgCl_2)_2$ (THF)₄ alkylé par le triéthylaluminium $AlEt_3$ ou le trisobutylaluminium Al^iBu_3 permet d'obtenir un polyisoprène 1,4-*trans* à 91 %, avec des masses molaires non contrôlées, la valeur de l'indice de polymolécularité étant supérieure à 6.

Enfin très récemment, l'équipe d'Anwander⁵⁶ a utilisé des complexes cationiques de lanthane obtenus selon l'équation 1. Le catalyseur synthétisé *in situ* permet d'obtenir un polyisoprène jusqu'à 99,5 % 1,4-*trans*, avec des masses molaires parfaitement contrôlées ($Ip < 1,2$). Ce système demeure toutefois peu efficace (efficacité d'amorçage égale à 0,28), et le rendement n'est quantitatif que pour une longue durée (24 h à 40 °C, pour un rapport

[52] F. Barbotin, V. Monteil, M.-F. Llauro, C. Boisson, R. Spitz, *Macromolecules*, **2000**, 33, p8521.

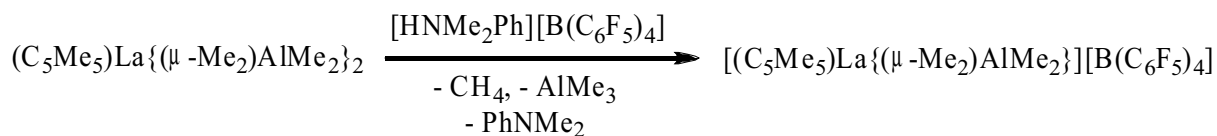
[53] J. Thuilliez, R. Spitz, C. Boisson, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, p1727.

[54] M. Visseaux, N. André, D. Baudry, A. Dormond, C. Pardes, *J. Alloys and Comp.*, **1998**, 275-277, p891.

[55] D. Baudry-Barbier, N. André, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p1721.

[56] M. Zimmermann, K. W. Törnroos, R. Anwander, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, 47, p775.

[monomère]/[catalyseur] de 1000).



(Equation 1)

Pour résumer, nous voyons que les seuls systèmes catalytiques permettant l'obtention de polydiènes-1,4-*trans* comportent soit un catalyseur de type allylique, soit un co-catalyseur de type dialkylmagnésium. Les seules exceptions à cela sont les complexes à base de vanadium utilisés par Monakov et son équipe, ainsi que les complexes utilisés par Carpentier et Anwender décrits ci-dessus. A notre connaissance, il existe également une exception au caractère *trans*-stéréospécifique lié au magnésium : le système Nd(acac)₃.2H₂O/MgBu₂/CHCl₃ utilisé par Shen et al.⁵⁷ et donnant un polyisoprène majoritairement *cis*-stéréorégulier. Le tableau 1 de la page suivante résume brièvement les principaux systèmes catalytiques permettant de polymériser les diènes conjugués (butadiène, isoprène) de manière 1,4-*trans*-stéréospécifique.

Tableau 1: Récapitulatif des systèmes catalytiques polymérisant les diènes conjugués de manière 1,4-trans-stéréospécifique

Système catalytique ^a	Remarque	Ref.
Nd(OOC-R) ₃ / MgR ₂	PBD 98 % <i>trans</i> , activité faible, système vivant	30
NdCl ₃ / MgR ₂	PBD 95 % <i>trans</i> , activité faible, masses molaires non contrôlées	34,35
VOCl ₃ / MgR ₂	PBD 85 % <i>trans</i> , très faible activité	37
VOCl ₃ / TiCl ₄ / AlR ₃	PBD 90 % <i>trans</i>	38,39
LiLn(C ₃ H ₅) ₄	PBD 85 % <i>trans</i> , faible activité	40
Ln(C ₃ H ₅) ₃	PBD 90 % <i>trans</i> , bonne activité, Ip < 1,3	[41-43]
(C ₅ R ₅)Ln(C ₃ H ₅) ₂ (R = H, Me)		[44-46]
Nd(OR) ₃ / MgR ₂	PBD 95 % <i>trans</i> , activité faible, Ip > 2	47
Nd(OAr) ₃ / MgR ₂	PBD 95 % <i>trans</i> , bonne activité, Ip pouvant descendre jusqu'à 1,15	48
Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃ / MgR ₂	PI 95 % <i>trans</i> , Ip < 2	43,50
(C ₅ Me ₅)Nd(BH ₄) ₂ (THF) ₂ / MgR ₂	PI 98 % <i>trans</i> , Ip < 1,5	51

[57] Q. Zhang, X. Ni, Y. Zhang, Z. Shen, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, 22, p1493.

Système catalytique ^a	Remarque	Ref.
Me ₂ Si(3-Me ₃ SiC ₅ H ₃) ₂ NdCl / BuLi / (ⁱ Bu ₂)AlH	Copolymères statistiques PBD-PE, partie PBD 98 % <i>trans</i>	52
Me ₂ Si(3-Me ₃ SiC ₅ H ₃) ₂ Nd(BH ₄) (THF) ₂ / MgR ₂		53
{Me ₂ C(C ₅ H ₄) ₂ }Sm(C ₃ H ₅) ₂	PI 96 % <i>trans</i>	54,55
Y(C ₃ H ₅) ₂ Cl(MgCl ₂) ₂ (THF) ₄ / AlR ₃ (R = Et, ⁱ Bu)	PI 91 % <i>trans</i> , Ip > 6	19
(C ₅ Me ₅)La{(μ-Me ₂)AlMe ₂ } ₂ / [HNMe ₂ Ph][B(C ₆ F ₅) ₄]	PI > 99 % <i>trans</i> , Ip < 1,2, efficacité = 0,28, activité modérée	56

a) PBD : polybutadiène; PI : polyisoprène; PE : polyéthylène

2. Complexes borohydrures de métaux

2.1. Présentation générale

De nombreux métaux peuvent donner des borohydrures M(BH₄)_n, et plusieurs revues en ont déjà fait l'objet. La première est celle de B. D. James en 1970⁵⁸. Les borohydrures de métaux alcalins y sont décrits très précisément. Tobin J. Marks s'attarde plus longuement sur les trisborohydrures de métaux de transition⁵⁹. Si on y trouve de nombreuses références concernant les métaux du groupe d, très peu de borohydrures de lanthanides y sont décrits. Les borohydrures se rencontrent davantage avec les métaux de la gauche du tableau périodique, les composés étant moins stables à partir de la colonne VI. En effet, si de nombreux borohydrures de métaux de transition ne sont pas stables thermiquement, les borohydrures de lanthanides et d'actinides le sont⁶⁰. Le trisborohydrure de néodyme, tristétrahydrofuranne Nd(BH₄)₃(THF)₃ par exemple, est stable jusque 161°C⁶¹.

[58] B. D. James, G. H. Wallbridge, *Prog. Inorg. Chem.*, **1970**, 11, p99.

[59] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, p263.

[60] D. Baudry, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 349, p123.

[61] R. A. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1507.

La revue de Soloveichik⁶² sur les complexes hétérométalliques d'éléments f inclut certaines références à propos des complexes borohydrures. Les complexes borohydrures de lanthanides et d'actinides ont fait l'objet d'une revue par Ephritikhine⁶³ en 1997, et nous détaillerons donc essentiellement les travaux parus depuis lors.

D'un point de vue structure, le ligand BH_4 présente plusieurs modes de coordination qui diffèrent les uns des autres par le nombre d'atomes d'hydrogène pontant entre le bore et le métal considéré. Le ligand BH_4 est monodentate lorsqu'un seul hydrogène est pontant. On dit aussi qu'il est coordonné de manière η^1 . Il est appelé bidentate (η^2) et tridentate (η^3), lorsque respectivement 2 et 3 atomes d'hydrogène sont pontants (voir schéma 9). Enfin la liaison peut être ionique ($M^+ + BH_4^-$).

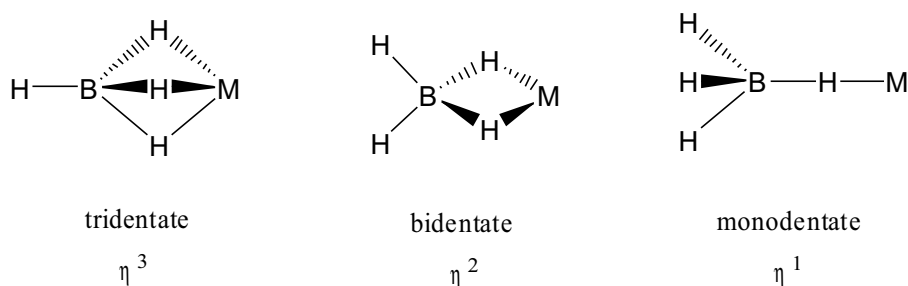


Schéma 9: Modes de coordination du ligand BH_4^-

D'autres modes de coordination plus complexes peuvent être observés lorsque le groupe borohydure est pontant entre plusieurs métaux (schéma 10). D'un point de vue notation, η représente le nombre total d'hydrogène pontants et μ le nombre d'hydrogène pontant entre le borohydure et l'un des métaux⁶⁴.

[62] G. L. Soloveichik, *New. J. Chem.*, **1995**, 19, p597.

[63] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p2193.

[64] E. B. Lobkovsky, Yu. K. Gun'ko, B. M. Bulychyev, V. K. Belsky, G. L. Soloveichik, M. Yu. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, p343.

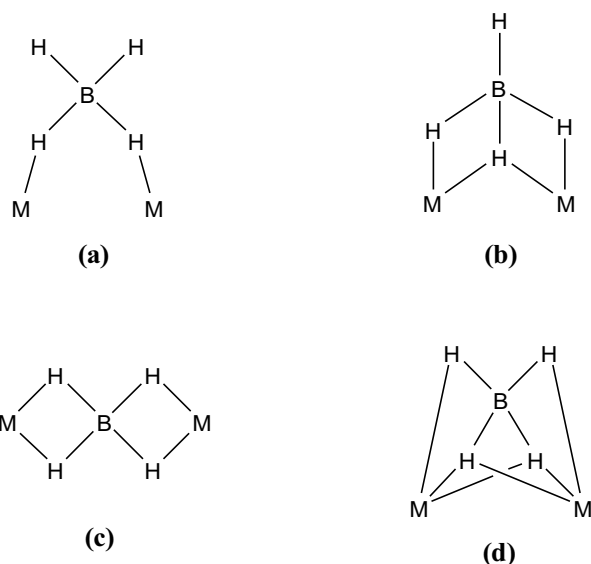


Schéma 10 : Exemple de modes de coordination complexes du borohydure :

$\eta^2-\mu_1$ (a), $\eta^3-\mu_2$ (b), $\eta^4-\mu_2$ (c) et $\eta^4-\mu_3$ (d).

Les premières structures RX de trisborohydrures de terre rares rapportées ont été celles du scandium⁶⁵, de l'yttrium⁶⁶. Les 3 groupes BH₄ ne sont pas équivalents. En effet, deux d'entre eux sont en coordination η^3 , et le troisième est coordonné de manière η^2 (voir schéma 11).

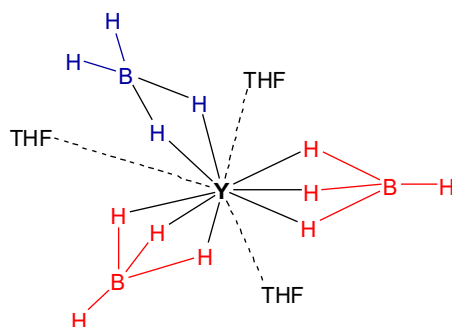


Schéma 11: Structure RX d'un trisborohydure d'yttrium

La revue de T. J. Marks⁵⁹ répertorie les fréquences d'absorption observées lors de l'analyse infra-rouge des borohydrures. Certaines données concernant les métaux de transition ainsi que les actinides avaient déjà été publiées⁶⁷. En RMN ¹H, le BH₄ est observé sous la forme d'un quadruplet, les 4 atomes d'hydrogène étant équivalents, et le ¹¹B ayant un nombre de spin de 3/2.

[65] E. B. Lobkovskii, S. E. Kravchenko, K. N. Semenenko, *Zhur. Strukt. Khim.*, **1977**, 18, 2, p389.

[66] B. G. Segal, S. J. Lippar, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, p844.

[67] T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, p2540.

Edelstein⁶⁸ donne quelques précisions sur la taille (rayon ionique) du groupe BH₄. En effet, celle-ci dépend directement du mode de coordination du borohydrure : $1,6 \pm 0,1$ Å pour la coordination η^2 et $1,36 \pm 0,06$ Å pour la coordination η^3 , les autres modes de coordination n'ayant pas été observés par RX. Le seul composé dérogeant à cette règle est [(SiMe₃)₂N]₃Th(BH₄) pour lequel le rayon ionique est de 1,67 Å, alors que le BH₄ est terminal (η^3). Cette taille plus importante est expliquée par l'encombrement extrême du ligand N(SiMe₃)₂, qui favorise un faible nombre de coordination sur le métal.

En 2000, Makhaev a revu⁶⁹ les borohydrures de métaux, en détaillant essentiellement leur structure et leur propriétés dynamiques.

Enfin, un volume du "Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry" paru en 1991 recense également de nombreux borohydrures de métaux⁷⁰, et en donne le ou les modes de synthèse, ainsi que diverses propriétés physiques et chimiques.

2.2. Borohydrures d'uranium

La chimie des lanthanides est développée en partie d'après des concepts de la chimie des actinides. L'uranium est donc pour cette raison un bon modèle de ce qui peut être fait en lanthanide, et l'uranium(III) en particulier qui possède la même structure électronique que le néodyme, ainsi qu'un rayon ionique proche.

A notre connaissance, la première synthèse d'un trisborohydrure de métal "f" est celle réalisée par Schlesinger en 1953⁷¹. Ce dernier fait réagir le tétrafluorure d'uranium(IV) avec un excès de borohydrure d'aluminium selon l'équation 2.



(Equation 2)

[68] N. Edelstein, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, p299.

[69] V. D. Makhaev, *Russ. Chem. Rev.*, **2000**, 69, p727.

[70] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, Springer-Verlag : Berlin, **1991**, RE Main, Vol C 11b, p1.

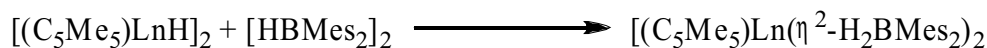
[71] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, p219.

La synthèse de ce complexe⁷² ainsi que de différents adduits d'éthers ont ensuite été décrits^{73,74,75}. Celle du trisborohydrure d'uranium^{III} a été publiée ultérieurement⁷⁶.

La chimie des borohydrures d'uranium s'est rapidement développée, avec l'apparition de borohydrures porteurs de ligands de type cyclopentadiényle simples ou substitués : $(C_5H_5)U(BH_4)_3$ ^{77,78}, $(C_5H_5)_2U(BH_4)_4$ ⁷⁹, ou $C_5R_4PPh_2U(BH_4)_3$ (R = H, CH₃)⁸⁰ par exemple.

2.3. Alkylborohydrures de terres rares

Tilley *et al.* rapportent⁸¹ la synthèse des borohydrures substitués $(C_5Me_5)_2Ln(\eta^2-H_2BMes_2)$ (Ln = Sm, Y et Mes = mésityle), obtenus selon l'équation 3.



Equation 3: Synthèse de borohydrures substitués (Ln = Sm, Y) – ref 72

Evans a récemment décrit et analysé la structure d'un trialkylborane de lanthanide⁸². Ce composé est obtenu par réaction du triéthylborane avec l'hydruure de lanthanocène. La chose remarquable à propos de ce complexe, est que ce sont les hydrogènes du CH₂ du groupe éthyle qui pontent entre le borane et le lanthanide (schéma 12).

[72] V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *Radiokhimiya*, **1980**, 22, p745.

[73] R. Rietz, A. Zalkin, D. Templeton, N. Edelstein, L. Templeton, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, p653

[74] R. Rietz, N. Edelstein, H. Ruben, D. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, p658.

[75] P. Charpin, M. Nierlich, D. Vigner, M. Lance, D. Baudry, *Acta Crystallogr.*, **1987**, C43, p1630.

[76] D. Männ, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, 543, p66.

[77] D. Baudry, P. Dorion, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, p165.

[78] D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 371, p163.

[79] P. Zanella, G. de Paoli, G. Bombieri, G. Zanotti, P. Rossi, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 142, C21.

[80] D. Baudry, A. Dormond, A. Hafid, C. Raillard, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511, p37.

[81] N. S. Radu, T. D. Tilley, *Phosph. Sulf. and Silicon*, **1994**, 87, p209.

[82] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p5820.

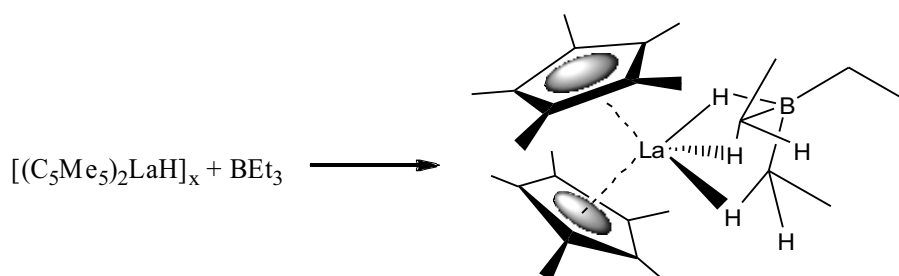


Schéma 12: Complexe ponté obtenu par Evans et al. - ref 82

Ce type de composés avait déjà été observés par RMN ^1H sans pouvoir les isoler par Visseaux *et al.*, par ajout de NaHBET_3 sur un chlorure de lanthanidocène^{54,83,84}. Ces borohydrures sont présentés comme des hydrures « masqués », plus stables que les hydrures obtenus par voie classique.

Parmi les borohydrures substitués, on trouve les complexes porteurs de ligands de type "pyrazolylborates" (voir schéma 13). Les complexes de lanthanides porteurs de ce ligand ont beaucoup été étudiés par l'équipe de Takats⁸⁵. Ce dernier a fait un bilan de ce type de complexes dans une revue récente⁸⁶.

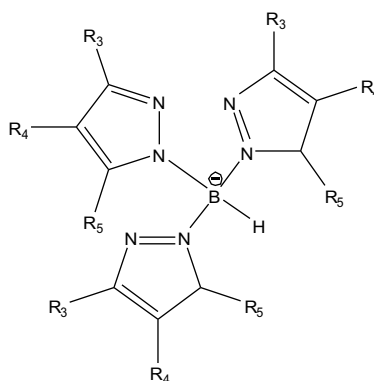


Schéma 13: Schéma général d'un ligand pyrazolylborate

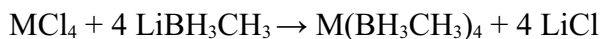
[83] D. Baudry, A. Dormond, B. Lachot, M. Visseaux, G. Zucchi, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547, p157.

[84] M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormond, C. Qian, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 574, p213.

[85] X. Zhang, R. McDonald, J. Takats, *New J. Chem.*, **1995**, 19, p573.

[86] N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p2137.

Un autre dérivé boré intéressant et un peu particulier est décrit en uranium(III)^{87,88} et uranium(IV)⁸⁹. Il s'agit plus précisément d'un tris(méthyltrihydroborate) d'uranium sur lequel est coordonnée la 1,2-bis(diméthylphosphine)éthane. Ce type de complexe peut être synthétisé par réaction du borohydrure d'uranium avec le triméthylborane, mais des sous-produits sont obtenus, et le rendement est faible⁹⁰. En utilisant le chlorure d'uranium et le méthylborane de lithium (équation 4), on obtient un meilleur rendement.



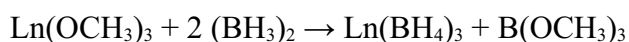
(Equation 4)

2.4. Borohydrures de lanthanides

2.4.1. Trisborohydrures de lanthanides

Les éléments scandium (Sc) et yttrium (Y), même s'ils ne font pas partie de la famille des lanthanides ont une configuration électronique semblable ($ns^2 (n-1)d^1$), leur conférant des propriétés similaires. Nous avons donc choisi d'inclure les complexes de ces métaux dans cette partie bibliographique.

A notre connaissance, la première synthèse d'un borohydrure de lanthanide est celle décrite dans la thèse en allemand de O. Klejnot⁹¹ et reprise par E. Zange⁹². Ces derniers décrivent la synthèse de trisborohydrures de lanthane, de cerium, de praséodyme et de néodyme, par réaction d'un méthanolate du métal avec le diborane (équation 5).



(Equation 5)

[87] R. Shinomoto, E. Gamp, N. M. Edelstein, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, p2351.

[88] J. Brennan, R. Shinomoto, A. Zalkin, N. Edelstein, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, p4143.

[89] E. Shinomoto, A. Zalkin, N. Edelstein, D. Zhang, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, p2868.

[90] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, L. Horvitz, A. C. Bond, L. D. Tuck, A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, p222.

[91] O. Klejnot, Thèse de l'université de Munich, **1955**.

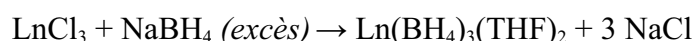
[92] E. Zange, *Chemische Berichte*, **1960**, p657.

Le composé de départ est très peu soluble, et le borohydrure l'est beaucoup plus. Ainsi une simple filtration permet de récupérer le borohydrure de lanthanide seul en solution. La quasi-totalité des borohydrures de terres rares peuvent ainsi être obtenus avec des rendements moyens (45-94 %). L'inconvénient de cette synthèse est de devoir préparer les 2 réactifs.

L'auteur fait remarquer que le borohydrure ne peut pas être obtenu non solvato. Par cristallisation d'une solution hautement concentrée de THF, on obtient des cristaux dans lesquels le métal retient jusqu'à 4 molécules de THF. Par séchage sous vide sans chauffer, 3 molécules de THF restent fixées sur la terre rare. Et si on chauffe sous vide à 100 °C pendant 1 heure, le trisborohydrure ne contient plus que 2 molécules de THF par métal. Les trisborohydrures sont stables jusque 200 °C environ. La synthèse ne peut pas se faire dans l'éther, car on obtient alors un composé mixte borohydrure/chlorure qui n'est pas bien soluble dans l'éther, et ne se sépare donc pas bien des réactifs de départ.

J. H. Morris décrit une synthèse bien plus simple pour le trisborohydrure de scandium⁹³. Par ajout d'un léger excès de borohydrure de lithium sur le trichlorure de scandium, on obtient le trisborohydrure de scandium bistétrahydrofuranne. Le produit est caractérisé par spectroscopies raman et infra-rouge.

Ce n'est qu'en 1976 que l'équipe russe de Mirsaidov décrit une nouvelle synthèse pour les trisborohydrures de lanthane, de cerium et de néodyme⁹⁴. Le chlorure de lanthanide est mis en réaction avec le borohydrure de sodium (NaBH₄) dans la pyridine ou dans le THF pour donner les complexes solvatés : Ln(BH₄)₃.2py (Ln = La, Ce, Nd; py = pyridine) et Ln(BH₄)₃.2THF avec un rendement de 80 % environ (équation 6).



(Equation 6)

Une nouvelle publication⁹⁵ en reprend la synthèse pour déterminer la structure de ces composés par rayons X. La structure du dérivé du gadolinium a été résolue avec précision. Pour les autres terres rares, seuls les paramètres de maille ont été déterminés et trouvés identiques à ceux du gadolinium, du scandium⁶⁵ et de l'yttrium⁶⁶ déterminés peu de temps avant par deux autres équipes. Les structures RX obtenues montrent un octaèdre déformé,

[93] J. H. Morris, W. E. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, p245.

[94] U. Mirsaidov, T. G. Rotenberg, T. N. Dymova, *Dokl. Akad. Tadj. SSR*, **1976**, 19, 30. Chem. Abstr : **1976**, 85, 136374.

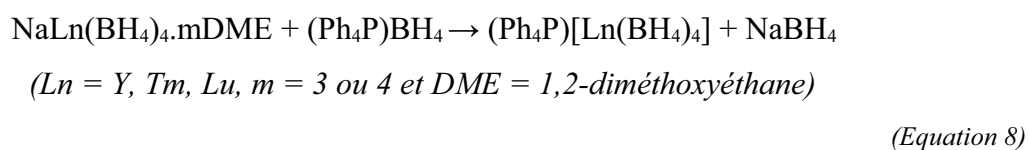
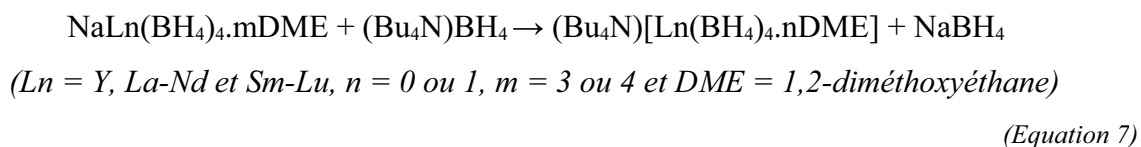
[95] U. Mirsaidov, I. B. Shaimuradov, M. Khikmatov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1986**, 31, 5, p753.

l'atome métallique placé aux centres. Deux groupes BH₄ sont tridentates, et le troisième groupe est bidentate (voir schéma 9, page 35).

Un mode original de synthèse a été trouvé par Andersen⁶¹. Celui-ci fait réagir un trichlorure de néodyme ou d'uranium NdCl₃ avec un excès d'héxaméthylidisilylamidure de sodium (NaN(SiMe₃)₂). L'amidure de métal ainsi obtenu réagit avec le borane (complexé par le diméthylsulfure) pour donner le trisborohydruure de néodyme. Toutefois cette synthèse reste bien plus complexe que celle en une étape proposée par l'équipe Russe.

Ephritikhine *et al.* décrivent une version légèrement modifiée de la synthèse de Mirsaidov⁹⁶. Plutôt que de travailler à température ambiante, on chauffe le milieu réactionnel à reflux du THF pendant 48 heures, avec un excès de 10 % de NaBH₄ par rapport au chlorure de néodyme.

Pour terminer cette revue des trisborohydruures, il conviendra également d'y ajouter plusieurs trisborohydruures particuliers. L'un d'eux est le trisborohydruure d'yttrium se présentant à l'état cristallin sous la forme ionique [Y(BH₄)₂(THF)₄]⁺[Y(BH₄)₃]⁻ reporté par Lobkovskii⁹⁷. De même on peut mentionner les complexes homoleptiques obtenus par Makhaev *et al.* Ce dernier fait réagir un tétraborohydruure ionique avec un borohydruure de tétrabutylamonium⁹⁸ ou de tétraphénylphosphine⁹⁹, pour obtenir les complexes (Bu₄N)[Ln(BH₄)₄.nDME] (Ln = Y, La-Nd et Sm-Lu, n = 0 ou 1, DME = 1,2-diméthoxyéthane) et (Ph₄P)[Ln(BH₄)₄] (Ln = Y, Tm, Lu) suivant les équations 7 et 8.



[96] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2000**, 19, p5654.

[97] E. B. Lobkovskii, S. E. Kravchenko, O. V. Kravchenko, *Zh. Strukt. Khimii*, **1982**, 23, p111.

[98] V. D. Makhaev, A. P. Borisov, B. P. Tarasov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 45, p40.

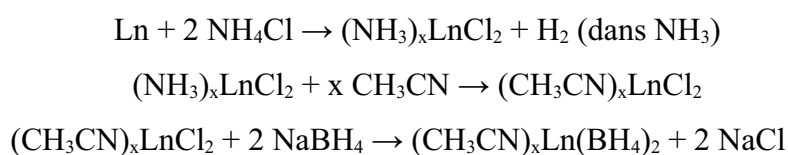
[99] A. S. Antsyshkina, G. D. Sadikov, A. P. Borisov, V. D. Makhaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 46, p1141.

On pourra également noter les complexes divalents de lanthanides. Les premiers à paraître sont deux complexes d'euporium et d'ytterbium porteurs de ligands acétonitrile et pyridine : $(L)_4Yb(BH_4)_2$ ($L = CH_3CN, C_5H_5N$)¹⁰⁰. Il s'agit de complexes divalents, obtenus par ajout de chlorure d'ammonium sur le métal au degré d'oxydation 0, dans l'ammoniac, puis substitution du chlore par un groupe BH_4 selon l'équation 9. A température ambiante, ils se décomposent en relargant le solvant et du dihydrogène, pour donner les composés borés YbB_4 et EuB_6 .

Makhaev¹⁰¹ décrit la synthèse d'autres borohydrures de lanthanides divalents : $Ln(BH_4)_2 \cdot 2THF$, et $Ln(BH_4)_2$ ($Ln = Sm, Eu, Yb$).

2.4.2. Bisborohydrures de lanthanides trivalents $XLn(BH_4)_2$

Lorsque les premiers complexes bisborohydrures de lanthanides apparaissent, leurs analogues chlorés avaient été synthétisés depuis longtemps. Pour se faire une idée du décalage existant entre ces deux familles, on pourra consulter la revue de Okuda au sujet des complexes héli-métallocènes de lanthanides¹⁰².



(Equation 9)

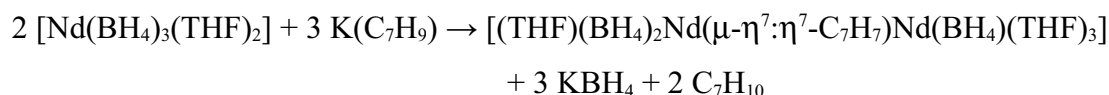
L'équipe d'Ephritikhine a synthétisé un "sandwich inverse" cycloheptatriényle : $[(THF)(BH_4)_2Nd(\mu-\eta^7:\eta^7-C_7H_7)Nd(BH_4)(THF)_3]$ ¹⁰³. A notre connaissance, il s'agit du seul composé cycloheptatriényle d'un élément 4f signalé dans la littérature. Il est à souligner qu'il s'agit là de la première synthèse utilisant un trisborohydrure de lanthanide plutôt qu'un chlorure de lanthanide, comme précurseur de synthèse. Le complexe est obtenu par simple ajout du ligand sous forme d'anion potassique (équation 10).

[100] J. P. White III, H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, p2337.

[101] V. D. Makhaev, A. P. Borisov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 44, p1411.

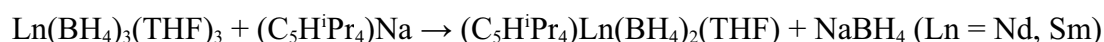
[102] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p1953.

[103] T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, p2501.



(Equation 10)

Ce n'est qu'au tout début des années 2000 qu'apparaît le premier complexe monocyclopentadiényle de borohydrure de lanthanide¹⁰⁴. Ce complexe est obtenu quantitativement (50-60 %) par la réaction du sel de sodium du tétraisopropylcyclopentadiène avec le trisborohydrure de néodyme ou de samarium (équation 11).



(Equation 11)

L'utilisation simultanée du borohydrure comme matériau de départ, et d'un ligand tétraisopropylcyclopentadiényle très encombré permet la formation d'un complexe monomérique, tétracoordiné. La diffraction des rayons X montre que les ligands borohydrures sont en coordination η^3 sur le métal, et on observe une structure en "tabouret de piano", c'est à dire le cycle d'un côté du métal, et de l'autre, les trois ligands formant les trois pieds du tabouret de l'autre côté du métal (schéma 14).

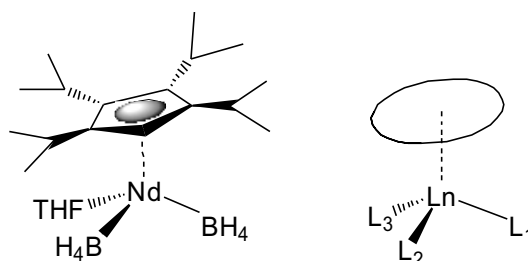


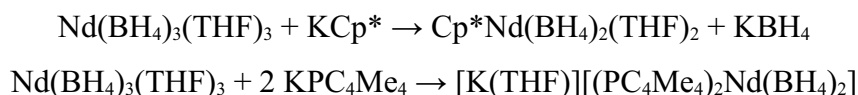
Schéma 14: Structure en tabouret de piano

Le complexe monocyclopentadiényle obtenu peut réagir ensuite avec différents ligands pour donner de nouveaux dérivés borohydrures :

- Avec un nouvel équivalent de $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}^i\text{Pr}_4)$ on obtient le métallocène $(\text{C}_5\text{H}^i\text{Pr}_4)_2\text{Ln}(\text{BH}_4)$;
- Avec un équivalent d'un ligand benzamidinate $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$, un ligand BH_4^- est substitué et on obtient le complexe $(\text{C}_5\text{H}^i\text{Pr}_4)\text{Ln}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{BH}_4)]$.

^[104] D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p2333.

Au même moment, d'autres synthèses utilisant le trisborohydruure de néodyme comme précurseur sont décrites par l'équipe d'Ephritikhine¹⁰⁵. La réaction du pentaméthylcyclopentadiénylpotassium (KCp*) avec le trisborohydruure de néodyme donne l'hémi-métallocène perméthylé. Le complexe biphospholyle est obtenu par la même voie (équation 12). L'utilisation d'un ligand phospholyle à la place du cyclopentadiényle, donne lieu à la formation d'un « ate complexe », ce qui s'explique par la moins grande richesse électronique du ligand phospholyle par rapport au cycle carboné.



(Equation 12)

H. W. Roesky rapporte la synthèse de composés non solvatés de praséodyme¹⁰⁶, de type LPrX_2 , avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BH}_4$ et $\text{L} = \text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ (schéma 15). A l'inverse de la stratégie adoptée par Ephritikhine *et al.*, le composé de départ est le trichlorure de praséodyme, auquel on greffe des ligands, et ce n'est qu'à la dernière étape que le chlorure est transformé en borohydruure par ajout de NaBH_4 (équation 13, rendement de 60 % par rapport au PrCl_3).

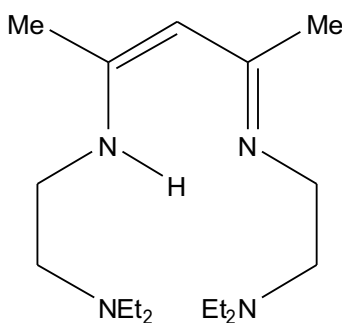
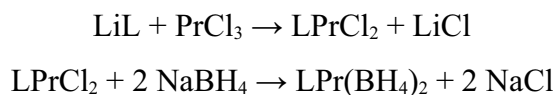


Schéma 15: Ligand β -diketimine utilisé par Roesky *et al.* - ref 67

[105] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **1998**, 17, p786.

[106] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Journal of Organomet. Chem.*, **2002**, p643.

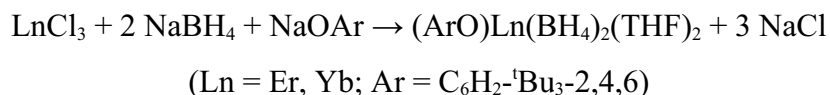


(Equation 13)

L'équipe de Barbier-Baudry *et al.* obtient en 2004, un autre héli-métallocène, par réaction du KCp*' (Cp*' = C₅Me₄ⁿPr) avec un borohydrure ou un chlorure de lanthanide¹⁰⁷. L'utilisation des deux précurseurs confirme l'utilisation possible du trisborohydrure comme précurseur de synthèses organométalliques. Le ligand C₅Me₄ⁿPr permet, par rapport à l'omniprésent Cp* (C₅Me₅) une meilleure interprétation des signaux RMN ¹H.

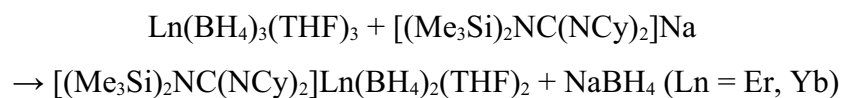
Deux autres bisborohydrures de lanthanides porteurs de ligands moins classiques que les cyclopentadiényles sont décrits par Yuan *et al.* Il s'agit de complexes d'erbium et d'ytterbium, porteurs, dans l'un des cas de ligands phénates¹⁰⁸, et dans l'autre cas de guanidines¹⁰⁹. Ces complexes ont été utilisés pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle.

Les complexes porteurs de ligands phénates sont synthétisés en une seule étape par ajout de borohydrure de sodium et du phénate de sodium sur le trichlorure de lanthanide (équation 14), avec des rendements respectifs de 33 % et 29 % pour l'ytterbium et l'erbium.



(Equation 14)

L'autre type de complexe est obtenu par ajout du ligand anionique [(Me₃Si)₂NC(NCy)₂]⁻Na⁺ (schéma 16) sur le trisborohydrure de terre rare selon l'équation 15 :



(Equation 15)

[107] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Hafid, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p3682.

[108] F. Yuan, J. Yang, L. Xiong, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p2534.

[109] F. Yuan, Y. Zhu, L. Xiong, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p3377.

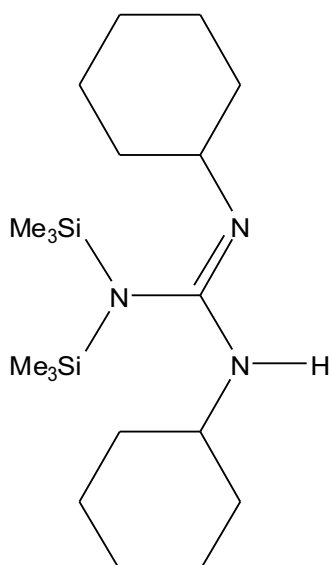


Schéma 16: Ligand guanidinate utilisé par Yuan et al. - ref 109

Trifonov a synthétisé le complexe de samarium $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_2\text{Sm}(\mu^3\text{-BH}_4)_2(\text{DME})$ (DME = 1,2-diméthoxyéthane) par ajout de deux équivalents du sel de lithium du ligand sur le trichlorure de samarium non solvate¹¹⁰.

Bonnet *et al.* ont reporté¹¹¹ un complexe porteur d'un ligand cyclopentadiényle pour deux atomes de samarium : $[\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_5]^+[(\text{C}_5\text{Me}_4^i\text{Pr})\text{Sm}(\text{BH}_4)_3]^-$. Ce composé est ionique à l'état solide, et est constitué d'un cation $\text{Sm}(\text{BH}_4)_2^+$ et d'un anion $(\text{C}_5\text{Me}_4^i\text{Pr})\text{Sm}(\text{BH}_4)_3^-$, de même que déjà observé pour $[\text{Y}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_4]^+[\text{Y}(\text{BH}_4)_3]^-$ ⁹⁷. Le fragment anionique est le même que celui obtenu par la « borohydride / alkyle route » (Chap. 3).

Il a été montré dans notre équipe^{112,113} que l'ajout d'un agent cationisant tel que $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ sur le trisborohydruure mène à un cation bisborohydruure (voir schéma 17). L'équipe d'Okuda a également publié très récemment¹¹⁴ sur ce même sujet.

[110] A. A. Trifonov, G. G. Skvortsov, D. M. Lyubov, G. K. Fukin, E. A. Fedorova, M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2005**, 54, p2511.

[111] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Hafid, D. Barbier-Baudry, M. M. Kubicki, E. Vigier, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, p690.

[112] *FR Patent*, **2008**, 2906534, Rhodia Recherches et Technologies, M. Visseaux.

[113] M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, T. Mathivet, M. Destarac, *Dalton Trans.*, **2008**, p4558.

[114] D. Robert, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.*, **2008**, p2667.

*Schéma 17: Synthèse d'un cation à partir du trisborohydrure de néodyme*

Le tableau 2 reprend les complexes bisborohydrures de lanthanides abordés dans cette partie, et indique pour chacun le type de caractérisation effectué.

Tableau 2: Complexes bisborohydrures de lanthanides et leur caractérisation

Complexe	Ln	Analyses ^a	Réf.
(CH ₃ CN) ₄ Ln(BH ₄) ₂	Yb	IR, AE, RX, ¹ H, ¹¹ B	100
(C ₅ H ₅ N) ₄ Ln(BH ₄) ₂	Yb	IR, AE, RX, ¹ H, ¹¹ B	100
(THF)(BH ₄) ₂ Ln(C ₇ H ₇)Ln(BH ₄)(THF) ₃	Nd	IR, AE, RX, ¹ H	103
(C ₅ H ^{<i>i</i>} Pr ₄)Ln(BH ₄) ₂ (THF)	Nd, Sm	IR, AE, RX, ¹ H	104
(C ₅ Me ₅)Ln(BH ₄) ₂ (THF) ₂	Nd	IR, AE, ¹ H	105
[K(THF)][(PC ₄ Me ₄) ₂ Nd(BH ₄) ₂]	Nd	IR, AE, ¹ H, ¹³ P	105
[Et ₂ NCH ₂ CH ₂ NC(Me)CHC(Me)NCH ₂ CH ₂ NEt ₂]Ln(BH ₄) ₂	Pr	AE, RX, SM, ¹¹ B	106
(C ₅ Me ₄ ^{<i>n</i>} Pr ₄)Ln(BH ₄) ₂ (THF)	Nd, Sm	AE, RX, ¹ H	107
(2,4,6- ^{<i>t</i>} Bu ₃ C ₆ H ₂ O)Ln(BH ₄) ₂ (THF) ₂	Er, Yb	IR, AE, RX	108
[(Me ₃ Si) ₂ NC(NCy) ₂]Ln(BH ₄) ₂ (THF) ₂	Er, Yb	IR, AE, RX	109
{(Me ₃ Si) ₂ NC(N ^{<i>i</i>} Pr) ₂ } ₂ Sm(μ ³ -BH ₄) ₂ (DME)	Sm	IR, AE, RX	110
[Ln(BH ₄) ₂ (THF) ₅][(C ₅ Me ₄ ^{<i>n</i>} Pr)Ln(BH ₄) ₃]	Sm	AE, RX, ¹ H	111

a) IR : infrarouge, AE : analyse élémentaire, RX : cristallographie par rayons X, SM : spectrométrie de masse, ¹H, ¹³C, ¹¹B, et ³¹P : expériences correspondantes de RMN.

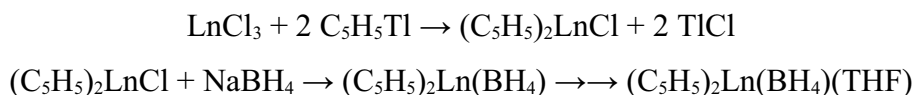
2.4.3. Monoborohydrures de lanthanides trivalents XYLn(BH₄)

La plupart des synthèses de borohydrures de métallocènes ont déjà décrits dans la revue d'Ephritikhine en 1997. Les premiers borohydrures de lanthanidocènes sont décrits en 1976 par T. Marks¹¹⁵. Ils sont obtenus à partir du chlorure de lanthanide (Ln = Sm, Er, Yb) selon l'équation 16. La même synthèse a été appliquée avec succès par McGlinchey, pour obtenir le métallocène de scandium¹¹⁶. Lappert¹¹⁷ a quant à lui utilisé un autre ligand de type cyclopentadiényle : C₅H₃(SiMe₃)₂.

[115] T. J. Marks, G. W. Grynkewich, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, p1303.

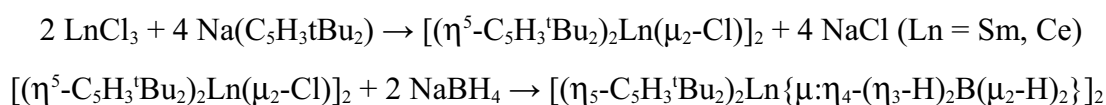
[116] M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, p1072.

[117] M. F. Lappert, A. Singh, J. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, p206.



(Equation 16)

Des métallocènes de cerium¹¹⁸ et de samarium¹¹⁹ ont été obtenus par l'équipe de Bulychev, par réaction du trichlorure avec 2 équivalents du ligand 1,3-di-tert-butylcyclopentadiényle ($\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$), puis avec le borohydrure de sodium NaBH_4 pour donner le complexe monoborohydrure (équation 17). Il s'agit du premier complexe dans lequel le groupement BH_4 est doublement pontant μ_3 .



(Equation 17)

Le même type de synthèse a également été utilisé avec succès par cette équipe pour l'obtention d'*ansa*-métallocènes d'ytterbium^{120,121} (voir schéma 18).

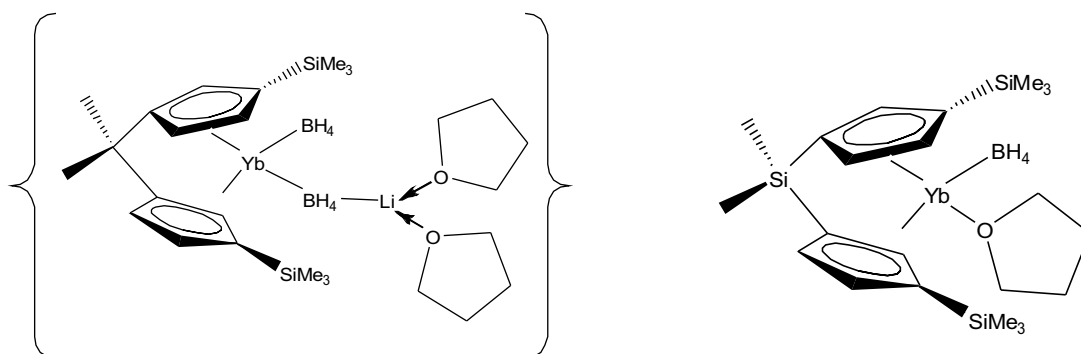


Schéma 18: Composés *ansa*-métallocènes d'ytterbium obtenus par Bulychev et al. - refs 120 et 121

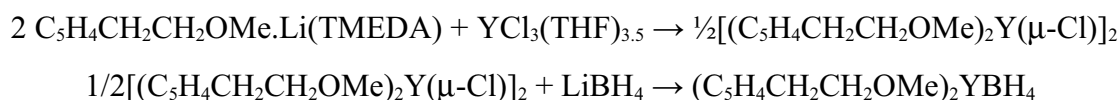
[118] Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, p343.

[119] Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 424, p289.

[120] A. V. Khvostov, V. K. Belsky, A. I. Sizov, B. M. Bulychev, N. B. Ivchenko, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 564, p5.

[121] A. V. Khvostov, V. V. Nesterov, B. M. Bulychev, A. I. Sizov, M. Yu. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 589, p222.

Teuben obtient un borohydrure de biscyclopentadiényle yttrium¹²² (équation 18). L'originalité du composé obtenu réside dans le ligand cyclopentadiényle utilisé, qui possède un groupement éther hémilabile pendant venant se coordonner au métal (schéma 19). On remarquera aussi que dans ce cas, le borohydrure permet d'obtenir un complexe monomérique, alors que l'espèce chlorée est un dimère.



(Equation 18)

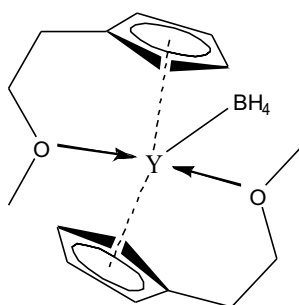


Schéma 19: Métallocène d'yttrium obtenu par l'équipe de Teuben – ref 122

Les mêmes complexes avaient été publiés peu de temps avant par Qian *et al.* en lanthane, praséodyme et néodyme^{123,124}. La série a ensuite été étendue au samarium et au gadolinium¹²⁵. Des borohydrures de métallocènes dont les ligands sont des indényles ont également été obtenus en lanthane et en yttrium¹²⁶. Comme les complexes précédents, une chaîne éther pendante est présente sur l'un des cycles du ligand indényle (schéma 20). Les complexes porteurs de ce type de ligands ont fait l'objet d'une revue¹²⁷.

[122] D. A. Laske, R. Duchateau, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, p149.

[123] C. Qian, D. Deng, G. Wu, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, p880.

[124] D. Deng, F. Song, Z. Wang, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *Polyhedron*, **1992**, 11, p2883.

[125] D. Deng, X. Zheng, C. Qian, J. Sun, L. Zhang, *Journal of Organomet. Chem.*, **1994**, 466, p95.

[126] C. Qian, G. Zou, W. Nie, J. Sun, D. A. Lemenovskii, M. V. Borzov, *Polyhedron*, **2000**, 19, p1955.

[127] B. Wang, D. Deng, C. Qian, *New J. Chem.*, **1995**, 19, p515.

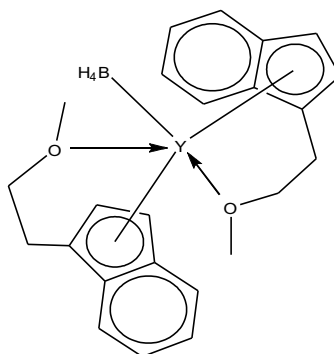


Schéma 20: Complexe bisindényle d'yttrium obtenu par Qian et al. - ref 125

Cette même équipe de Shanghai a également réalisé la synthèse de composés *ansa*-métallocènes (schéma 21). De part et d'autre d'un pont CPh_2 ^{128,129}, on trouve un ligand fluorène et un ligand cyclopentadiényle. Le complexe est obtenu par ajout du sel de lithium du ligand sur le trisborohydrure de néodyme ou de lanthane dans le THF (respectivement 22 et 48 % de rendement). Les produits obtenus se présentent sous la forme d'un anion bisborohydrure de lanthanidocène, et d'un cation composé du lithium solvaté par le THF (« ate » complex).

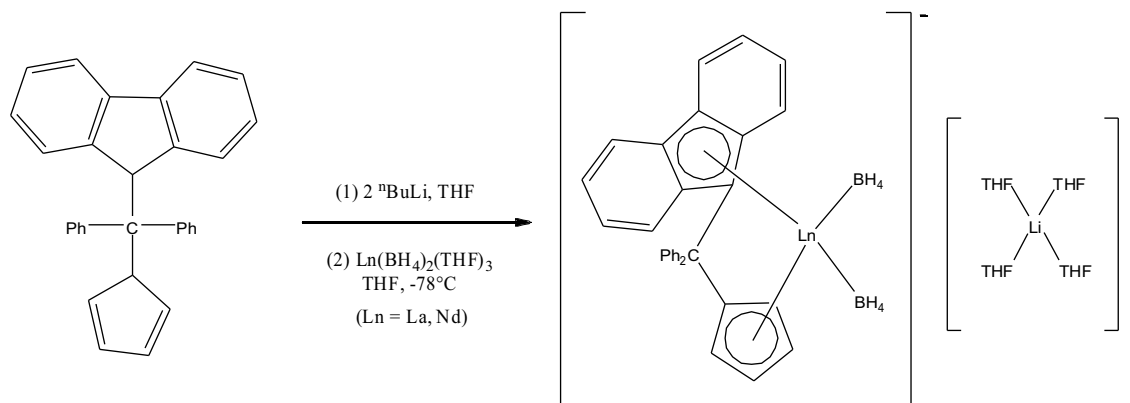


Schéma 21: Autre borohydrure *ansa*-lanthanidocène obtenu par Qian et al. - refs 128 et 129

Le même motif $\text{Flu}(\text{CPh}_2)\text{Cp}$ est retrouvé dans une autre synthèse qui a été effectuée à partir du sel de potassium du ligand¹³⁰. Le contre-cation est cette fois composé de potassium, d'éther couronne (18-couronne-6) et de 1,4-dioxane (schéma 22).

[128] C. Qian, W. Nie, J. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, p3283.

[129] W. Nie, C. Qian, Y. Chen, S. Jie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 647, p114.

[130] C. Qian, W. Nie, J. Sun, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626, p171.

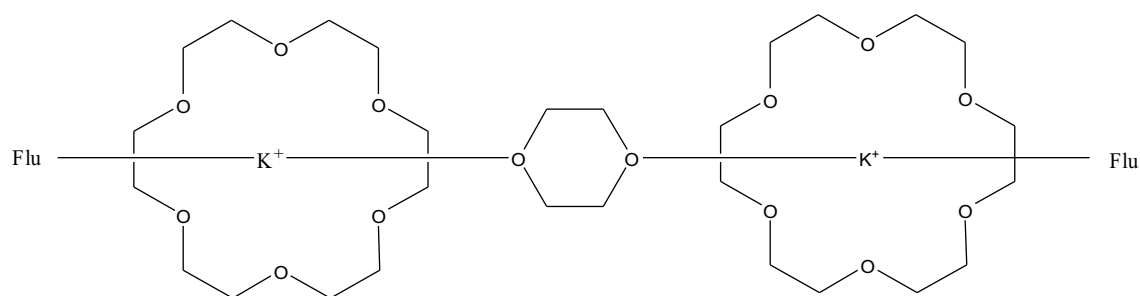
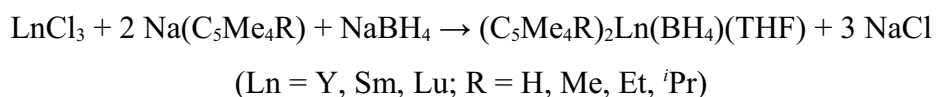


Schéma 22: Cation du complexe obtenu par Qian et al. - ref 130

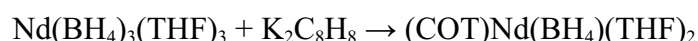
Les borohydrures de métallocènes basés sur les ligands de type C_5R_5 qui sont plus encombrés que le ligand non-substitué C_5H_5 , n'apparaissent que très tardivement dans la littérature. H. Schumann^[131] fait réagir le trichlorure de métal (Y, Sm, Lu) avec 2 équivalents de ligand cyclopentadiényle (C_5Me_4R , avec $R = H, Me, Et$, et iPr) et un équivalent de $NaBH_4$, pour obtenir les métallocènes correspondants, avec des rendements allant de 50 à 67 % (équation 19).



(Equation 19)

Des complexes similaires ont été obtenus par Visseaux et *al.* en néodyme et en samarium avec le ligand $C_5H^iPr_4$ ^[104] et avec le ligand C_5Me_5 ^[132]. Ces complexes ont été utilisés en polymérisation (*vide infra*).

Quelques monoborohydrures non métallocènes ont été également décrits, comme le borohydrure de cyclooctatétrayène néodyme^[105] $(COT)Nd(BH_4)(THF)_2$ synthétisé par Ephritikhine *et al.* Cette équipe s'est attachée à montrer l'utilité des borohydrures comme précurseurs de synthèse organométallique. Le complexe décrit ici est donc obtenu par réaction du sel de potassium du ligand K_2COT avec le trisborohydrure de néodyme (équation 20).



(Equation 20)

[131] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, S. Mühle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, p1811.

[132] M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel, A. Mortreux, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p86.

Parmi les monoborohydrures non métallocènes, on peut également citer le complexe hétéroleptique obtenu par Visseaux *et al.* en 2004^[133]. Il s'agit de complexes de néodyme et de samarium, porteurs d'un ligand cyclopentadiényle et d'un autre ligand dikétime. Le réactif de départ $(C_5H^iPr_4)Ln(BH_4)_2(THF)$ décrit dans le paragraphe précédent, réagit avec le sel potassique de la dikétime (voir schéma 23).

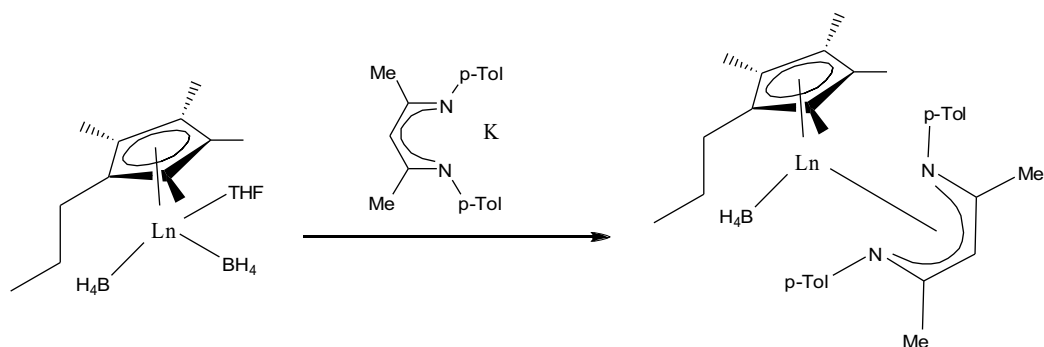


Schéma 23: Synthèse du complexe hétéroleptique de Visseaux et al. - ref 133

Des complexes monoborohydrures porteurs de ligands diamine-bisphénol ont été utilisés par Mountford en polymérisation de l' ϵ -caprolactone et des lactides^[134] (voir partie 3.2.2, schéma 30, P61). Les complexes porteurs de ligands diamine-diamine amorcent quant à eux la polymérisation du méthacrylate de méthyle^[135] (voir partie 3.2.3, schéma 31 P62).

Fryzuk^[136] présente également un complexe hétéroleptique de scandium. Il obtient le chlorure, alkyle, phényle et borohydrure, d'un monocyclopentadiényle amidure de scandium : $Sc(\eta^5-C_5H_5)Cl[N(SiMe_2CH_2CH_2P^iPr_2)_2]$ ($X = Cl, Me, Ph, BH_4$). Le complexe borohydrure $Sc(\eta^5-C_5H_5)(BH_4)[N(SiMe_2CH_2CH_2P^iPr_2)_2]$ (schéma 24) est obtenu par ajout de borohydrure de lithium sur le complexe chloré.

[133] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p2428.

[134] F. Bonnet, A. R. Cowley, P. Mountford, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p9046.

[135] F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, P. Mountford, *Dalton Trans.*, **2005**, p421.

[136] M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.*, **2000**, 78, p1003.

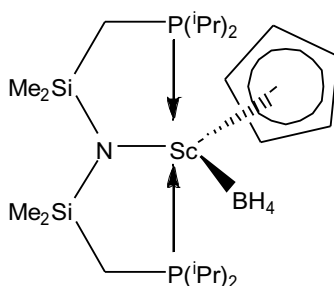
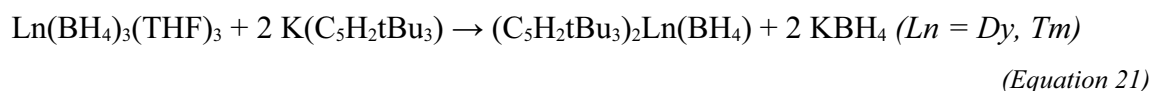


Schéma 24: Complexe monoborohydride de Fryzuk – ref 136

Récemment, Nief *et al.* ont reporté la synthèse de complexes métallocènes de dysprosium¹³⁷ et de thulium¹³⁸ : $(C_5H_2tBu_3)_2Ln(BH_4)$ ($Ln = Dy, Tm$). Si la synthèse suit une voie relativement classique (ajout de deux équivalents du sel de potassium du ligand sur le trisborohydride, voir équation 21), les métaux utilisés sont, eux, très rarement utilisés. Les complexes borohydrides ainsi synthétisés sont ensuite réduits pour obtenir des complexes divalents.



Le tableau 3 reprend les complexes monoborohydrides de lanthanides abordés dans cette partie, et indique pour chacun le type de caractérisation effectuée.

Tableau 3: Complexes monoborohydrides de lanthanides et leur caractérisation

Complexe	Ln	Analyses ^a	Réf.
$(C_5H_5)_2Ln(BH_4)(THF)$	Sm, Er, Yb	IR, AE	115
$(C_5H_5)_2Ln(BH_4)$	Sc	IR, SM, ¹ H, ¹¹ B	116
$(C_5H_3(SiMe_3))_2Ln(BH_4)(THF)$	Y, Yb, La, Pr, Nd, Sm	IR, ¹ H, ¹³ C, ¹¹ B	117
$(C_5H_3(SiMe_3))_2Ln(BH_4)(THF)$	Sc	IR, RX, ¹ H, ¹³ C, ¹¹ B	117
$(C_5H_3^tBu_2)_2Ln(BH_4)$	Ce	IR, AE, RX	118
$(C_5H_3^tBu_2)_2Ln(BH_4)$	Sm	IR, AE, RX	119
<i>rac</i> - $[(CH_3)_2C(3-(SiMe_3)_2-C_5H_3)]Ln(BH_4)_2Li(THF)_2$	Yb	AE, RX	120
<i>meso</i> - $[(CH_3)_2C(3-(SiMe_3)_2-C_5H_3)]Ln(BH_4)(THF)$	Yb	IR, AE, RX	121

[137] F. Jaroschik, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics*, **2007**, 26, p1123.

[138] F. Jaroschik, F. Nief, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics*, **2007**, 26, p3552.

Complexe	Ln	Analyses ^a	Réf.
$(C_5H_4CH_2CH_2OMe)_2Ln(BH_4)$	Y	IR, AE, RX, 1H , ^{13}C	122
$(C_5H_4CH_2CH_2OMe)_2Ln(BH_4)$	La, Sm, Gd	IR, AE, SM, 1H	125
$(C_5H_4CH_2CH_2OMe)_2Ln(BH_4)$	Pr, Nd	IR, AE, RX, SM, 1H	125
$(MeOCH_2CH_2C_9H_6)_2Ln(BH_4)$	La, Y	IR, AE, RX, SM, 1H	126
$[Ln(BH_4)_2\{(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)\}]$ $[Li(THF)_4]$	La, Nd	IR, AE, RX, SM	128, 129
$[K(18\text{-crown-}6)\{C_{13}H_8\}CPh_2(C_5H_4)\}Ln(BH_4)_2] \cdot THF$	Nd	AE, RX, SM	130
$(C_5Me_4R)_2Ln(BH_4)(THF)$ (R = H, Me, Et, iPr)	Y, Sm, Lu	AE, SM, 1H	131
$(C_5Me_5)_2Ln(BH_4)(THF)$	Sm	AE, RX, SM, 1H	131
$(C_5Me_4Et)_2Ln(BH_4)(THF)$	Y	AE, RX, SM, 1H	131
$(C_5H^iPr_4)_2Ln(BH_4)(THF)$	Nd, Sm	AE, RX, 1H	104
$(C_5Me_5)_2Ln(BH_4)(THF)$	Nd	IR, AE, RX, 1H , ^{11}B	132
$(COT)Ln(BH_4)(THF)$ (COT = C_8H_8)	Nd	IR, RX, 1H	56
$(C_5Me_4^iPr)Ln\{(p\text{-tol})\text{-}NC(Me)CHC(Me)N\text{-}(p\text{-tol})\}(BH_4)$	Nd	AE, 1H	133
$(C_5Me_4^iPr)Ln\{(p\text{-tol})\text{-}NC(Me)CHC(Me)N\text{-}(p\text{-tol})\}(BH_4)$	Sm	AE, RX, 1H	133
$[(O_2NN')Ln(BH_4)(THF)_n]_2$ ($Ln = Y, Nd, Sm$; $H_2O_2NN' = (2\text{-}C_5H_4N)CH_2N\{2\text{-}HO\text{-}3,5\text{-}C_6H_2\text{-}^iBu_2\}_2$)	Y, Nd, Sm	AE, IR, 1H , (pour Y uniquement : ^{13}C)	134
$[Sm(N_2NN^{TMS})(BH_4)]_2$ ($N_2NN^{TMS} = (2\text{-}C_5H_4N)CH_2N(CH_2CH_2NSiMe_3)_2$)	Sm	RX, 1H	135
$Sc(C_5H_5)(BH_4)[N(SiMe_2CH_2P^iPr_2)_2]$	Sc	AE, IR, 1H , ^{11}B , ^{31}P	136
$(C_5H_2tBu_3)_2Ln(BH_4)$	Dy, Tm	AE, RX, 1H	137, 138

a) IR : infrarouge, AE : analyse élémentaire, RX : cristallographie par rayons X, SM : spectrométrie de masse, 1H , ^{13}C , ^{11}B , et ^{31}P : expériences correspondantes de RMN.

3. Réactivité des borohydrures de lanthanides

3.1. Réactivité en chimie organique

L'utilisation des borohydrures de lanthanides est rare en chimie organique. Ceci est certainement dû en partie au faible nombre de ces composés à être stables thermodynamiquement à température ambiante, et à être manipulables à l'air. Nous avons donc élargi les réactions citées dans ce paragraphe aux borohydrures de métaux de transition dans leur ensemble.

Une application évidente des borohydrures est la réaction d'hydroboration. Narasimhan *et al.* décrivent l'utilisation de borohydrure de calcium $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ pour l'hydroboration régiosélective d'alcènes terminaux en présence d'acétate d'éthyle¹³⁹.

La réaction de Luche¹⁴⁰ fait intervenir le chlorure de cérium CeCl_3 et le borohydrure de sodium NaBH_4 . Elle permet la réduction sélective de nombreuses cétones¹⁴¹. Le complexe borohydrure de zirconium pipérazine ($\text{Ppyz})\text{Zr}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ – stable à l'air – est décrit comme un excellent réducteur d'aldéhydes, de cétones, de silyléthers, de composés α,β -insaturés et d'esters¹⁴². Les auteurs de cette publication citent l'utilisation de plusieurs borohydrures de métaux de transition ($\text{Cu}^{143,144}$, $\text{Zn}^{145,146}$ et $\text{Zr}^{147,148}$) comme agents réducteurs.

Dans le même ordre d'idée, le produit de la réaction entre des trisborohydrures de lanthanides et des cétones permet la polymérisation de l' ϵ -caprolactone, produisant un polyester fonctionnalisé¹⁴⁹.

[139] S. Narasimhan, K. G. Prasad, S. Madhavan, *Tetrahedron. Lett.*, **1995**, 36, p1141.

[140] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p2226.

[141] G. A. Molander, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, p29.

[142] M. Tajbakhsh, M. M. Lakouraj, F. Shirini, S. Habibzadeh, A. Nikdoost, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, p3295.

[143] G. W. J. Fleet, P. J. C. Harding, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, p675.

[144] R. O. Hutchins, M. Marcowitz, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, p83.

[145] B. C. Ranu, M. K. Basu, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, p3243.

[146] H. Firouzabadi, N. Adibi, B. Zeynizadeh, *Synth. Commun.*, **1998**, 28, p1257.

[147] T. N. Sorrell, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 50, p4985.

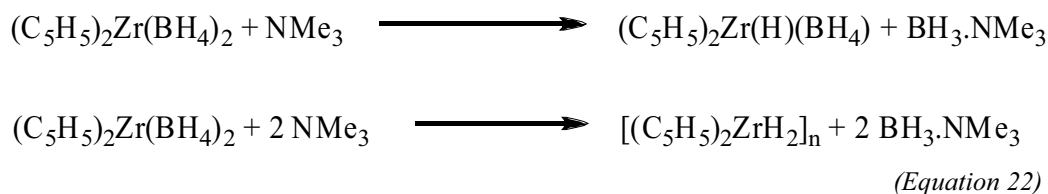
[148] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, H. Alinejad, *Synth. Commun.*, **2002**, 32, p3575.

[149] G. Wu, W. Sun, Z. Shen, *React. & Funct. Polym.*, **2008**, 68, p822.

De même, la synthèse de phosphines-boranes peut se faire par ajout de NaBH_4 et de LiAlH_4 sur l'oxyde de phosphine^{150,151}. Le trichlorure de cérium CeCl_3 catalyse cette réaction. Les phosphines-boranes peuvent ensuite servir dans divers réactions de réduction.

La production de dihydrogène à partir de pyrazolylborate de lithium ainsi que de bisborohydrure de magnésium a été étudiée par Matthews *et al*¹⁵². Plus récemment, Evans¹⁵³ s'est intéressé à la conversion du triéthylborane BEt_3 en borane BH_3 pour le stockage du dihydrogène. Cette réaction est catalysée par un hydrure de métallocène, une étape intermédiaire étant la formation d'un borohydrure de lanthane.

Les borohydrures sont également connus pour être des précurseurs d'hydrures. Dans certains cas, comme la polymérisation de monomères polaires^{154,155}, leur comportement est analogue à celui d'un hydrure. James *et al.*¹⁵⁶ ont fait réagir le borohydrure de zirconium avec la triméthylamine, et ont obtenu des dérivés mono- et le bishydrure de zirconium (équation 22). Green décrit la même réactivité pour un borohydrure *ansa*-métallocène de niobium¹⁵⁷.



Fryzuk¹³⁶ décrit la réactivité du complexe $\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{BH}_4)[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]$ avec la base de Lewis PMe_3 . En présence de 100 équivalents de cette phosphine, un équilibre s'installe entre le borohydrure et la phosphine de départ d'une part, et l'adduit $\text{PMe}_3\cdot\text{BH}_3$ et

[150] T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p5301.

[151] J. McNulty, Y. Zhou, *Tet. Letters*, **2004**, 45, p407.

[152] R. Aiello, M. A. Matthews, D. L. Reger, J. E. Collins, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, 23, p1103.

[153] W. J. Evans, J. M. Perotti, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, p5820.

[154] S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules*, **2003**, 36, p54.

[155] D. Barbier-Baudry, F. Bouyer, A. S. M. Bruno, M. Visseaux, *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, 20, p24.

[156] B. D. James, R. K. Nanda, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, p1979.

[157] N. J. Bailey, M. L. H. Green, M. A. Leech, J. F. Saunders, H. M. Tidswell, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 538, p111.

l'hydruure supposé $\text{Sc}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2]$ d'autre part (schéma 25). Cet équilibre est mis en évidence par RMN du proton et du bore ^{11}B .

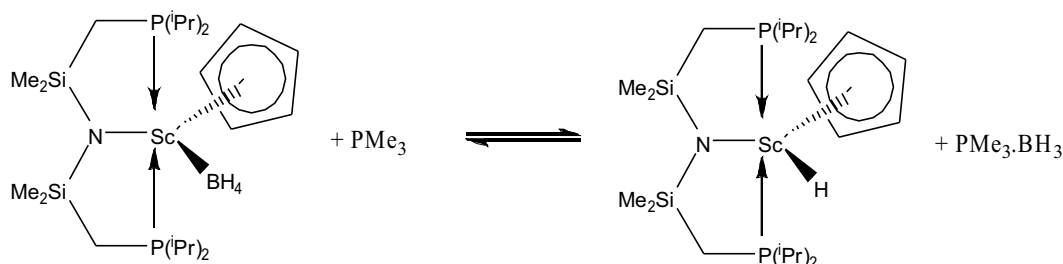


Schéma 25: Équilibre mis en évidence par Fryzuk – ref 136

Avec le complexe d'hafnium $\text{Hf}(\text{BH}_4)_3[\text{N}(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$, un hydruure binucléaire est formé lorsque la triméthylphosphine est ajoutée en excès (équation 23)^{158,159}.



Bulychev *et al.*¹¹⁹ décrivent quant à eux le borohydruure de samarocène $(\text{C}_5\text{H}_3'\text{Bu}_2)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)_2$ (THF) comme résistant aux bases de Lewis telle que la triéthylamine NEt_3 . Le métallocène cristallise alors sous la forme de dimères non solvatés.

3.2. Polymérisation

3.2.1. Polymérisation des diènes conjugués (isoprène et butadiène)

Avant notre travail, les seuls résultats existant en polymérisation de l'isoprène avec les borohydruures étaient ceux décrits dans une communication préliminaire⁴³. Cette publication a servi de base au travail qui a été effectué dans cette thèse. Il y est montré que l'association du trisborohydruure de néodyme avec le triéthylaluminium donne un polyisoprène 1,4-stéréospécifique, mais avec un mélange d'unités *cis* et *trans* (voir schéma 26), et dont les masses molaires ne sont pas contrôlées. L'association avec un dialkylmagnésien, quant à elle, permet une polymérisation *trans*-stéréospécifique à 95 % avec un contrôle relatif des masses, et une activité correcte (rendement quantitatif en moins de 3 h à 50 °C). Ces résultats ont été

[158] M. D. Fryzuk, H. D. Williams, *Organometallics*, **1983**, 2, p162.

[159] M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, A. Westerhaus, H. D. Williams, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, p4316.

complétés par une analyse de la polymérisation sous rayonnement micro-onde⁵⁰. La cinétique étant accélérée sous ce rayonnement, il en a été déduit que l'espèce active de la polymérisation doit être significativement plus polaire que les réactifs de départ.

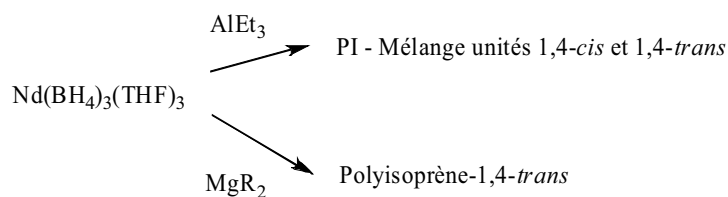


Schéma 26: Utilisation du $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ en polymérisation de l'isoprène – Ref 2

Lorsque c'est l'hémi-métallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ qui est associé au magnésien⁵¹, le contrôle sur la polymérisation est accru (indice de polymolécularité plus faible et masses expérimentales plus proches des masses théoriques), et la *trans*-stéréospécificité s'élève jusqu'à plus de 98 % (schéma 27).

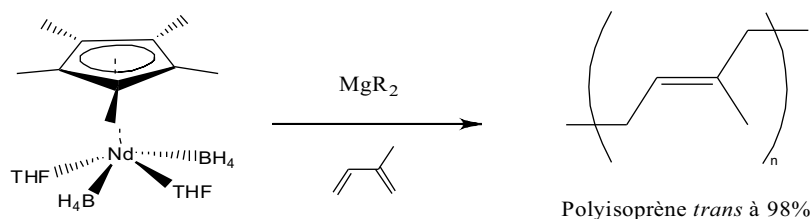


Schéma 27: Polymérisation de l'isoprène à l'aide d'un borohydrure hémi-métallocène – Ref 51

Le complexe hétéroleptique de borohydrure $(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{Pr}})\text{Nd}\{(p\text{-tol})\text{NN}\}(\text{BH}_4)$ (avec $(p\text{-tol})\text{NN} = (p\text{-tol})\text{NC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{N}(p\text{-tol})$) porteur d'un ligand type cyclopentadiényle, et d'un autre de type dikétime (décrit P53, voir schéma 23) donne, lui aussi en association avec un dialkylmagnésien (Mg^nBu_2) un polyisoprène hautement *trans*-stéréospécifique (jusqu'à 98.4 %) ¹³³. Ce système catalytique est légèrement moins actif (60 % de rendement en 22 h à 50 °C, pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 600) que l'hémi-métallocène cité précédemment.

En série métallocène, $\text{Cp}^*_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ associé à un excès de BEM, conduit à un polyisoprène majoritairement *trans* (88 %) lorsqu'il est associé au magnésien. Ce système possède toutefois une activité très faible (56 % de rendement en 90 h à 50 °C), mais ouvre la porte à une copolymérisation isoprène-éthylène puisqu'il polymérise ce dernier monomère.

Plus récemment, Boisson *et al.* ont d'ailleurs mis en oeuvre des systèmes catalytiques à

base de métallocènes borohydrides en copolymérisation butadiène/ α -oléfines⁵³.

3.2.2. Polymérisation de l' ϵ -caprolactone et des lactides

C'est l'équipe de S. Guillaume qui a réalisé la polymérisation de l' ϵ -caprolactone par le plus simple des borohydrides, le trisborohydride de néodyme¹⁶⁰. Sans co-catalyseur, le borohydride amorce une polymérisation par ouverture de cycle. La polymérisation est rapide, moins de 5 minutes pour obtenir une conversion complète à température ambiante, et les polymères obtenus possèdent des masses molaires bien contrôlées ainsi qu'un indice de polymolécularité relativement bas ($I_p < 1,5$).

De la même manière, le catalyseur mono-site (η^5 -C₅Me₅)₂Sm(BH₄)(THF) donne de la polycaprolactone avec des valeurs molaires tout aussi contrôlées, et un indice de polymolécularité même un peu plus faible ($I_p < 1,3$)¹⁵⁴. L'utilisation de cet amorceur permet une meilleure compréhension du mécanisme de la polymérisation. L'espèce Sm(Cp*)₂(BH₄)-(ϵ -CL) a été isolée. Cette espèce est le produit de l'étape d'amorçage dans laquelle le premier monomère s'insère dans la liaison Nd-(BH₄), et c'est elle qui va ensuite donner lieu à la propagation, comme présenté dans les schémas 29 et 28, et démontré par analyses infrarouge, RMN, CES et MALDI-TOF.

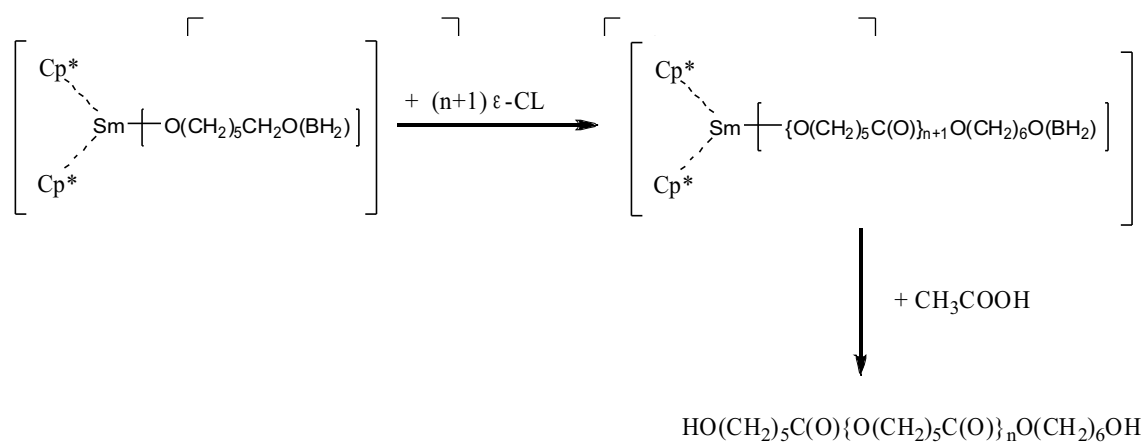


Schéma 29: Mécanisme proposé pour les étapes de propagation et de terminaison – Ref 154

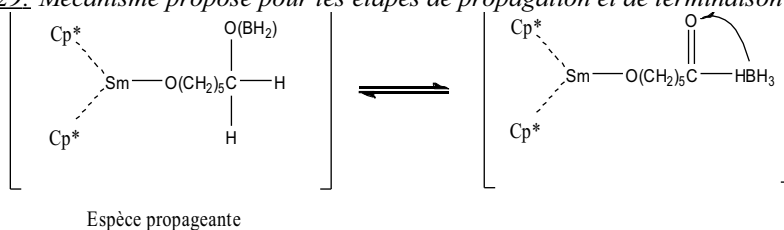


Schéma 28: Mécanisme proposé pour l'étape d'amorçage – Ref 154

[160] S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules*, **2003**, 36, p54.

Ces deux études ont ensuite été approfondies dans une troisième publication, détaillant l'analyse infrarouge qui a été faite, et discutant de l'influence de divers paramètres, tels que la nature du solvant et la nature du lanthanide^[61].

Mountford *et al.* ont synthétisé toute une série de monoborohydrures de lanthanides porteurs de ligands diamine-bisphénol (schéma 30)^[34]. Ces complexes polymérisent eux aussi l' ϵ -CL, avec des conversions quasi-complètes en 1 à 2 minutes, des masses molaires contrôlées et un indice de polymolécularité correct ($I_p < 1,8$). Ces complexes polymérisent également le *L*-lactide et le *rac*-lactide, avec cette fois une activité moindre et des masses moins contrôlées, mais l'indice de polymolécularité reste correct ($I_p < 1,75$). Les deux monomères étant polymérisables par ces catalyseurs, il a également été possible d'obtenir des copolymères à blocs, avec un bloc polycaprolactone, et un bloc polylactide.

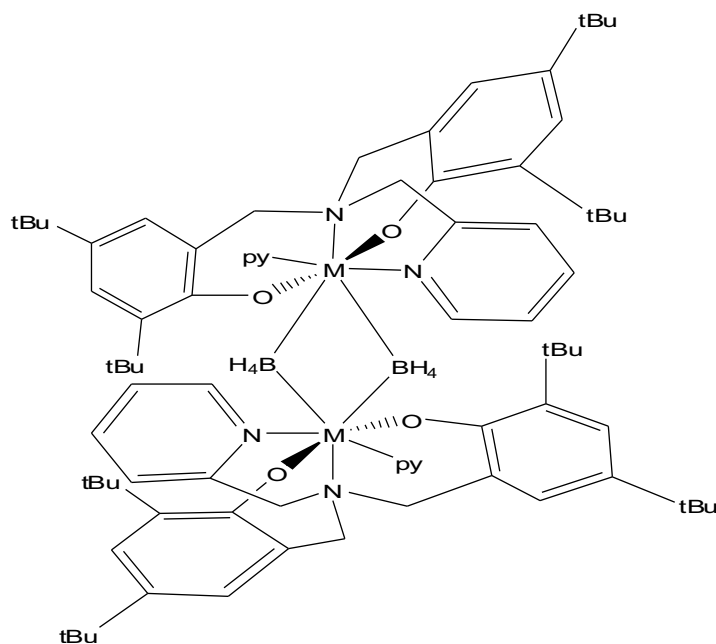


Schéma 30: Exemple de diamine-bisphénolate utilisée par Mountford *et al.* - Ref 134

3.2.3. Polymérisation du MAM

La polymérisation des acrylates n'a été réalisée que tardivement par les borohydrures de lanthanides. La première équipe à l'avoir étudiée est celle de Mountford en 2005^[35]. Des complexes monoborohydrures de lanthanides porteurs de ligands diamines-diamines (schéma

[61] I. Palard, A. Soum, S. M. Guillaume, *Macromolecules*, **2005**, 38, p6888.

31) sont obtenus par réaction du trisborohydruure de lanthanide avec le sel de sodium du ligand. Ces complexes permettent d'obtenir un polyméthacrylate de méthyle syndioriche jusqu'à 65 % lorsque la température est baissée à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La conversion est de 50 % en 3 h à température ambiante, et les masses molaires des polymères obtenus sont contrôlées ($I_p < 1,7$).

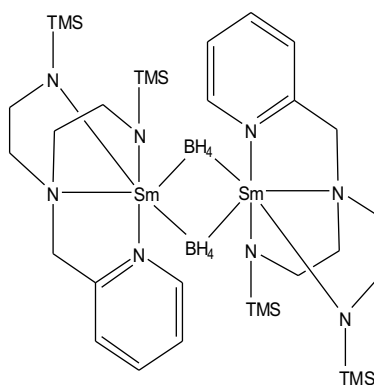
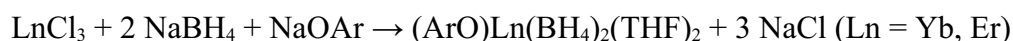


Schéma 31: Complexe de borohydruure le plus actif obtenu par Mountford et al. - Ref 135

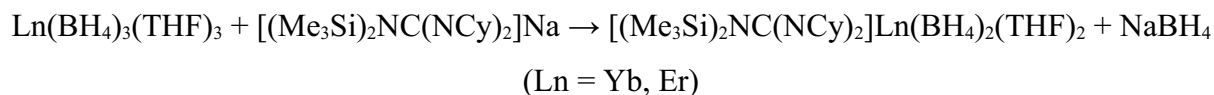
Une autre équipe a également travaillé sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle par les borohydruures de lanthanides. Il s'agit de l'équipe de Yuan, qui a utilisé des phénates de lanthanides¹⁰⁸. Ces phénates sont obtenus par ajout du ligand anionique NaOAr sur le trisborohydruure de terre rare généré *in situ* par la réaction du trichlorure avec NaBH_4 (équation 24).



(Equation 24)

L'activité de ce type de catalyseurs est modérée, et connaît un optimum à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (rendement de 50 % en 1 h, pour un rapport [monomère]/[catalyseur] de 200). En-deça et au-delà, l'activité est réduite, voire nulle. Les polymères obtenus sont syndioriches à 60 %, cette valeur ne variant que très peu lorsqu'on modifie la température, ou la durée de la polymérisation. Très peu de données sur les masses molaires sont disponibles, et aucun indice de polymolécularité, ce qui laisse à penser que la polymérisation n'est pas contrôlée de ce point de vue.

Le même auteur publie également l'activité de mono(guanidines) de borohydruures de lanthanides (schéma 32)¹⁰⁹. La synthèse utilise le trisborohydruure de lanthanide comme réactif de départ, associé au ligand sous forme d'anion (équation 25).



(Equation 25)

La conversion est identique à celle observée pour les phénates précédents. Dans certaines conditions ($T = 30\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$), les masses sont contrôlées, l'indice de polymolécularité descendant jusqu'à 1,5. La stéréochimie du PMMA obtenu n'est pas indiquée.

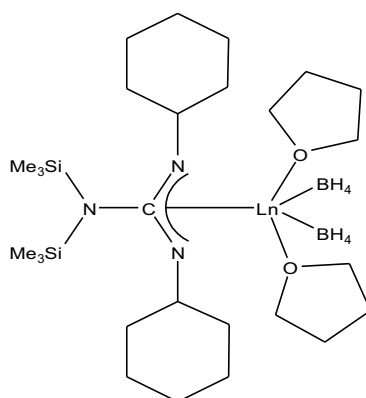


Schéma 32: Guanidinate utilisée par Yuan et al. - Ref 109

Visseaux *et al.* ont publié une étude complète sur la polymérisation du MAM par diverses borohydrures de lanthanides (Ln = Nd, Sm), portant 0, 1 ou 2 ligands encombrés de type cyclopentadiényle et/ou dikétimine¹⁵⁵(voir schéma 33). D'une manière générale, quelle que soit l'amorceur utilisé, lorsque la polymérisation est conduite dans le THF, un PMMA syndioriche (jusqu'à 95 %) est obtenu. Lorsque la polymérisation est effectuée dans le toluène, l'utilisation d'un magnésien ($\text{Mg}(\text{nBu})_2$) ne permet pas d'avoir un contrôle sur la réaction, alors que l'utilisation du BuLi donne un polymère isotactique (jusqu'à 81,8 %). Plus le métal est encombré par les ligands cyclopentadiényles, plus la polymérisation est lente.

Enfin Guillaume *et al.* ont réalisé une étude combinant des résultats expérimentaux et théoriques (calculs par DFT) au sujet de la polymérisation du MAM par les borohydrures¹⁶².

[162] N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, p1881.

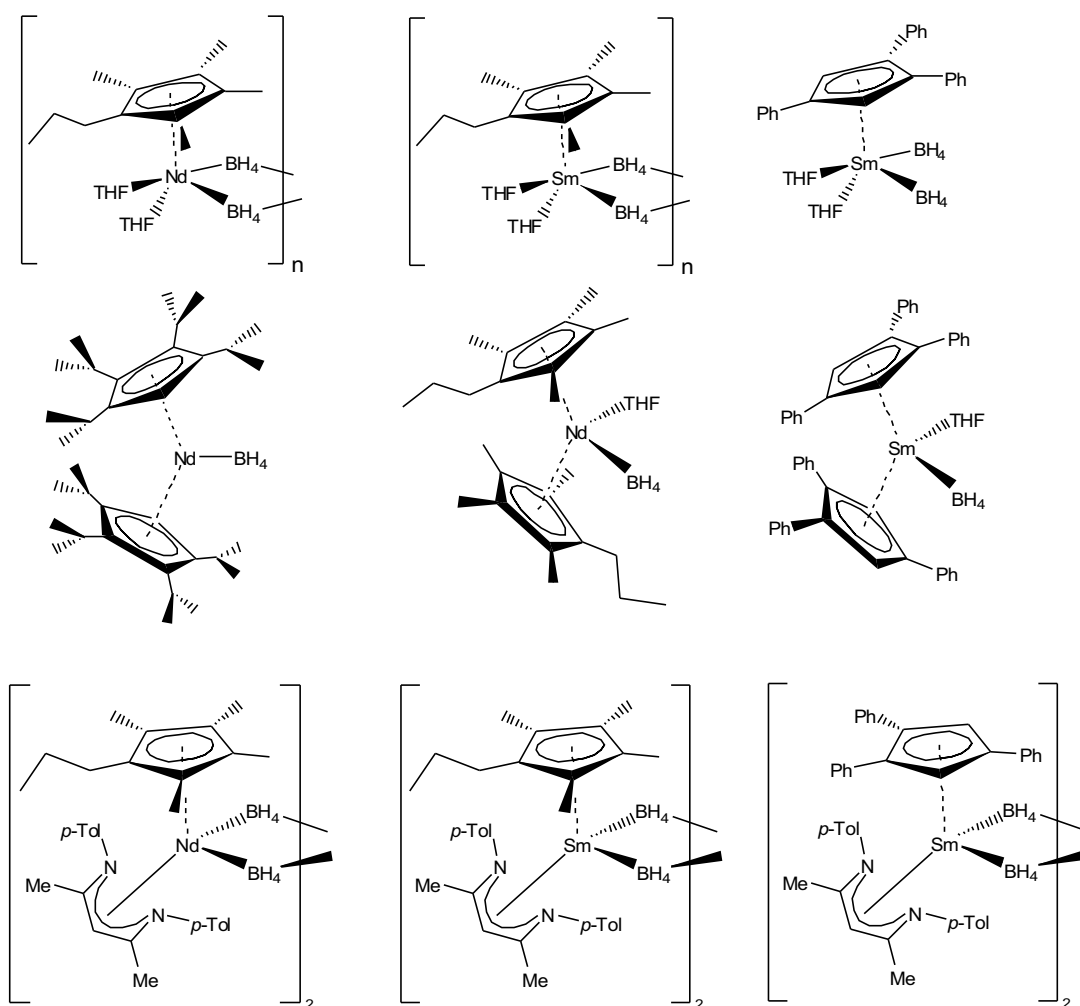


Schéma 33: Pré-catalyseurs utilisés pour la polymérisation du MAM par Visseaux et al. - Ref 155

3.2.4. Polymérisation du styrène

Les borohydrures n'ont été mis en oeuvre que très récemment pour la polymérisation du styrène. Il a été montré au laboratoire qu'un trisborohydrure de lanthanide (La, Nd, Sm) alkylé par un dialkylmagnésien permet l'obtention quantitative d'un polystyrène atactique en quelques heures¹⁶³. De manière exceptionnelle, le lanthane est la terre rare la plus active. Le transfert au magnésium a été mis en évidence (schéma 34).

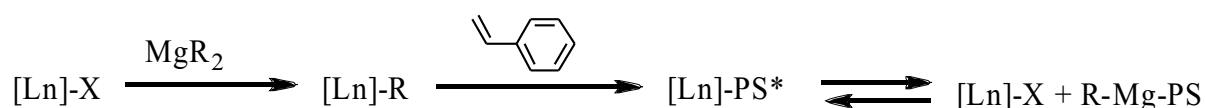


Schéma 34: Transfert au magnésium dans la polymérisation du styrène par un borohydrure de lanthanide

– Ref 163

[163] P. Zinck, M. Visseaux, A. Mortreux, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, p1943.

Le système à base d'hémi-métallocène de lanthanide¹⁶⁴ permet un bien meilleur contrôle sur la polymérisation (masses contrôlées, $I_p < 1,3$), et surtout une syndiotacticité de 85 % environ. Le caractère vivant de la polymérisation est appuyé par la synthèse d'un copolymère diblock polystyrène (85 % syndioriche) polyisoprène (98 % *trans*) (schéma 35).

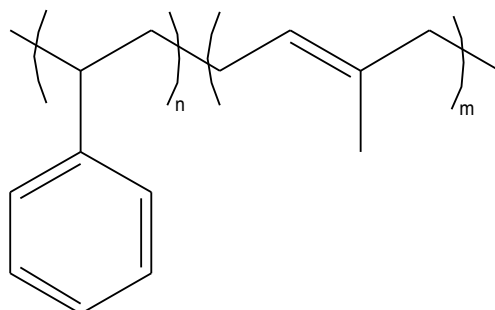


Schéma 35: Copolymère bloc sPS / 1,4-trans-PI obtenu par Visseaux et al. - Ref 164

Le tableau 4 regroupe les différents systèmes catalytiques à base de borohydrures de lanthanides utilisés pour des réactions de polymérisation. Dans le cas de système permettant une stéréospécificité, la valeur maximale obtenue est indiquée.

Tableau 4: Systèmes catalytiques à base de borohydrures de lanthanides utilisés pour la polymérisation

Système catalytique ^a	Polymère	Ref
Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃ / MgR ₂	PI 1,4- <i>trans</i> à 95 %	49,50
(C ₅ Me ₅)Nd(BH ₄) ₂ (THF) ₂ / MgR ₂	PI 1,4- <i>trans</i> à 98 %	51
(C ₅ Me ₄ ⁿ Pr)Nd{(p-tol)NN}(BH ₄) / MgR ₂ ((p-tol)NN = (p-tol)NC(Me)CHC(Me)N(p-tol))	PI 1,4- <i>trans</i> à 98 %	133
(C ₅ Me ₅) ₂ Nd(BH ₄)(THF) / MgR ₂	PI 1,4- <i>trans</i> à 88 %	132
Me ₂ Si(3-Me ₃ Si-C ₅ H ₃) ₂ Nd(BH ₄)(THF) ₂ / MgR ₂ [Me ₂ Si(C ₅ H ₄)(C ₁₃ H ₈)Nd(BH ₄) ₂][Li(THF)].0,4LiBH ₄ / MgR ₂	Copolymères statistiques PE-PBD, PBD <i>trans</i> à 98 %	53
Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃	PCL	160
(C ₅ Me ₅) ₂ Sm(BH ₄)(THF)	PCL	154
[(O ₂ NN')Ln(BH ₄)(THF) _n] ₂ (Ln = Y, Nd, Sm; H ₂ O ₂ NN' = (2-C ₅ H ₄ N)CH ₂ N{2-HO-3,5-C ₆ H ₂ - 'Bu ₂ } ₂)	PCL, PL	11
[Sm(N ₂ NN ^{TMS})(BH ₄)] ₂ (N ₂ NN ^{TMS} = (2-C ₅ H ₄ N)CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ NSiMe ₃) ₂)	PMMA syndioriche à 65 %	150

^[164] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, *Polymer*, **2007**, 48, p4609.

Système catalytique ^a	Polymère	Ref
$(ArO)Ln(BH_4)_2(THF)_2$ ($Ln = Yb, Er$; $Ar = C_6H_2-$ $tBu_{3-2,4,6}$)	PMMA syndioriche à 60 %	108
$[(Me_3Si)_2NC(NCy)_2]Ln(BH_4)_2(THF)_2$ ($Ln = Yb, Er$; $Cy = cyclohexyle$)	PMMA	109
$[(C_5Me_4^nPr)Ln(BH_4)_2(THF)_2]_n$ ($Ln = Nd, Sm$) $(C_5H_2^{Ph_3})Sm(BH_4)_2(THF)_2$ $(C_5H^iPr_4)_2Sm(BH_4)$ $(C_5Me_4^nPr)_2Nd(BH_4)(THF)$ $(C_5H_2^{Ph_3})_2Sm(BH_4)(THF)$	Suivant les conditions expérimentales : - PMMA syndioriche à 95 % - PMMA isotactique à 82 %	155
$[(C_5Me_4^nPr)Ln\{(p-tol)NN\}(BH_4)_2]_n$ ($Ln = Nd, Sm$) $[(C_5H_2^{Ph_3})Sm\{(p-tol)NN\}(BH_4)_2]_n$ $((p-tol)NN = (p-tol)NC(Me)CHC(Me)N(p-tol))$		
$Ln(BH_4)_3(THF)_3$ ($Ln = Nd, Sm$) $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$	PMMA syndioriche à 67 %	162
$Ln(BH_4)_3(THF)_3 / MgR_2$ ($Ln = Nd, La$)	PS atactique	163
$(C_5Me_5)Ln(BH_4)_2(THF)_2 / MgR_2$ ($Ln = Nd, La$)	PS syndioriche à 85 %	164

^a) PI = Polyisoprène, PE = Polyéthylène, PBD = Polybutadiène, PCL = Poly(e-caprolactone), PL = Polylactide, PMMA = Polyméthacrylate de méthyle, PS = Polystyrène.

4. Conclusion

Comme nous avons pu le voir, les complexes borohydrures de lanthanides ont connu un regain d'intérêt récemment. Les synthèses de complexes de type post-métallocènes ainsi que leurs applications en catalyse, en particulier la polymérisation, se multiplient.

Devant leur potentiel évident en tant que précurseurs de synthèses organométalliques mais aussi en tant que catalyseurs ou amorceurs de polymérisation, nous avons voulu dans ce travail élargir encore la gamme de ce type de complexe disponible.

L'application en polymérisation de l'isoprène s'est fortement appuyée sur l'étude préliminaire⁴⁹ qui indiquait que l'alkylation du trisborohydrure de néodyme par le dibutylmagnésium permet d'obtenir un polyisoprène 1,4-*trans*-stéréorégulier. Le chapitre suivant constitue une étude détaillée de ce système catalytique, qui nous a servi de système « modèle » pour la suite du travail.

Chapitre 2 :

Système



pour la polymérisation

stéréocontrôlée de

l'isoprène

CHAPITRE 2 : SYSTEME $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / MgR_2

1. Introduction

Il a été vu dans la partie bibliographique que la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène n'a été que peu étudiée. Une communication préliminaire de F. Bonnet *et al.* a montré que le trisborohydrure de néodyme $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (complexe 1) peut être alkylé de manière *in situ* par un dialkylmagnésien pour polymériser l'isoprène de manière *trans*-stéréospécifique à 95 %¹ (schéma 1).

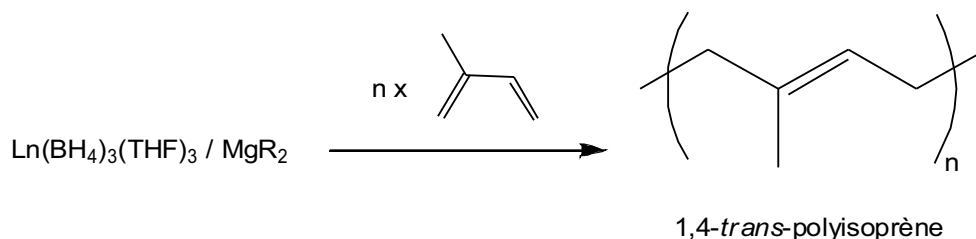


Schéma 1: Schéma général de la polymérisation de l'isoprène par le système (1) / MgR_2

Nous avons repris ce travail de façon plus approfondie. Dans un premier temps, les principaux facteurs pouvant influencer cette réaction ont été étudiés, afin de déterminer les conditions dans lesquelles le contrôle de la polymérisation (stéréospécificité et contrôle des valeurs molaires) est optimal. Nous nous sommes également attachés à modifier le système catalytique afin de le rendre encore plus performant. L'étude détaillée de cette réaction aura pour objet la détermination du mécanisme réactionnel et visera à une meilleure compréhension du rôle des organomagnésiens en termes de stéréospécificité vis à vis de leurs homologues aluminiques, qui par opposition sont *cis*-stéréospécifique².

[1] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, p873.

[2] Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, *Kinet. Catal.*, **2001**, 42, p310.

2. Magnésien

2.1. Nature du magnésien

Différents co-catalyseurs avaient déjà été testés dans le cadre de l'étude préliminaire : le méthylaluminoxane (MAO), le bromure d'allylmagnésium (AllylMgBr), le chlorure de diéthylaluminium (AlEt_2Cl) et le triisobutylaluminium (Al^iBu_3), combinés au trisborohydrure de néodyme ne présentaient aucune activité en polymérisation de l'isoprène. Avec le butyllithium (BuLi), les résultats obtenus sont typiques d'une polymérisation anionique (peu de stéréospécificité). Les résultats les plus intéressants sont obtenus en utilisant le triéthylaluminium (AlEt_3) ou le dibutylmagnésium (Mg^nBu_2). Dans le premier cas la polymérisation est peu stéréospécifique, alors que dans le cas du magnésien il est confirmé que le polyisoprène est *trans*-stéréorégulier à environ 95 %. Nous avons évalué par la suite l'action de divers dialkylmagnésiens (tableau 1).

Tableau 1: Variation de la nature du magnésien

N^{a}	Co-catalyseur	Rendement (%)	<i>Trans</i> (%)	$\text{Mn}_{\text{exp}}^{\text{b}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	$\text{Mn}_{\text{calc}}^{\text{c}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	$^n\text{BuMgEt}$	92	96,4	21,6	1,37	31,8
2	$\text{Mg}(\text{Hexyl})_2$	80	96,2	21,1	1,75	26,9
3	$\text{Mg}(^n\text{Bu})_2$	85	94,5	23,3	1,59	27,9
4 ^d	$\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$	58	86,1	41,4	1,61	20,4
5 ^d	$\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$	75	95,4	26,2	1,38	25,5

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$

b) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

c) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / 2 \times n(\text{Nd})$.

d) $t = 1\text{h}$

Tout d'abord, il convient de constater que chacun de ces magnésiens associé à (1) donne lieu à polymérisation. Les 3 dialkylmagnésiens dont le groupe alkyle est une simple chaîne linéaire (exp 1-3) donnent des résultats similaires, tant au niveau de la stéréorégularité du polymère obtenu (94-96 % *trans*), qu'au niveau du contrôle des caractéristiques molaires. Les données expérimentales sont en accord avec les données calculées si l'on prend en compte deux alkyles actifs par Mg. La relative largeur de l'indice de polymolécularité peut être due à un problème d'amorçage ou à une désactivation en cours de propagation.

Nous avons utilisé un magnésien ne pouvant pas subir de réaction d'élimination β -H dans le but d'améliorer encore le contrôle des valeurs molaires (exp 4), mais ce n'a pas été le cas. On constate que l'indice de polymolécularité est du même ordre de grandeur, et que d'après les grandeurs macromoléculaires, seul un groupe alkyle est actif. Il se pourrait que l'encombrement stérique créé par le groupe $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ empêche la formation simultanée de deux chaînes de polymère par néodyme. L'inconvénient majeur de la polymérisation avec ce composé est la baisse importante de *trans*-stéréosélectivité de la réaction (86 % au lieu de 94 % pour les autres).

Enfin, le diallylmagnésium ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2.(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$, exp 5) permet une polymérisation aussi bien contrôlée que celle obtenue avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{BEM}$. On sait que l'alkylmagnésium va venir substituer une liaison $[\text{Ln}]-(\text{BH}_4)$ par une liaison de type $[\text{Ln}]-\text{R}$, et que c'est ensuite dans cette liaison que va venir s'insérer la première unité de monomère, pour donner une espèce de type allyle. La bonne efficacité* du système (1) / $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2.(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$ pourrait donc venir du fait que l'on crée directement une liaison de type $[\text{Ln}]-\text{allyle}$ dans laquelle vient s'insérer le monomère, sans passer par la liaison $[\text{Ln}]-\text{R}$. Les propriétés très proches des deux systèmes (avec le BEM et le $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2.(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$) viennent confirmer que la liaison $[\text{Ln}]-\text{allyle}$ est bien la liaison active de la polymérisation.

A propos de sélectivité, il convient de préciser que le taux de 1,4-*trans* donné dans les différents tableaux de ce manuscrit sont les taux d'enchaînements 1,4-*trans* dans les chaînes de polymère, le pourcentage restant correspondant à des défauts 1,4-*cis* et 3,4 (schéma 2). Il ne s'agit en aucun cas d'un mélange de polyisoprènes contenant une faible proportion de polyisoprènes 1,4-*cis* et 3,4. Deux arguments principaux viennent appuyer cela : (i) les signaux observés en RMN ^{13}C (voir annexes) correspondent à des défauts 3,4 insérés dans une chaîne de PI-*trans* plutôt qu'à du PI-3,4 pur, et en particulier le signal observé à 47,2 ppm; (ii) les courbes d'élution des polymères sont monomodales, n'indiquant la présence que d'un seul type de polymère, en l'occurrence le polyisoprène 1,4-*trans* contenant les défauts 3,4 et *cis*. Si les unités 3,4 visibles en RMN ^1H provenaient d'un polyisoprène 3,4 plutôt que de défauts 3,4, alors ce PI-3,4 aurait une masse bien plus faible que le PI-1,4-*trans*, et les deux populations seraient bien différenciées.

* Efficacité. Nous parlons ici d'efficacité d'amorçage. Calculée par le rapport $[\text{Mn}_{\text{calc}}]/[\text{Mn}_{\text{exp}}]$, elle correspond au nombre de chaîne en croissance par lanthanide.

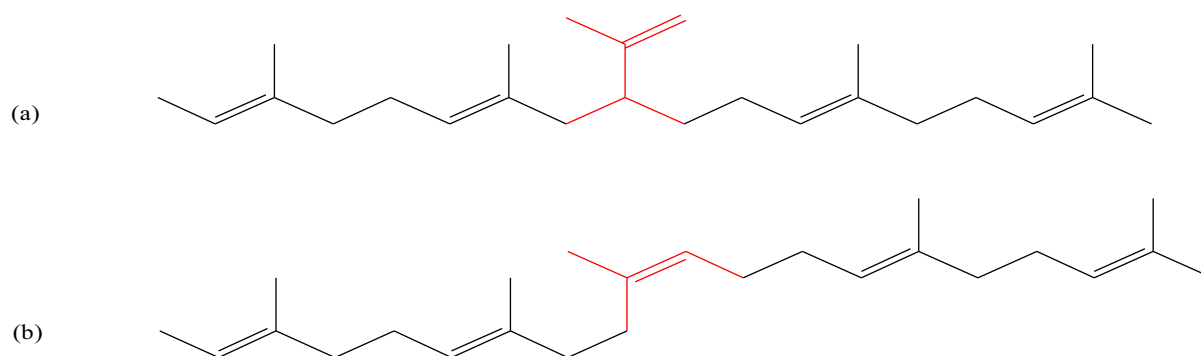


Schéma 2: Défauts 3,4 (a) et 1,4-cis (b) dans une chaîne de polyisoprène-1,4-trans

La microstructure des polyisoprènes obtenus est déterminée essentiellement par analyse RMN du ^1H (figure 1). L'analyse par RMN du ^{13}C , quand elles ont été réalisées, viennent confirmer les résultats obtenus en ^1H . Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C d'un polyisoprène 1,4-trans à 95 % sont présentés en annexe.

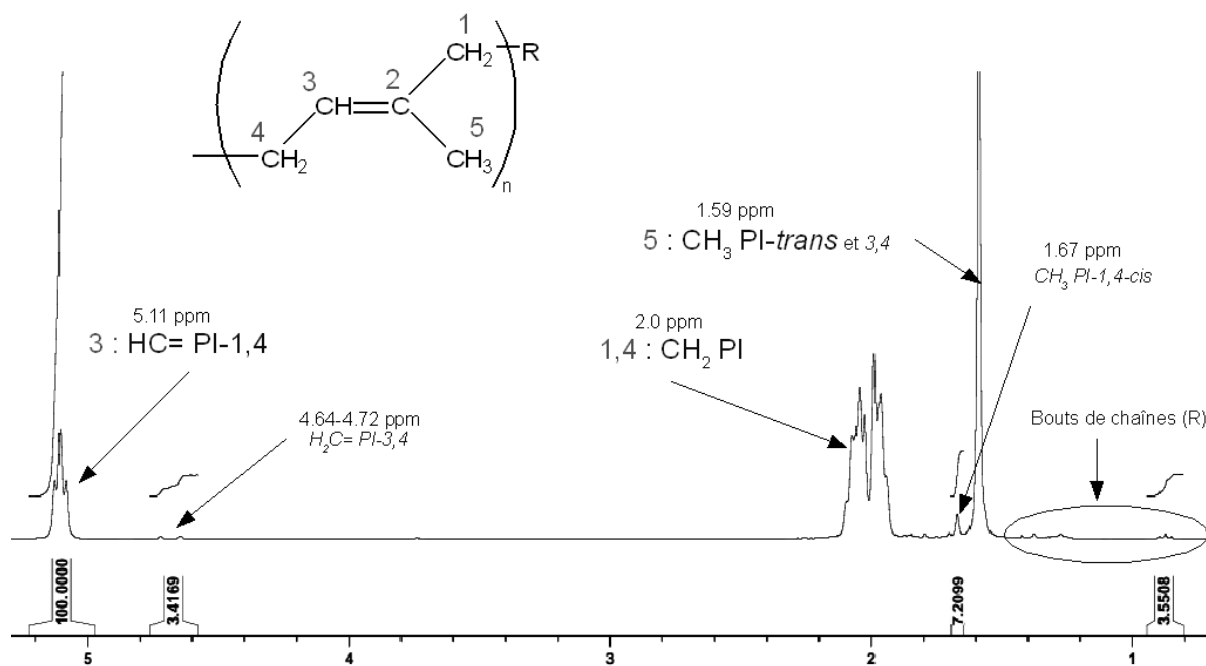


Figure 1: Spectre de RMN ^1H (dans CDCl_3) d'un polyisoprène 1,4-trans à 95 %

2.2. Variation de la quantité de BEM

Le tableau 2 reprend les principaux résultats d'expériences pour lesquelles on a fait varier le rapport $[\text{BEM}] / [\text{Nd}]$.

Tableau 2: Variation du rapport BEM / Nd

N^{oa}	BEM (eq / Nd)	Rdt (%)	trans^b (%)	Mn_{exp}^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn_{calc}^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	0,5	67	93,0	30,8	1,40	48,8	1,6
2	1	87	95,5	26,1	1,35	58,2	2,2
3	2	66	93,9	13,9	1,55	48,8	3,5
4 ^e	3	0	-	-	-	-	-
5 ^f	3	30	60,7	7,5	2,05	20,8	2,8
6 ^g	3	58	64,8	4,3	3,20	42,0	9,7

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$

b) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{Nd})$

e) $t = 24 \text{ h}$

f) $t = 48 \text{ h}$

g) $T = 90^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$

On peut constater que les conditions sont optimales lorsqu'un seul équivalent de magnésien est utilisé (exp 2) : la *trans*-stéréospécificité et le rendement après deux heures de polymérisation sont maximum, de même que le contrôle des valeurs molaires (I_p , M_n). Les masses molaires obtenues en chromatographie d'exclusion stérique correspondent aux valeurs calculées, lorsque l'on prend en compte deux chaînes en croissance par magnésien (et donc par néodyme). Contrairement aux tableaux précédents, les masses ont été calculées pour un seul R par Mg, et pour un seul Mg par Nd, l'efficacité (masses calculées / masses expérimentales) reflétant ainsi directement le nombre de chaînes de polymère en croissance par néodyme. L'expérience 2 montre que les deux alkyles du magnésium donnent naissance chacun à une chaîne de polymère.

Au vu des résultats obtenus pour un équivalent de magnésien, on pouvait espérer un bon contrôle de la polymérisation pour un demi-équivalent, mais ce n'est pas le cas (exp 1). La conversion en polymère comme la *trans*-stéréospécificité chute légèrement. De manière étonnante, l'efficacité calculée dans ce cas vaut 1,6, et non 1 comme on pouvait s'y attendre. Aucune hypothèse acceptable n'a pu être formulée, puisque dans tous les cas, l'efficacité globale du système devrait être de 1 environ.

Les expériences 3 et 4 correspondent à une tentative de mettre en évidence un transfert au magnésium. Pour deux équivalents de dialkylmagnésium (exp 3), l'efficacité se situe exactement entre 3 et 4, ne permettant pas de juger du nombre total exact de chaînes en croissance. Pour 3 équivalents de magnésien (exp 4), la réaction semble totalement bloquée : aucun polymère n'est obtenu, même après 24 h de polymérisation à 50 °C.

Une efficacité qui plafonnerait à une valeur de 3 tenderait à montrer que le transfert au magnésium n'a pas lieu, et surtout que les chaînes en croissance demeurent sur le néodyme. Les tétraallyles de néodyme étant parfaitement connus^{3,4}, il resterait tout de même envisageable d'avoir 4 chaînes en croissance par néodyme. Une valeur supérieure à 4 serait donc synonyme de transfert.

Dans des conditions expérimentales plus dures (exp 5 : 48 h à 50 °C, ou exp 6 : 24 h à 90 °C), la polymérisation peut être « débloquée ». A 90 °C (exp 6), l'efficacité atteint même une valeur proche de 10, mais avec alors un très mauvais contrôle des valeurs molaires, puisque l'indice de polymolécularité est de 3,20. Dans ces conditions, la stéréospecificité de la réaction est perdue en grande partie, le pourcentage d'enchaînement *trans* tombant à 65 %, le restant étant essentiellement des défauts 3,4 (plus de 31 %).

Le transfert au magnésium n'a donc pas été mis en évidence, ni réfuté de manière claire par ces expériences. Les conditions de l'expérience 6 (90 °C / 24 h) permettent bien un transfert, mais qui est alors totalement incontrôlé.

3. Nature du solvant

Le tableau 3 de la page suivante montre les résultats obtenus pour différents solvants de polarité différente. Le toluène (exp 1) est le solvant qui permet la meilleure efficacité ainsi que le meilleur contrôle de la polymérisation (I_p). Ce résultat contraste avec ceux obtenus pour d'autres systèmes⁵, particulièrement des systèmes cationiques^{6,7}, pour lesquels le toluène

[3] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 131, p281.

[4] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, p37.

[5] D. Wilson, *Polym. Int.*, **1996**, 39, p235.

[6] S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p7473.

[7] Y. Taniguchi, W. Dong, T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Polym. Bull.*, **2005**, 54, p173.

n'est pas inerte et entre vraisemblablement en coordination compétitive avec le monomère. Par contre, comme prévu, un solvant polaire tel que le tétrahydrofurane (THF) rend le système totalement inactif (exp 6). La présence de 3 équivalents de THF (exp 4) dans une polymérisation effectuée dans le toluène inhibe déjà grandement la polymérisation et il a été observé que 10 équivalents suffisent à désactiver totalement le système catalytique (exp 5).

Tableau 3: Influence de la nature du solvant

N ^{oa}	Solvant	Durée (h)	Rendement (%)	<i>trans</i> ^b (%)	Ip ^c
1	Toluène	2	87	95,5	1,35
2	Cyclohexane	2	52	95,2	1,48
3	Pentane	2	54	95,8	1,52
4	Toluène + 3 eq THF	2	33	96,5	1,60
5	Toluène + 10 eq THF	24	0	-	-
6	THF	24	0	-	-
7	Dichlorométhane	6	18	87,8	2,18
8	Toluène ^d	3	66	96,4	1,82
9	Toluène ^d	24	94	94,2	1,82

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$

b) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $V(\text{toluène}) = 3 \text{ mL}$

Si les solvants chlorés ont été décrits comme efficaces dans le cas des polymérisation *cis*-stéréospécifiques⁸, le dichlorométhane (exp 7) apparaît comme inadapté dans notre cas. On peut voir deux explications à cela : (i) des espèces $[\text{Nd}]\text{-Cl}$ peuvent être produites dans le milieu et être beaucoup moins actives et moins stéréospécifiques que les espèces $[\text{Nd}]\text{-BH}_4$ dans le cas d'une association⁹ avec un agent de type MgR_2 , et (ii) le dichlorométhane peut entrer en compétition avec le diène en venant se coordonner sur le lanthanide acide de Lewis.

L'utilisation d'un solvant aliphatique tel que le cyclohexane ou le pentane (exp 2 et 3) entraîne une baisse sensible de la conversion, avec cependant peu d'effet sur le contrôle des masses et la stéréospécificité de la réaction. Enfin, la dilution du système catalytique (exp 8) n'a d'effet que sur l'activité (la conversion finale restant totale, exp 9) et sur l'Ip.

[8] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231, p1.

[9] V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, Z. M. Sabirov, Y. B. Monakov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, p601.

L'élargissement de la distribution est dû en partie à l'allongement de la durée de la réaction (24 h au lieu de 2 h), et peut aussi provenir d'une difficulté plus importante à l'amorçage du fait de la dilution des réactifs.

4. Nature du métal

D'après la littérature, le néodyme est nettement la terre rare la plus active envers la polymérisation des diènes^{5,10}. Cette constatation est confirmée dans notre cas (voir tableau 4). Le système basé sur le lanthane (exp 2) possède une faible activité, tandis que le samarium et l'yttrium (exp 3 et 4) conduisent à des systèmes totalement inactifs. Le néodyme (exp 1) est donc non seulement le métal donnant la meilleure activité, mais aussi celui pour lequel la *trans*-stéréospécificité est la plus élevée de toute la famille des terres rares considérée.

Tableau 4: Variation de la nature du lanthanide

N ^o ^a	Précatalyseur	Rendement	<i>trans</i> ^b
		(%)	(%)
1	$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	92	96,4
2	$\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	25	92,8
3	$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	0	-
4	$\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$	0	-

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Ln}] = 1000$, $[\text{Mg}]/[\text{Ln}] = 1$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$

b) Déterminé par RMN ^1H

5. Température de polymérisation

Des polymérisations à des températures comprises entre 20 °C et 80 °C ont été réalisées (tableau 5). Comme attendu, on peut voir clairement l'effet positif d'une hausse de température sur l'activité : pour des températures de plus de 50 °C, la polymérisation est pratiquement terminée en 3 h, alors que le rendement n'est que 31 % pour la même durée à 20 °C (exp 1). Une diminution de la température permet d'obtenir une sélectivité plus élevée (97,7 % *trans* à 20 °C). Plus la température augmente, plus le système perd sa *trans*-sélectivité (93,2 % à 80 °C, exp 4). Cette dépendance de la sélectivité par rapport à la

[10] W. J. Evans, D. G. Giarikos, *Macromolecules*, **2004**, 37, p5130.

température est connue dans la littérature^{11,12}.

Tableau 5: Influence de la température de polymérisation

N ^o ^a	T (°C)	Rendement (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	20	31	97,7	9,3	1,35	11,0
2	50	92	95,5	21,6	1,37	31,8
3	70	92	93,7	22,2	1,82	31,7
4	80	93	93,2	17,6	2,22	29,5

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $t = 3 \text{ h}$

b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$

Deuxièmement, on notera que plus la température est élevée, plus la polymolécularité des polymères obtenus s'élargit. Cette distribution plus large des masses s'accompagne d'une faible baisse des masses molaires. Ces deux observations peuvent s'expliquer par une fréquence plus importante des réactions de transfert et/ou de terminaison à température élevée¹³.

Une température de 50 °C semble donc un bon compromis entre activité du système et contrôle de la polymérisation (valeurs molaires, *trans*-stéréorégularité).

6. Etude cinétique

Les conditions optimales de la polymérisation ont été déterminées lors des essais précédents ($V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $T = 50 \text{ °C}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, et $[\text{BEM}]/[\text{Nd}] = 1$), et ont été appliquées pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. La figure 2 montre l'évolution du rendement en polymère en fonction du temps. La courbe obtenue est classique. Après une heure la conversion est de 70 %. La conversion maximale (95 %) est atteinte en 2 h. La vitesse de réaction est maximale au départ, diminuant graduellement ensuite. Une explication partielle de ce phénomène est la prise importante de viscosité du milieu

[11] P. Longo, G. Guerra, F. Grisi, S. Pizzuti, A. Zambelli, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, p149.

[12] A. Oehme, U. Gebauer, K. Gehrke, D. Lechner, *Angew. Makromol. Chem.*, **1996**, 235, p121.

[13] G. Odian, *"La polymérisation, Principes et Applications"*, publié par J. Wiley & Sons, Inc, Polytechnica, New York, **1994**.

réactionnel (notable après 20-30 min), diminuant probablement l'accès du monomère au site catalytique.

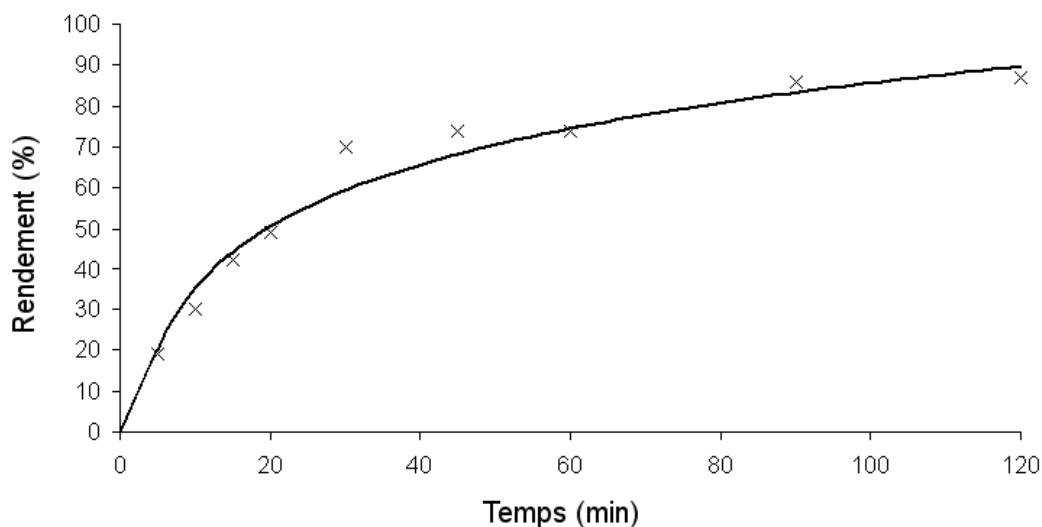


Figure 2: Courbe cinétique de la polymérisation

Les courbes cinétiques ont été tracées pour différentes températures de polymérisation (figure 3) et les vitesses initiales reportées dans le tableau 6.

A 50 °C, l'activité maximale, mesurée à faible conversion (pente à l'origine des courbes de la figure 3), est de plus de 160 kg pol / mol Nd / h (exp 3). Cette valeur est 150 fois supérieure à celle calculée pour le système $\text{NdCl}_3(\text{THF})_3 / \text{MgR}_2$ ¹⁴. La différence peut être expliquée par la meilleure solubilité des borohydrures par rapport à leurs analogues chlorés. Une telle activité est la plus haute obtenue pour un système aussi *trans*-stéréospécifique¹⁵.

[14] N. V. Duvakina and Yu. B. Monakov, *Doklady Chemistry*, **2002**, 384, 1-3, p129.

[15] N. Ajellal, L. Furlan, C. M. Thomas, O. L. Casagrande, J.-F. Carpentier, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2006**, 27, p338.

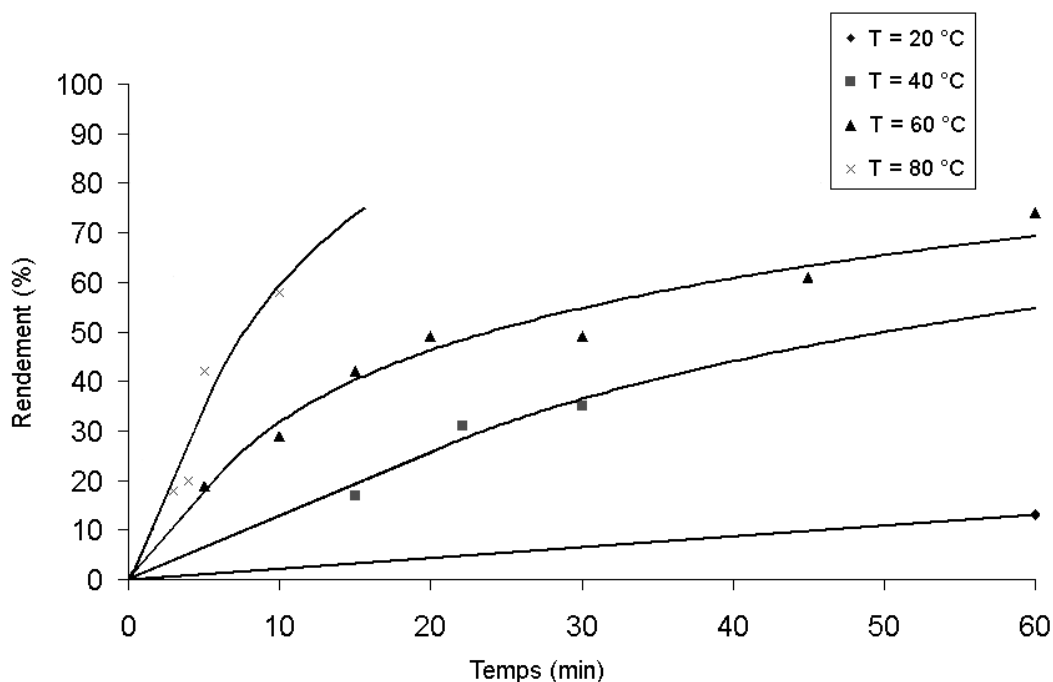


Figure 3: Rendement = f (temps, température)

Les activités obtenues à faible taux de conversion pour différentes températures (exp 1-4) permettent de calculer l'énergie apparente d'activation de la réaction (figure 4). La valeur obtenue est de 75 kJ/mol (enthalpie $\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ/mol}$, entropie $\Delta S^\circ = -241 \text{ J/K/mol}$) est en conformité avec ce que l'on trouve dans la littérature^{16,17}.

Tableau 6: Détermination de l'énergie d'activation

N ^o	Température (°C)	Activité (kg PI / mol Nd / h)
1	20	9,3
2	40	58
3	50	161
4	60	375

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$

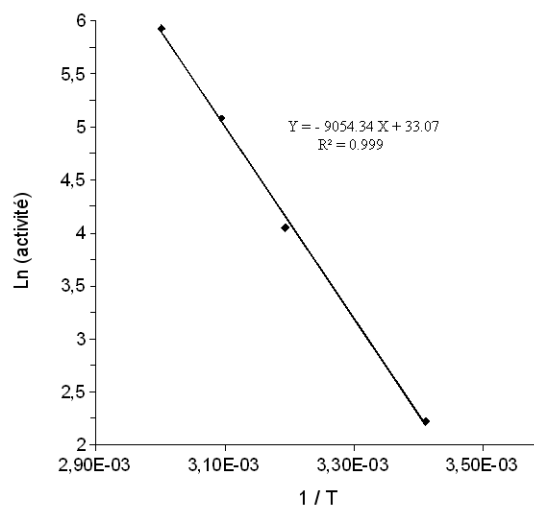


Figure 4: Détermination de l'énergie d'activation

[16] C. Costabil, G. Guerra, P. Longo, S. Pragliola, *Macromolecules*, **2005**, 38, p6327.

[17] C. Xiaoping, G. Zhi, W. Fosong, Z. Xinghao, L. Xiuhua, *Acad. Sinica*, **1995**, 6, p653.

Dans les conditions standards, une droite de premier ordre cinétique est obtenue (figure 5), indiquant un nombre constant d'espèces actives tout au long de la polymérisation. La constante apparente de propagation est estimée à $22,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($1,34 \text{ h}^{-1}$) à 50°C , ce qui est dans l'échelle des valeurs généralement observées^{18,19}.

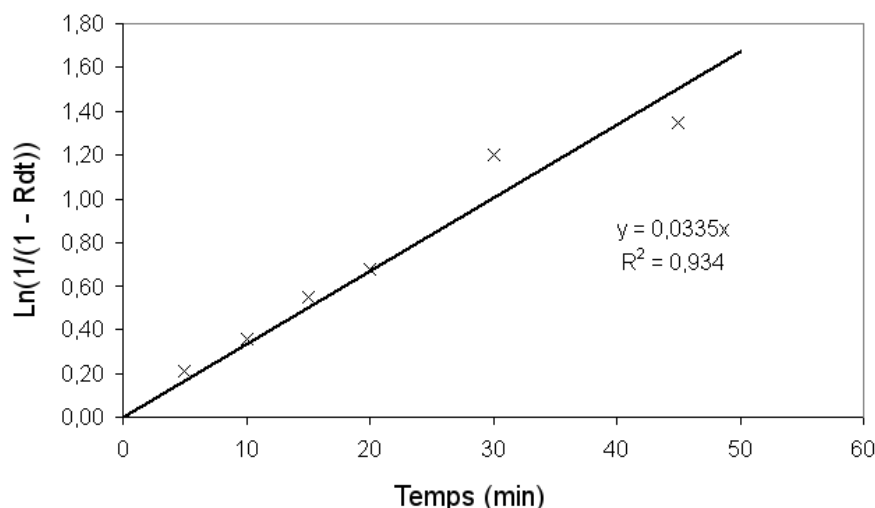


Figure 5: Cinétique de premier ordre

7. Aspect contrôlé de la polymérisation

Le tracé de la masse molaire des polymères en fonction du rendement (figure 6) est une droite, indiquant que chaque chaîne de polymère croît de manière régulière avec la conversion du monomère, ce qui est attendu dans le cas d'une polymérisation contrôlée. De plus l'indice de polymolécularité reste relativement constant, et dans une gamme 1,1-1,6, confirmant le caractère mono-site de l'espèce active dans le milieu de polymérisation. Cette caractéristique est confirmée par les courbes CES monomodales obtenues dans la majorité des cas (figure 7).

[18] X. Cai, Z. Gong, F. Wang, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, p1449.

[19] S. Maiwald, H. Weissenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, p1.

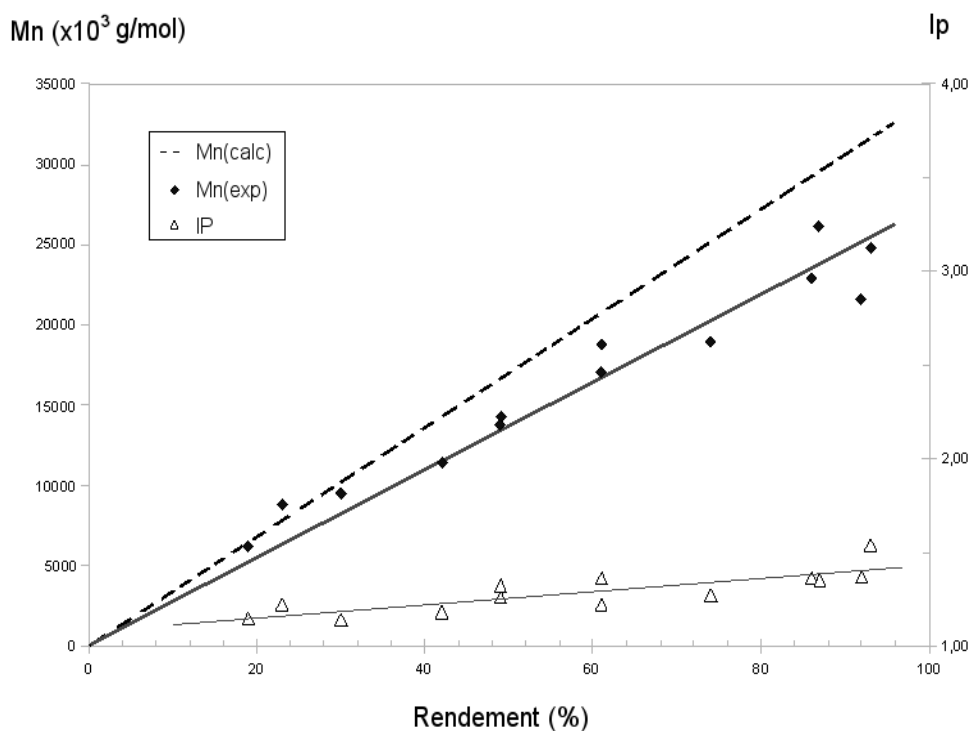


Figure 6: M_n et $I_p = f(\text{rendement})$

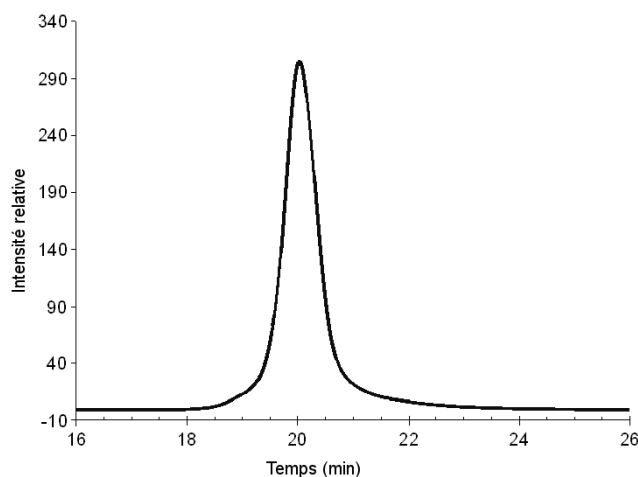


Figure 7: Exemple de GPC ($M_n = 11700$, $I_p = 1.12$)

Les résultats de polymérisation en « double ajout » sont présentées sur les figures 8 et 9. Lors de la première polymérisation (figure 8), on laisse une durée de 3 h 30 entre les deux ajouts de monomère, ce qui permet de s'assurer de la conversion complète du premier lot de monomère. On constate que seule une partie du catalyseur reste active. Une deuxième expérience (figure 9) a été réalisée, en laissant une durée plus faible entre les deux ajouts. La quasi-totalité du catalyseur reste alors actif. Une hypothèse pour expliquer cela est que la

désactivation observée ne se produit qu'à fort taux de conversion. Tant que le milieu contient suffisamment de monomère, l'espèce catalytique reste active, mais la désactivation se produit lorsqu'il n'y a plus assez de monomère. Peut-être le monomère participe-t-il à la stabilité du site actif (voir schéma 3) ? Cela rejoint ce qui a été observé précédemment (figure 6), c'est-à-dire une croissance constante des chaînes avec la conversion en monomère.

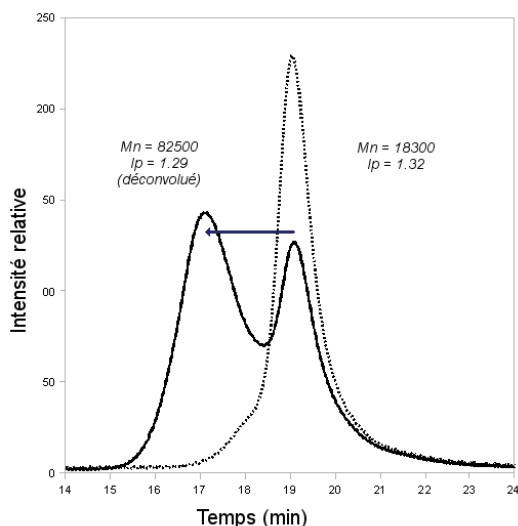


Figure 8: Double ajout - Temps long (3h30)

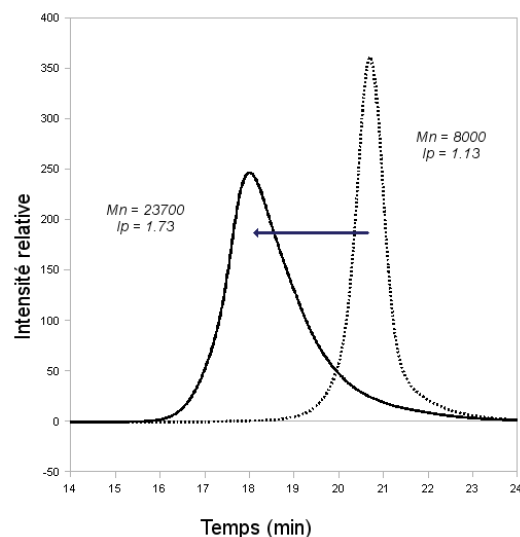


Figure 9: Double ajout - Temps court (15 min)

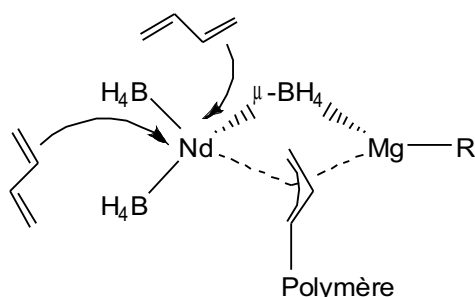


Schéma 3: Le monomère pourrait participer à la stabilisation de l'espèce active de la polymérisation

Le contrôle de la polymérisation étant établi, il a été possible de moduler la taille des chaînes de polymère par la simple variation du rapport $[\text{monomère}]/[\text{catalyseur}]$. Une partie des résultats est présentée dans le tableau 7.

Tableau 7: Variation du rapport [monomère]/[catalyseur]

N^{Oa}	[I] / [Nd]	Rendement (%)	<i>trans</i> ^b (%)	$\text{Mn}_{\text{exp}}^{\text{c}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	$\text{Mn}_{\text{calc}}^{\text{d}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	100	68	94,6	3,9	1,19	2,5
2	250	58	96,6	8,9	1,18	5,2
3	500	92	96,4	15,3	1,20	16,3
4	1000	87	95,5	26,1	1,35	29,1
5	2000	85	94,7	47,1	1,56	78,0

a) Conditions expérimentales : $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{Nd}] = 10 \mu\text{mol}$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$ b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$

Pour des rapports [monomère]/[catalyseur] autour de 500-1000, c'est-à-dire une plage communément utilisée²⁰, les masses obtenues correspondent bien aux masses attendues. La distribution des masses reste inférieure à 1,4, et la stéréorégularité du polymère est peu influencée (exp 3 et 4). Pour un rapport supérieur (2000, exp 5), les masses obtenues sont plus faibles que ce qui était attendu, et la distribution des masses a tendance à s'élargir. La *trans*-stéréorégularité baisse légèrement. Les chaînes de polymère de grande taille peuvent perturber le système, ce qui explique le moins bon contrôle du système pour ces expériences.

Pour des rapports [monomère]/[catalyseur] plus faibles (exp 1 et 2), il ne nous a pas été possible d'obtenir un contrôle correct de la taille des chaîne de polymère. La raison en est peut être la désactivation dont il a été question plus haut, et qui se produit lorsque la quantité de monomère est insuffisante. Il est donc préférable pour obtenir de faibles Mn, d'arrêter la réaction à faible conversion plutôt que de mettre en jeu le rapport [monomère]/[catalyseur]. Dans ce cas, travailler à une température de 20 °C permet de cumuler tous les avantages : faible conversion, contrôle de la stéréorégularité accru, et indice de polymolécularité du polymère faible. Il a par exemple été possible de synthétiser des polyisoprènes 1,4-*trans*, de Mn comprises entre 1000 et 2000 g/mol, avec des indices de polymolécularité inférieurs à 1,2.

[20] *WO Patent*, **2001**, 87991, L. Porri, Basell Technology Company.

8. Période de maturation

Il est courant, pour des systèmes *cis*-stéréospécifiques, d'utiliser une période de maturation². Pendant celle-ci, le pré-catalyseur est laissé en réaction avec le co-catalyseur, en présence ou non de quelques équivalents de monomère. Iovu²¹ a par exemple utilisé une telle démarche (appelée « ageing ») pour un système de type $\text{NdCl}_3 / \text{Al}^i\text{Bu}_3$. Cette période est supposée laisser le temps à l'espèce active de se créer. Dans le cas d'un système où l'étape de propagation est rapide, elle permet de s'assurer que l'étape d'amorçage soit réalisée avant que la propagation n'intervienne (lors de l'ajout du monomère). Ainsi la distribution des masses du polymère obtenue est plus resserrée. Des essais de maturation ont donc été essayés sur notre système. Le tableau 8 rassemble les principaux résultats obtenus.

Tableau 8: Influence d'une période de maturation

N°	Conditions ^a	<i>Rdt</i> (%)	<i>trans</i> ^b (%)	<i>Mn</i> _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	<i>Ip</i>	<i>Mn</i> _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	0 min	50	95,8	20,6	1,26	20,8
2	5 min	46	95,8	16,7	1,32	15,6
3	15 min	37	96,2	12,6	1,31	13,5
4	15 min / 50 isoprène	49	96,2	15,4	1,29	17,7

a) Conditions expérimentales : $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{Nd}] = 10 \text{ } \mu\text{mol}$, $[\text{Mg}]/[\text{Nd}] = 1$, $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$

b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$

Dans tous les cas, la sélectivité et le contrôle des masses (*Mn* et *Ip*) ne sont pas affectés par la période de maturation. Cette dernière se fait au détriment de la seule conversion en isoprène. Si, pour une période courte (5 minutes à 20°C , exp 2), la différence avec une expérience sans maturation n'est pas notable (exp 1), une période plus longue (15 min à 20°C , exp 3) met en évidence une désactivation du système. Cela rejoint des observations déjà faites précédemment : l'ajout du magnésien sur le borohydrure de néodyme dans le toluène en l'absence d'isoprène conduit à un noircissement de la solution et à l'apparition d'un précipité au fond du ballon de réaction. Si le monomère est ajouté rapidement, l'aspect de la polymérisation rejoint celui d'une polymérisation se déroulant normalement (couleur vert intense). Si l'ajout du monomère est trop tardif, la solution reste de couleur marron, avec un rendement final diminué. Ceci pourrait correspondre à une désactivation de l'espèce active,

[21] H. Iovu, G. Hubca, E. Simionescu, E. Badea, J. S. Hurst, *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 6, p811.

suivie d'une réduction du lanthanide.

En présence d'isoprène (exp 4), des résultats identiques à ceux d'une polymérisation sans période de maturation sont obtenus. Cette nouvelle observation vient s'ajouter au résultat précédemment énoncé, selon lequel le système se désactiverait lorsque la quantité d'isoprène dans le milieu réactionnel est insuffisante. En fin de réaction, le milieu de polymérisation prend cette même couleur marron. Dans notre cas, aucun effet positif n'est donc apporté par une période « d'ageing ».

9. Influence de quelques additifs

La synthèse du trisborohydrure de néodyme est effectuée par ajout de borohydrure de sodium sur le trichlorure de néodyme, produisant ainsi du chlorure de sodium en sous-produit. Même si des étapes de filtration doivent permettre une élimination totale du borohydrure de sodium ou du chlorure de sodium, ces produits ont été ajoutés artificiellement dans le milieu réactionnel, pour vérifier l'influence sur la polymérisation de toute impureté liée à la synthèse du catalyseur. Les résultats sont présentés dans le tableau 9.

Tableau 9: Influence d'additifs

N ^o ^a	Additif	Rdt (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip
1	-	74	96,1	20,2	25,6	1,36
2	NaCl, 1 eq	81	96,6	22,7	29,5	1,33
3	NaCl, 10 eq	75	96,5	20,6	28,4	1,30
4	NaBH ₄ , 1 eq	73	96,3	18,1	24,6	1,53
5	NaBH ₄ , 10 eq	69	95,5	17,4	25,2	1,36
6 ^e	Dioxane-1,4, 1 eq	72	94,5	26,2	24,9	1,28
7 ^e	Dioxane-1,4, 10 eq	58	96,5	16,9	20,2	1,22

a) Conditions expérimentales : $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{Nd}] = 10 \mu\text{mol}$, $[\text{Isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$

b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

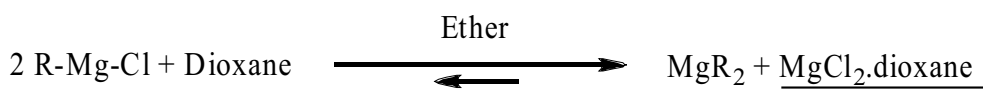
d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$

e) $t = 2 \text{ h}$

L'ajout de NaCl jusqu'à 10 équivalents (exp 2 et 3, à comparer à l'exp 1) ne modifie pas du tout la réaction, que ce soit au niveau du rendement, des valeurs molaires, ou de la stéréorégularité du polymère. La présence de NaBH₄ même en grand excès (exp 4 et 5)

n'entraîne pas non plus de grandes modifications du système. La légère variation de l'indice de polymolécularité observée dans le cas de l'ajout d'un seul équivalent de NaBH_4 (exp 4), n'est pas significative, les valeurs redevenant normales pour 10 équivalents.

Du dioxane-1,4 a également été introduit dans le milieu de polymérisation (exp 6 et 7). En effet la synthèse de magnésiens tels que le $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ ou le $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ consiste en l'ajout de dioxane-1,4 sur le réactif de Grignard (équation 1).



Equation 1: Réaction permettant d'obtenir des magnésiens symétriques

En pratique on ajoute un excès de dioxane afin de s'assurer du caractère total de la réaction (grâce à la précipitation de l'adduit de dioxane avec le MgCl_2). De ce fait, on peut retrouver, après isolement et séchage du produit, un ou deux équivalents de dioxane coordonné résiduel. Sachant que le THF est un inhibiteur (cf tableau 3 P 74), même à faible dose pour notre système, il était préférable de vérifier également l'influence du dioxane. Les expériences 6 et 7 du tableau 9 montrent que ce dernier n'empoisonne pas de manière aussi marquée le système catalytique. Comme dans le cas du THF, seule l'activité du système est ralentie, le contrôle des masses (Mn, Ip) et la stéréospécificité restant identiques. De manière surprenante, le ralentissement est bien moindre : pour 10 équivalents de THF, la réaction était totalement inhibée (voir P74), alors que dans le cas du dioxane-1,4 elle n'est que légèrement ralentie (58 % au lieu de 87 % sans dioxane, en 2 h).

Enfin, des expériences effectuées avec un catalyseur ayant passé quelques minutes à l'air, ou bien plusieurs heures dans un récipient peu hermétique à l'air (tube à hémolyse fermé par un bouchon en plastique) ont montré que la sensibilité à l'oxygène n'est pas extrême. Après 5 minutes passées en contact direct avec l'air, le rendement reste de 54 % (au lieu de 70 %) en 1 h à 50 °C (34 % après 30 minutes passées à l'air), et après 24 heures passées en simple tube à hémolyse fermé mais non étanche, le rendement est de 59 %.

10. Conclusion

Par rapport à la communication d'origine¹, le système catalytique $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{MgR}_2$ est à présent beaucoup mieux connu. Le système à base de néodyme a été particulièrement étudié, car ce lanthanide est celui qui donne les meilleurs résultats.

Les variations induites par la modification du groupe alkyle du magnésien demeurent réduites tant que ce groupe est un alkyle linéaire. Le BEM semble tout de même légèrement mieux adapté, essentiellement pour le contrôle des masses (I_p). Le $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ donne des résultats très similaires à ceux obtenus avec le BEM.

Le choix du solvant est important : le toluène permet d'obtenir les meilleurs résultats, même si les solvants aliphatiques donnent des résultats relativement proches. Les solvants de type éthers ou les solvants chlorés sont à proscrire car ils empoisonnent le centre actif, pouvant aller jusqu'à l'inhibition complète de la réaction.

Comme attendu, une augmentation de la température entraîne une augmentation significative de la vitesse de réaction, mais ceci au détriment de la *trans*-stéréospécificité du système. Si l'on est capable d'atteindre 97,7 % d'enchaînements *trans* à 20 °C, cette valeur chute à 93,2 % à 80 °C, les valeurs molaires étant elles aussi moins bien contrôlées (I_p qui passe de 1,35 à 2,22). Une température de 50 °C semble le meilleur compromis.

Une fois ces paramètres généraux optimisés, une étude cinétique a permis d'obtenir les paramètres cinétiques de la réaction, qui sont conformes à ce qu'on peut trouver dans la littérature. Il a également pu être montré que la réaction possède un caractère quasi-vivant, tant que le monomère est présent en quantité suffisante dans le milieu réactionnel. Ensuite, le catalyseur semble se désactiver.

Si le choix de magnésien ou du solvant semble crucial pour obtenir un bon contrôle de la polymérisation, certains paramètres influencent beaucoup moins celle-ci. Par exemple, la présence d'impuretés issues de la synthèse du borohydrure (NaCl , NaBH_4) ou du dialkylmagnésien (dioxane-1,4) n'entraîne que très peu, voir pas de gêne de la catalyse, la conversion du monomère étant la seule modification observée, les autres valeurs (M_n , I_p) restant correctement contrôlées.

Les conditions optimales étant déterminées, ce système catalytique peut servir de référence pour étudier d'autres systèmes à base de borohydrures. C'est ce que nous verrons dans la partie suivante.

Chapitre 3 :

Nouveaux complexes

borohydrures de

lanthanides

CHAPITRE 3 : NOUVEAUX COMPLEXES BOROHYDRURES DE LANTHANIDES

1. Introduction

Dans la partie précédente, nous avons étudié le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / MgR_2 . Ce système « modèle » étant désormais bien contrôlé, il serait intéressant d'introduire de nouveaux ligands dans la sphère de coordination du métal, afin de pouvoir améliorer, si possible, les performances de ce système catalytique, mais aussi de progresser dans la compréhension du mécanisme réactionnel.

Les ligands de type « cyclopentadiényle » (Cp^{R}) ont été abondamment utilisés afin d'obtenir des métallocènes¹, ou des hémi-métallocènes de néodyme² (voir schéma 1). Si les métallocènes sont intéressants d'un point de vue mécanistique de par la présence d'une seule liaison $\text{Ln}(\text{BH}_4)$ potentiellement active, la proportion de ces complexes actifs en polymérisation des diènes est faible. Leur efficacité en polymérisation a longtemps été considérée comme très faible^{3,4}, même si des exemples récents sont venus contredire cette affirmation^{5,6,7}. Les hémi-métallocènes quant à eux ont suscité depuis quelques années un regain d'intérêt en raison de leur grand potentiel en catalyse.

[1] C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p66.

[2] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p1953.

[3] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p8103.

[4] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p2314.

[5] L. Cui, X. Ba, H. Teng, L. Ying, K. Li, Y. Jin, *Polym. Bull.*, **1998**, 40, p729.

[6] C. Boisson, V. Monteil, D. Ribour, R. Spitz, F. Barbotin, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, p1747.

[7] S. Kaita, Y. Doi, K. Kaneko, A. C. Horiuchi, Y. Wakatsuki, *Macromolecules*, **2004**, 37, p5860.

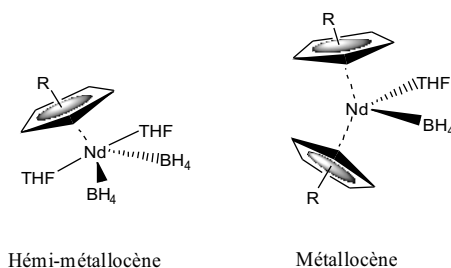


Schéma 1: Borohydrures de néodyme porteurs de ligands de type Cp^R

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux héli-métallocènes suivant un mode de synthèse original, puis aux métallocènes. Enfin, nous verrons quelques essais de synthèses de nouveaux borohydrures porteurs de ligands « non-Cp ».

2. Héli-métallocènes de lanthanides

2.1. Introduction : une synthèse difficile

Les héli-métallocènes, encore appelés « demi-sandwichs » suscitent un grand intérêt en raison de propriétés catalytiques exceptionnelles^[3,8,9,10] mais cet intérêt est amoindri par la difficulté de leurs synthèses¹¹. En effet ce type de complexe subit des réactions de comproportionation, spécialement avec les éléments lourds de la série des lanthanides¹², et parfois même en présence de ligands encombrés (typiquement le ligand pentaméthylcyclopentadiényle, noté Cp^*)^{13,14}.

Deux stratégies générales sont généralement employées pour préparer ces demi-sandwichs : la métathèse ionique, et la métathèse de liaison σ . Classiquement, lors d'une

[8] Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p3114.

[9] C. J. Schaverien, *Organometallics*, **1994**, 13, p69.

[10] P. J. Shapiro, W. D. Cotter, W. P. Shaefer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p4623.

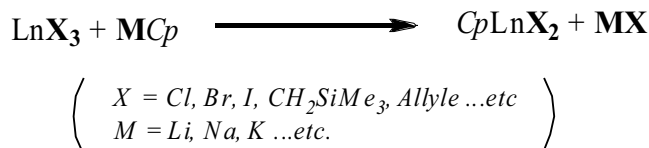
[11] R. Anwender, M. G. Klimpel, H. M. Dietrich, D. J. Shorokov, W. Scherer, *Chem. Commun.*, **2003**, p1008.

[12] R. Poli, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, p509.

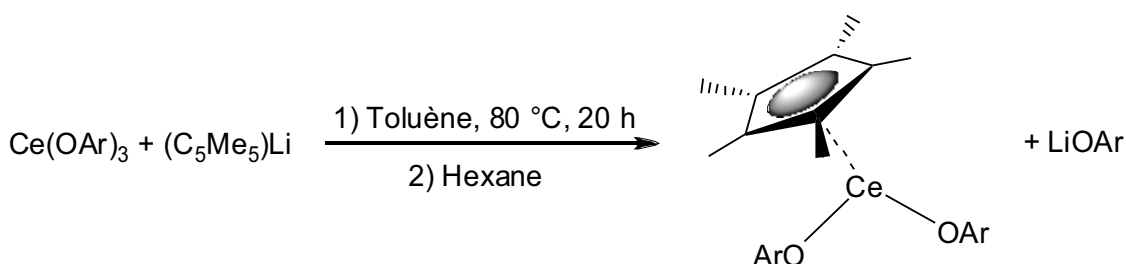
[13] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics*, **1989**, 8, p2637.

[14] H. M. Dietrich, G. Raudaschl-Sieber, R. Anwender, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p5303.

métathèse ionique (voir équations 1 et 2), un halogénure de lanthanide réagit avec un sel de cyclopentadiényle pour donner l'hémi-métallocène voulu, ainsi qu'un sel. Les principaux désavantages de ce type de réactions sont la nécessité de longs temps de réaction, ainsi que la formation de sels qu'il faut éliminer par filtration et qui entraînent des étapes supplémentaires de purification.



Equation 1: Schéma général de la métathèse ionique



Equation 2: Exemple d'utilisation de la métathèse ionique - Voir ref 13

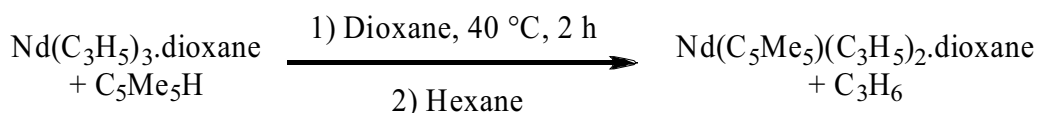
La méthode par métathèse de liaison σ vient pallier ces défauts : un composé de type LnX_3 (X étant un groupe alkyle¹⁵, allyle¹⁶ ou silylamidure¹¹ par exemple) vient réagir avec le cyclopentadiène dans une réaction de type acido-basique. L'hémi-métallocène est formé sans co-production de sel (voir équations 3 et 4). Le désavantage de ce mode de synthèse est que les composés de départ (tris-alkyles, allyles ou amidures de lanthanides) sont extrêmement réactifs vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité de l'air. Ils sont peu stables thermodynamiquement (conservation à basse température) et leur synthèse nécessite un certain savoir-faire.



Equation 3: Schéma général de la métathèse de liaison σ

[15] S. Arndt, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics*, **2003**, 22, p775.

[16] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 621, p327.

*Equation 4: Exemple d'utilisation de la métathèse de liaison σ - Voir référence 16*

2.2. La « borohydride / alkyle route »

La métathèse ionique a déjà permis la synthèse de borohydrures d'hémi-métallocènes¹⁷, avec toutefois les inconvénients qui viennent d'être exposés. Le complexe de formule $(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{''}}\text{Pr})\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ ainsi synthétisé subit une désolvatation et une « clusterisation » menant lors de l'isolement à la formation d'un hexamère $[(\text{C}_5\text{Me}_4^{\text{''}}\text{Pr})\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_6$ par désolvatation.

Les borohydrures d'hémi-néodymocène ont déjà montré des possibilités intéressantes en polymérisation de l'isoprène¹⁸, le contrôle des masses molaires étant meilleur que celui obtenu avec les trisborohydrures, la *trans*-stéréospécificité étant elle aussi supérieure (jusqu'à 98,5 % *trans*). Il nous a donc paru intéressant d'envisager de nouvelles synthèses de ces borohydrures.

Les premiers essais de réaction directe entre le trisborohydride de néodyme et le pentaméthylcyclopentadiène (Cp^*H) n'ont rien donné, contrairement à ce qui se fait sur des complexes apparentés en titane¹⁹ et malgré le comportement réducteur des borohydrures²⁰. Le suivi par RMN ^1H montre qu'aucune réaction ne se produit entre ces deux composés. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'alkylation *in situ* du $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (1) par un agent alkylant (dans notre cas le BEM) permet l'insertion d'un monomère non polaire dans la liaison de type $[\text{Nd}]\text{-R}$ ainsi formée (voir schéma 2). Ce type de liaison est bien plus réactif qu'une liaison de type $[\text{Nd}]\text{-(BH}_4)$.

[17] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Hafid, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, p3682.

[18] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules*, **2005**, 38, p3162.

[19] Y. Zhang, Y. Mu, *Organometallics*, **2006**, 25, p631.

[20] S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules*, **2003**, 36, p54.

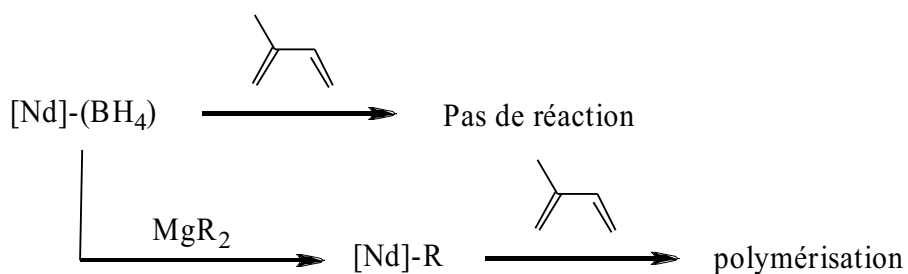
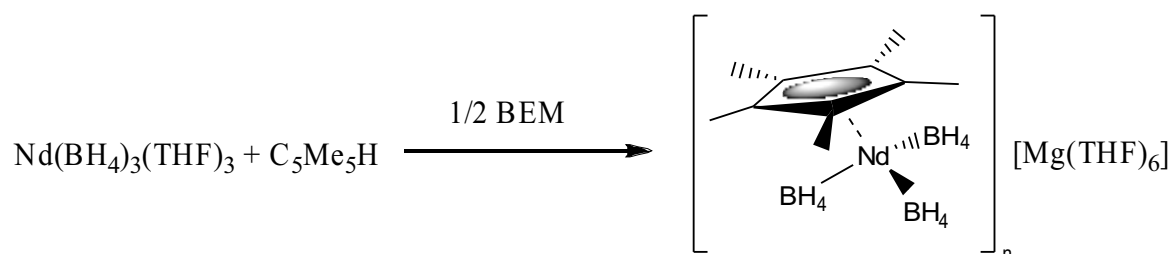


Schéma 2: Une liaison $[Nd]-R$ est plus réactive que la $[Nd]-(BH_4)_3$

La stratégie consiste donc à faire réagir un ligand $Cp^R H$ avec un alkylnéodyme formé *in situ*. Une solution de BEM ($nBuMgEt$, $\frac{1}{2}$ équivalent) est ajoutée à une solution contenant (1) et le $Cp^* H$ en rapports 1 pour 1. Une réaction immédiate (voir équation 5) donne un composé contenant un ligand Cp^* pour 3 BH_4 . Il est à noter qu'aucun produit inorganique ne précipite.



Equation 5: Synthèse de l'hémi-métallocène par la route borohydrure / alkyle

La synthèse permet d'isoler le composé de type bimétallique trinucéaire ionique $[(C_5Me_5)Nd(BH_4)_3][Mg(THF)_6]$ (schéma 3). La structure a pu être déterminée par une analyse par rayons X (figure 1).

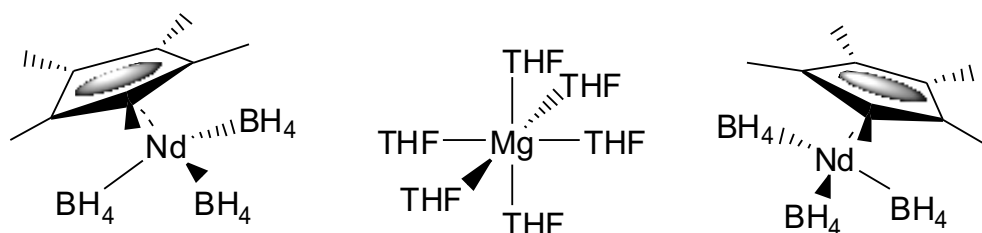


Schéma 3: Structure de l'hémi-métallocène de néodyme obtenu

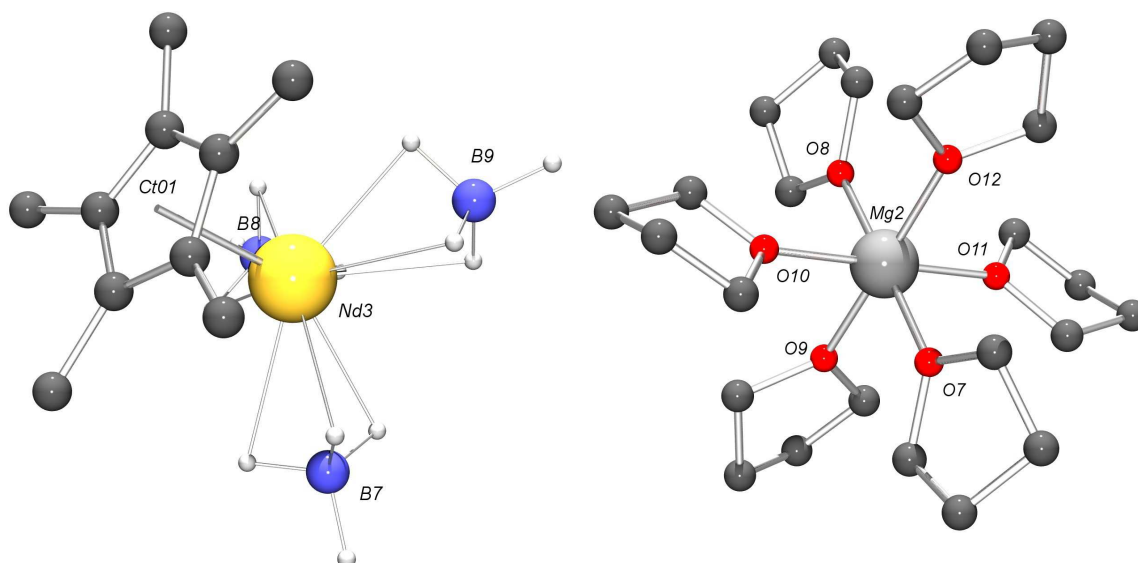


Figure 1: Structure RX de $[(C_5Me_5)Nd(BH_4)_3][Mg(THF)_6]$ – Un seul motif Nd est représenté. Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Monoclinique $P 2_1$, $a = 11,064 \text{ \AA}$, $b = 30,027 \text{ \AA}$, $c = 17,525 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 106.586^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 5580.09 \text{ \AA}^3$. Distances sélectionnées : Nd-Mg (moyenne) = $9,250 \text{ \AA}$, Nd3-Ct01 = $2,430 \text{ \AA}$, Nd3-B8 = $2,599 \text{ \AA}$, Nd3-B9 = $2,635 \text{ \AA}$, Nd3-B7 = $2,631 \text{ \AA}$, Mg-O (moyenne) = $2,096 \text{ \AA}$.

La structure cristalline (figure 2) de $(C_5Me_5)Nd(BH_4)_2(THF)_2$ obtenu par métathèse ionique a été obtenu suite à un essai de réaction entre ce complexe et $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$.

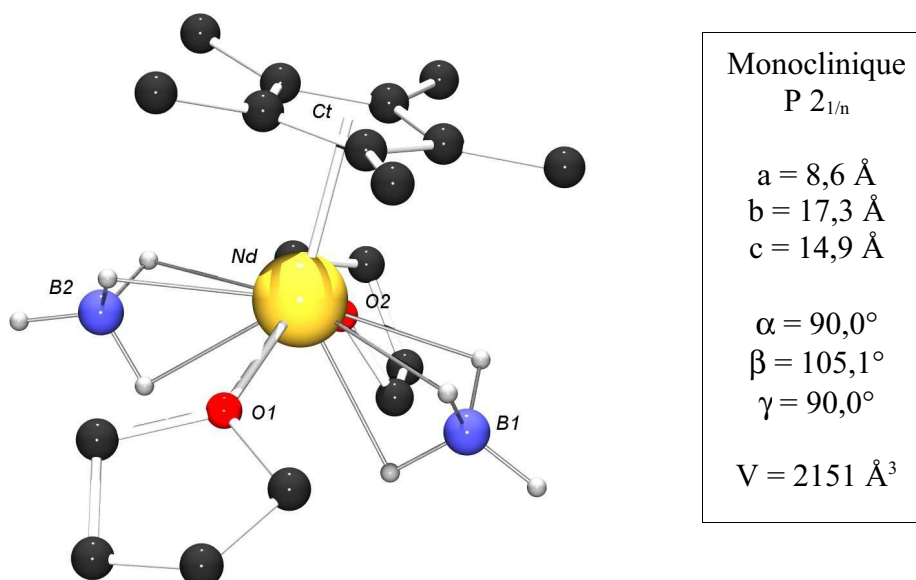


Figure 2: Structure RX de $(C_5Me_5)Nd(BH_4)_2(THF)_2$ – Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Distances sélectionnées : Nd-Ct = $2,439 \text{ \AA}$, Nd-B1 = $2,648 \text{ \AA}$, Nd-B2 = $2,663 \text{ \AA}$, Nd-O1 = $2,545 \text{ \AA}$, Nd-O2 = $2,535 \text{ \AA}$.

Cette première synthèse effectuée dans notre laboratoire a montré qu'il est possible d'obtenir des borohydrures d'hémi-lanthanidocènes par une nouvelle voie qui a été appelée « borohydride / alkyle route » (« B/A route »). Cette voie s'apparente à une métathèse de liaison σ , puisqu'elle met en oeuvre un alkyle lanthanide préparé *in situ*. Le comportement de ce complexe a par suite été étudié en polymérisation.

2.3. Polymérisations en série Cp*

Le schéma 4 résume les 3 voies possibles d'utilisation de l'hémi-métallocène pour la polymérisation *trans*-stéréospécifique de l'isoprène. La voie (A) correspond à l'utilisation du complexe issu de la métathèse ionique ((2), $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 + \text{Cp}^*\text{K}$), la voie (B) au complexe isolé lors de la synthèse passant par la « borohydride / alkyle route » ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 + \text{Cp}^*\text{H} + \frac{1}{2} \text{BEM}$). La voie (C) correspond à une synthèse *in situ* du complexe par cette même route : le complexe n'est pas isolé, mais est directement mis en jeu dans la polymérisation du diène.

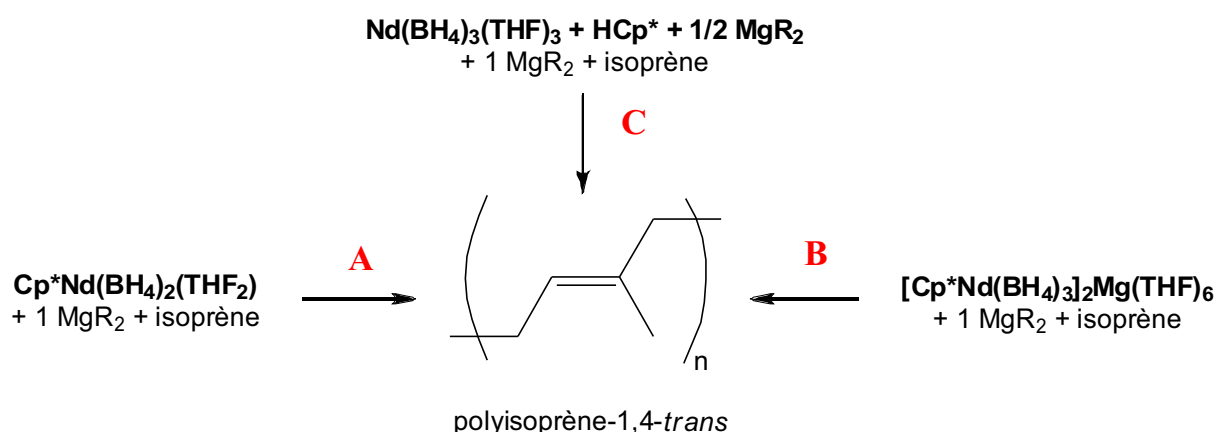


Schéma 4: Les 3 voies d'accès à l'hémi-métallocène pour la polymérisation de l'isoprène

Le tableau 1 rapporte les résultats des polymérisations effectuées avec les différents complexes. Un premier enseignement est que le système ionique (B) (issu de « B/A route », exp 3) est aussi efficace que le système neutre (issu de la métathèse ionique, exp 1). Très peu de différences sont observables entre ces deux systèmes. Les masses sont très bien contrôlées avec moins de 5 % de différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale dans les deux cas en prenant en compte la croissance de deux chaînes de polymère par néodyme. La distribution des masses est extrêmement resserrée autour du pic ($I_p = 1,16 - 1,18$). Seule la

trans-stéréospécificité de la réaction est très faiblement inférieure pour le système (A) par rapport au système (B), mais cette variation n'est pas très significative. L'ajout d'un équivalent de THF (exp 2) au système neutre pour obtenir le même nombre de THF par néodyme dans les deux systèmes (A) (2 THF par Nd initialement) et (B) (3 THF par Nd) n'a pour seule conséquence qu'une baisse sensible du rendement, indiquant que la présence de cet éther en quantités différentes n'a que peu d'effet sur la polymérisation.

Tableau 1: Comparaison des héli-métalloènes obtenus suivant les différentes voies

N ^o ^a	Voie catalytique	Rendement (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c (x10 ⁻³ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d (x10 ⁻³ g/mol)
1	(A) / 1 BEM	80	97,4	26,2	1,18	26,9
2 ^e	(A) / 1 BEM	61	98,0	17,1	1,19	20,9
3	(B) / 1 BEM	84	98,2	29,1	1,16	28,0
4	(C) / 1 BEM	68	98,0	23,3	1,16	24,4
5	Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃ / 1 BEM	87	95,5	29,1	1,35	26,1

a) Conditions expérimentales : V(isoprène) = 1 mL, V(toluène) = 1 mL, [isoprène]/[Nd] = 1000, T = 50 °C, t = 2h

b) Déterminé par RMN ¹H et ¹³C

c) Déterminé par CES, et corrigé (voir annexes)

d) Mn_{calc} = m(PI) / (2 x n(Nd)), calculé pour 2 chaînes par néodyme (2R).

e) Un équivalent de THF est ajouté au complexe, avant l'ajout d'isoprène

Pour comparaison, le système Nd(BH₄)₃(THF)₃ / 1 BEM (exp 5) dans les même conditions, donne un rendement proche, mais avec un polyisoprène dont la *trans*-régularité est nettement moins élevée (95,5 %). La différence est importante en terme de défauts : le pourcentage de défauts (*cis* et 3,4) dans le polymère est divisé par deux, passant de plus de 4 % à 2 %. Les propriétés du polyisoprène obtenu sont elles aussi différentes, puisque l'on passe d'un matériau ayant l'aspect d'un « chewing-gum séché » (T_g = - 66,4 °C, T_i = 44,8 °C, ΔH = 30,3 J/g) à un matériau cassant, se présentant généralement sous la forme d'une poudre blanche (T_g = - 73,1 °C, T_i = 44,0 °C, ΔH = 52,4 J/g).

L'intérêt pour le système catalytique s'en trouve encore renforcé lorsque l'on sait que le caractère vivant est encore plus prononcé que pour le système (1) / 1 BEM. En effet, la polymérisation en double ajout réalisée avec le système (A) / 1 BEM montre que même après une conversion notable de l'isoprène, une très grande majorité du catalyseur reste capable de continuer la polymérisation (voir courbes CES, figure 3).

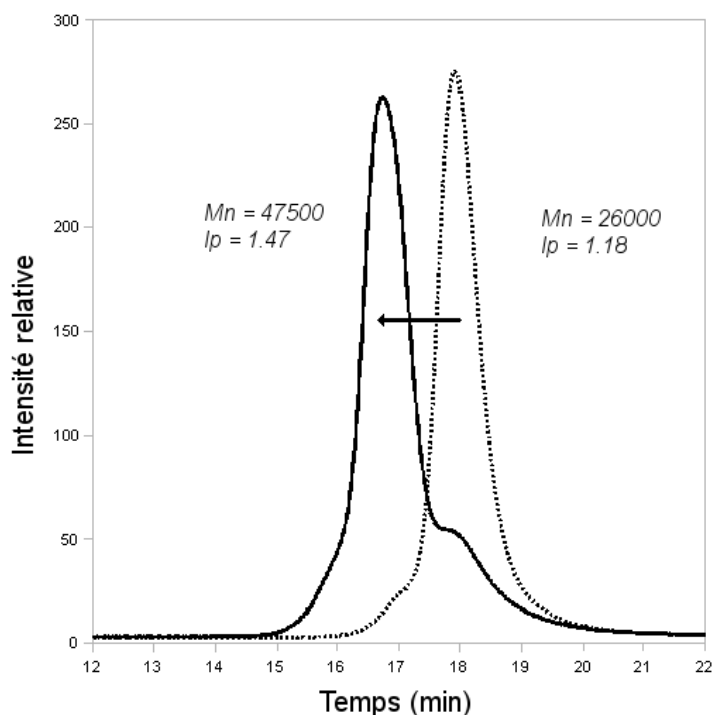


Figure 3: Courbes CES de la polymérisation en double-ajout effectuée selon la voie A

Le haut degré de *trans*-stéréospécificité des voies A et B, associé aux valeurs molaires très bien contrôlées permettent de penser que l'espèce active impliquée dans la polymérisation est probablement la même dans les deux cas. L'espèce ionique pourrait se dissocier en solution en présence de BEM (schéma 5), entraînant la formation d'une espèce de type bimétallique Nd/Mg ne comprenant plus que deux groupes BH_4 par néodyme (voir RMN ^1H , figure 4). L'un des BH_4 est directement sur le néodyme, l'autre serait pontant entre le magnésium dans le cas d'une espèce active de type hétérobimétallique Nd/Mg².

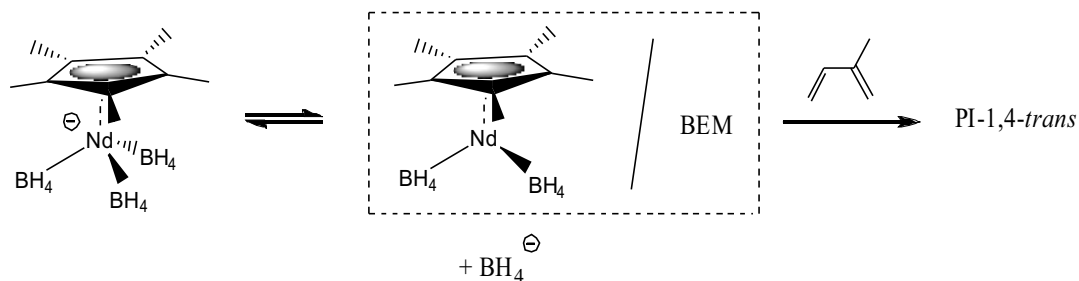


Schéma 5: Formation possible d'une espèce active ne comportant que 2 BH_4 par néodyme

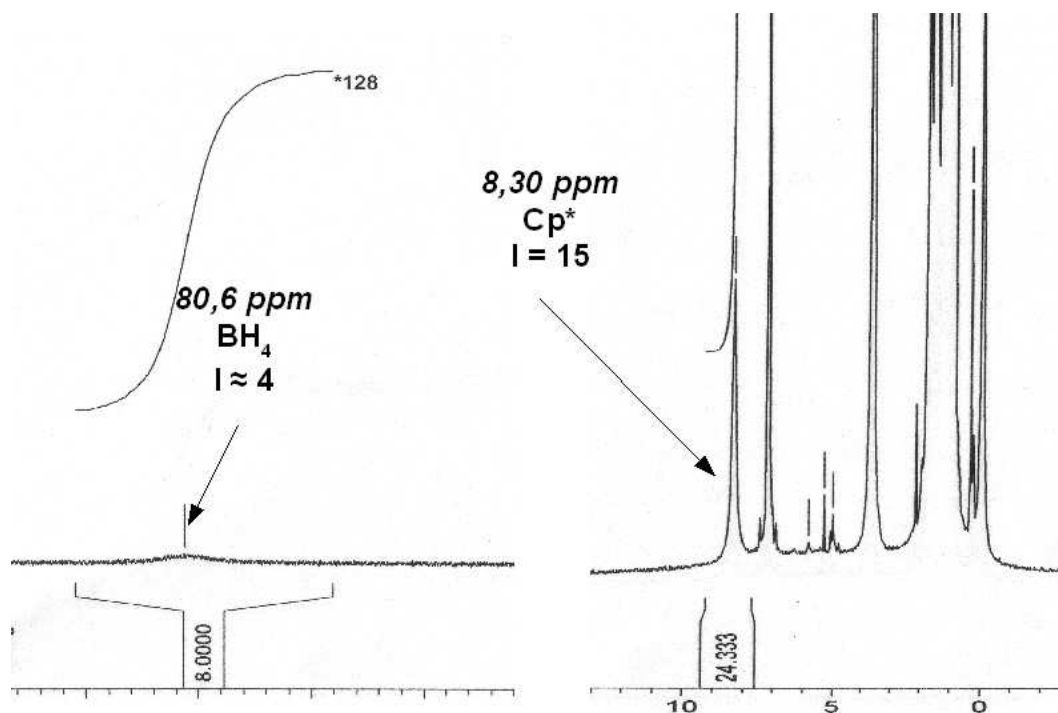


Figure 4: Spectre de RMN ^1H dans C_6D_6 . L'ajout d'un équivalent de BEM sur $[\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_3]$ $[\text{Mg}(\text{THF})_6]$ donne un complexe possédant un BH_4 vrai (c'est-à-dire directement coordonné au néodyme) pour un Cp^* .

Le comportement identique des deux systèmes (A) et (B) en polymérisation de l'isoprène montre que la nouvelle voie d'accès aux héli-métalloènes ouverte par la route B/A est valable. Mieux, les résultats de l'expérience 4 du tableau 1 démontrent qu'il est même possible de tester le complexe sans l'isoler. En effet, dans cette expérience, on introduit (1), le ligand Cp^*H , puis 1,5 équivalent de magnésien (0,5 pour la synthèse de l'héli-métalloène, 1,0 pour l'alkylation pour la polymérisation) et enfin l'isoprène. D'après les résultats obtenus, il est clair que (i) : le complexe demi-sandwich est bien synthétisé *in situ* (la *trans*-stéréosélectivité et l'indice de polymolécularité en sont les meilleurs marqueurs) et (ii) : ce complexe réagit avec le BEM supplémentaire pour donner l'espèce active de la polymérisation de l'isoprène.

Ainsi, la « borohydride / alkyle route », si elle peut être généralisée, ouvre la possibilité de faire varier les ligands portés par le métal sans être obligé d'isoler les complexes. Cette technique de criblage (« screening ») permet d'envisager l'étude de l'impact d'un ligand Cp^R sur le processus catalytique.

2.4. Extension de la « B/A route » à d'autres héli-métalloènes

Le tableau 2 rapporte les résultats du changement de métal (La ou Sm) dans le système héli-métalloène, en série Cp*. Les expériences 2 et 5 sont effectuées suivant la voie (C), c'est-à-dire sans isoler le complexe (schéma 4 P177). Pour les polymérisations 3 et 6 le complexe est d'abord synthétisé et isolé, avant d'être utilisé en polymérisation, suivant la voie notée précédemment (B).

Tableau 2: Influence de la nature du métal en série Cp*

N ^o ^a	Pré-catalyseur	Rendement (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c (x10 ⁻³ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d (x10 ⁻³ g/mol)
1	La(BH ₄) ₃ (THF) ₃	36 % / 24 h	93,5	9,5	1,69	13,0
2 ^e	[Cp*La(BH ₄) ₃]Mg(THF) ₆	58 % / 2 h	96,7	12,7	1,63	19,6
3	Cp*La(BH ₄) ₂ (THF) ₂	60 % / 2 h	97,6	21,6	1,39	20,0
4	Sm(BH ₄) ₃ (THF) ₃	0 % / 24 h	-	-	-	-
5 ^e	[Cp*Sm(BH ₄) ₃]Mg(THF) ₆	56 % / 24 h	85,8	10,8	1,71	19,8
6	Cp*Sm(BH ₄) ₂ (THF) ₂	95 % / 24 h	97,3	30,2	1,80	32,4

a) Conditions expérimentales : V(isoprène) = 1 mL, V(toluène) = 1 mL, [isoprène]/[Ln] = 1000, [BEM]/[Ln] = 1, T = 50 °C

b) Déterminé par RMN ¹H et ¹³C

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) Mn_{calc} = m(PI) / (2 x n(Nd)).

e) Complexe formé in situ (voie C)

L'ordre d'activité est le suivant : Nd > La > Sm. Les métaux les plus volumineux sont donc les plus actifs. Le complexe de samarium présente une faible conversion en 2 h (26 %). Si l'on peut noter une bonne concordance des résultats entre les deux méthodes en lanthane, il n'en est pas de même en samarium. Une différence importante s'observe essentiellement au niveau de la *trans*-stéréospécificité qui passe de 85,8 % pour le complexe « *in situ* » à 97,3 % lorsque le complexe est isolé. Une raison à cela pourrait être une imprécision sur la stoechiométrie du ligand. En effet, si celui-ci est en excès, il est théoriquement possible de synthétiser *in situ* le samarocène correspondant Cp*₂Sm(BH₄)(THF), qui serait moins performant, comme c'est le cas en néodyme²¹.

Il ressort clairement de la comparaison entre les systèmes trisborohydrures et les systèmes héli-métalloènes que le ligand a une grande influence. Pour le lanthane (exp 1-3), l'activité du système et sa stéréorégularité sont fortement modifiées par l'ajout du Cp*. Pour le samarium (exp 4-6), le système trisborohydrure / BEM n'est pas actif, tandis le système basé

[21] M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel, A. Morteux, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p86.

sur l'hémi-métallocène l'est.

La nature du ligand Cp^R peut être modifiée de la même façon, ce qui a été fait avec les ligands $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ph}_3$ (HCp^{Ph_3}) et C_5H_5 (HCp). La synthèse et la caractérisation des complexes ont été réalisées dans notre laboratoire, toujours suivant la « B/A route ». Comme pour le Cp^* , une structure de type bimétallique trinucéaire est obtenue (figures 5 et 6).

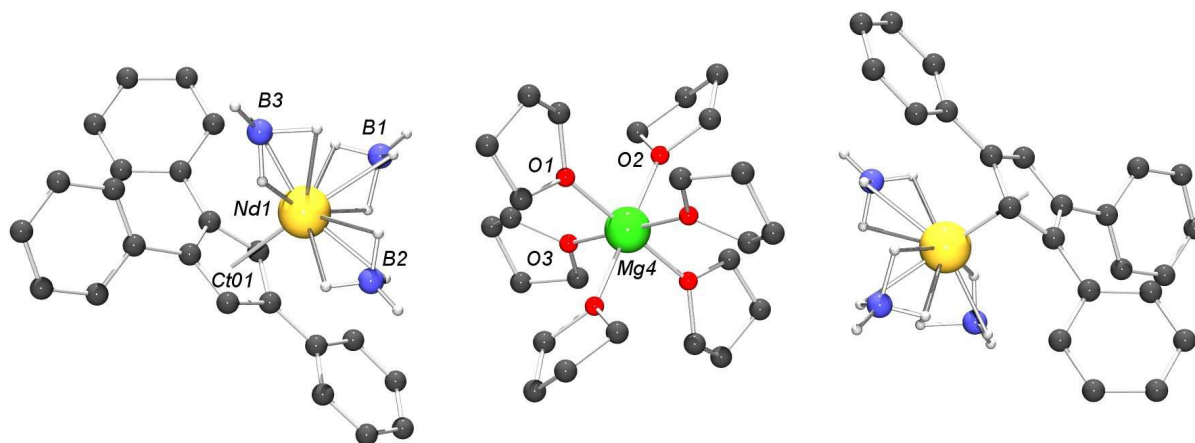


Figure 5: Structure moléculaire du $[(\text{C}_5\text{H}_2\text{Ph}_3)\text{Nd}(\text{BH}_4)_3]_2[\text{Mg}(\text{THF})_6]$. Les hydrogènes n'appartenant pas à un groupe BH_4 ont été exclus pour plus de clarté. Triclinique $P-1$, $a = 10,051 \text{ \AA}$, $b = 10,839 \text{ \AA}$, $c = 17,695 \text{ \AA}$, $\alpha = 74,629^\circ$, $\beta = 84,793^\circ$, $\gamma = 74,315^\circ$, $V = 1789,19 \text{ \AA}^3$. Distances interatomiques : $\text{Nd1-B1} = 2,602 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-B2} = 2,628 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-B3} = 2,616 \text{ \AA}$, $\text{Mg4-O1} = 2,105 \text{ \AA}$, $\text{Mg4-O2} = 2,114 \text{ \AA}$, $\text{Mg4-O3} = 2,072 \text{ \AA}$, $\text{Ct-Nd1} = 2,474 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-Mg4} = 7,330 \text{ \AA}$.

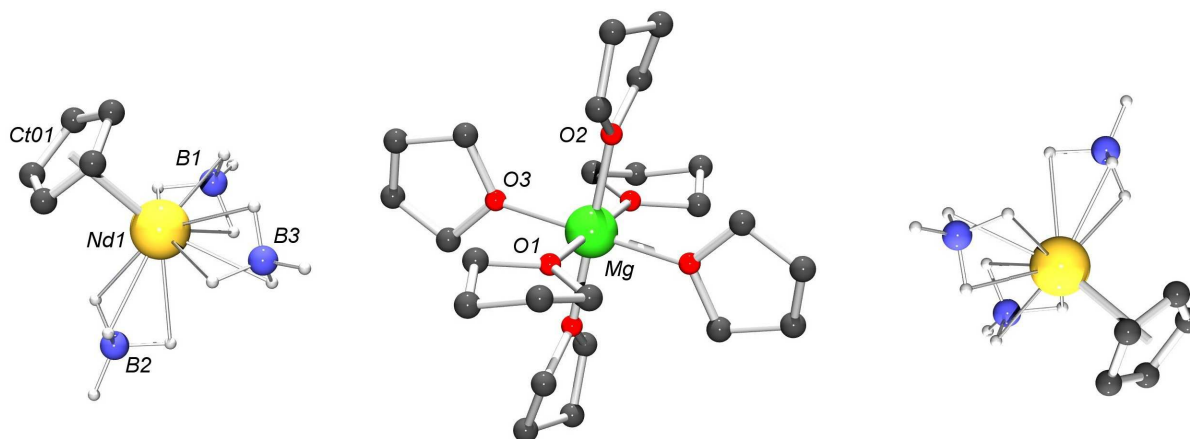


Figure 6: Structure moléculaire du $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Nd}(\text{BH}_4)_3]_2[\text{Mg}(\text{THF})_6]$. Les hydrogènes n'appartenant pas à un groupe BH_4 ont été exclus pour plus de clarté. Triclinique $P-1$, $a = 10,016 \text{ \AA}$, $b = 10,178 \text{ \AA}$, $c = 12,859 \text{ \AA}$, $\alpha = 110,335^\circ$, $\beta = 94,702^\circ$, $\gamma = 96,491^\circ$, $V = 1210,92 \text{ \AA}^3$. Distances interatomiques : $\text{Nd1-B1} = 2,630 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-B2} = 2,606 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-B3} = 2,608 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O1} = 2,118 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O2} = 2,115 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O3} = 2,104 \text{ \AA}$, $\text{Ct-Nd1} = 2,447 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-Mg} = 8,521 \text{ \AA}$.

Ces structures sont constituées de deux anions néodymates porteurs de 3 BH_4^- , tandis que le Mg^{2+} porte 6 molécules de THF coordonnées. Les distances Nd-Mg (7,330 Å et 8,521 Å) viennent confirmer le caractère ionique de ces complexes. La distance Ct-Nd est légèrement plus longue dans le cas du complexe avec le ligand Cp^{Ph_3} (2,474 Å) que dans le cas du complexe avec le ligand C_5H_5 (2,447 Å). Cet allongement est attribuable à l'encombrement stérique bien plus important créé par les groupes phényles du Cp^{Ph_3} par rapport au C_5H_5 . Enfin dans les deux cas, les trois groupes BH_4 sont coordonnés de manière η^3 sur le néodyme, avec des distances Nd-B qui restent dans une gamme peu étendue [2,602-2,630] qui correspond parfaitement à ce qu'on peut attendre pour ce type de coordination^{22,23,24}.

Ces complexes obtenus ont été utilisés en polymérisation de l'isoprène, et les résultats ont été comparés à ce qui pouvait être fait par la voie « tout *in situ* ». Le tableau 3 reprend les principaux résultats.

Tableau 3: Variation des substituants du ligand Cp^{R}

N ^{oa}	Système catalytique	Rendement (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	Cp^{Ph_3} – isolé	59 % / 2 h	96,2	17,8	1,32	18,7
2	Cp^{Ph_3} – <i>in situ</i>	57 % / 2 h	96,7	15,6	1,41	18,7
3	CpH – isolé	53 % / 4 h	96,3	14,6	1,69	17,9
4	CpH – <i>in situ</i>	60 % / 24 h	91,4	12,7	1,90	20,1

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{BEM}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50^\circ\text{C}$

b) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$.

Le remplacement du ligand Cp^* par le ligand Cp^{Ph_3} (exp 1 et 2) ne permet pas de conserver les propriétés du système précédent : si l'activité ne baisse que modérément, la distribution des masses s'élargit notablement (Ip passant de 1,2 à 1,4). De même la *trans*-stéréorégularité du polyisoprène obtenu passe de plus de 98 % à 96 %, ce qui représente un doublement de la quantité de défauts dans les chaînes de polymère. La baisse des propriétés catalytiques du système est encore plus marquée dans le cas du ligand Cp (exp 3 et 4). L'activité est nettement

[22] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p2193.

[23] H. Schumann, *Acta. Crystallogr.*, **2000**, C56, p48.

[24] D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p2333.

moins élevée, la valeur de l'Ip augmente encore et la *trans*-stéréospécificité tombe même à 91,4 % dans le cas de la polymérisation faite avec le système obtenu *in situ*. Les résultats avec ce système catalytique sont à prendre avec précaution puisque le C₅H₆ utilisé est issu du crackage du dimère, et qu'il peut donc dimériser à nouveau avant d'entrer en jeu dans la réaction. Après quelques heures à température ambiante, le nombre de signaux visibles en RMN ¹H augmente, signe que le CpH évolue.

2.5. Conclusion

Deux grandes tendances se dégagent : la *trans*-stéréospécificité du système serait liée à l'encombrement autour du centre métallique (ligands Cp* et Cp^{Ph3}), tandis que l'activité serait plutôt due à la richesse électronique induite sur le métal (le Cp* étant largement donneur²⁵, alors que les Cp^{Ph3} et Cp le sont moins). Ces tendances pourraient être confirmées par l'utilisation de ligands peu donneurs mais encombrés (le ligand phospholyle PC₄Me₅ par exemple²⁶, voir schéma 6).

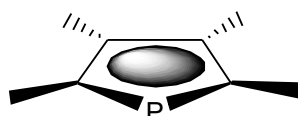


Schéma 6: Ligand phospholyle PC₄Me₅

Ces travaux avec les héli-métalloènes ont montré qu'il était tout à fait possible de les obtenir par la voie appelée « borohydrure / alkyle », permettant d'obtenir des complexes se présentant sous la forme nouvelle de bimétalliques trinuécléaires ioniques. Cette voie de synthèse permet de plus de tester des systèmes catalytiques sans les isoler, le complexe étant obtenu dans le milieu de polymérisation et directement mis en jeu dans la réaction de polymérisation. De manière générale, les résultats obtenus par les trois voies possibles (métathèse ionique avec isolement, « B/A route » avec isolement, et « B/A route » *in situ*, respectivement notées (A), (B) et (C) précédemment) concordent en termes de sélectivité et d'activité. La « borohydrure / alkyle » route représente donc un bon outil d'évaluation de l'impact d'un ligand sur les propriétés catalytiques du système.

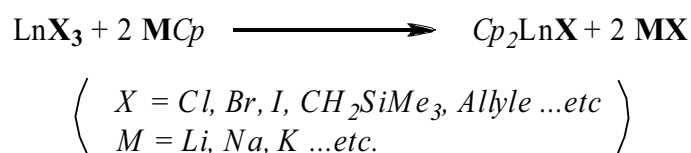
[25] J.-F. Le Maréchal, E. Bulot, D. Baudry, M. Ephritikhine, D. Hauchard, R. Godard, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, C17-C18.

[26] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2000**, 19, p5654.

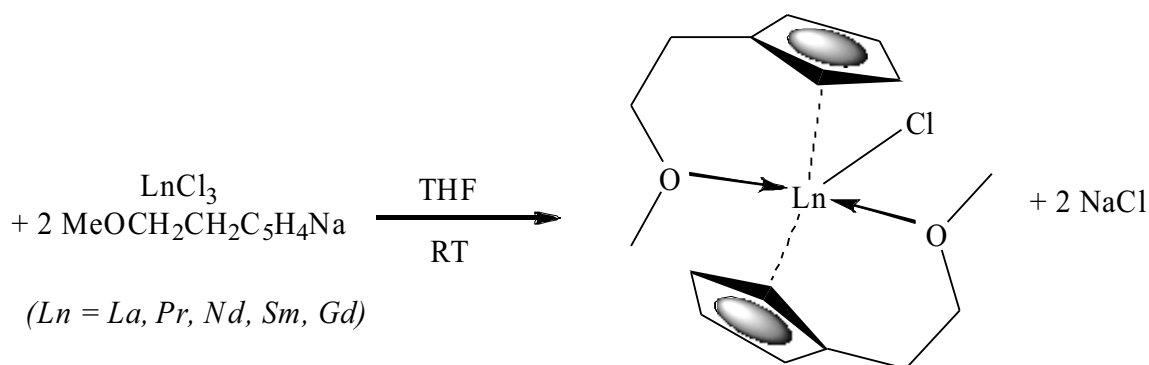
3. Borohydrures de métallocènes

3.1. Introduction

Comme indiqué dans la partie bibliographique, la principale voie d'accès aux lanthanidocènes est celle de la métathèse ionique (équation 6). Si cette voie fonctionne correctement dans le cas de ligands cyclopentadiényles volumineux ou possédant un bras pendant²⁷ (exemple équation 7) le phénomène de disproportionnement vient prendre le pas dans le cas de ligands cyclopentadiényles peu ou pas substitués.



Equation 6: Schéma général de la métathèse ionique, dans le cas des métallocènes



Equation 7: Exemple d'utilisation de la métathèse ionique - voir référence 27

Dans le cas particulier des borohydrures de lanthanidocènes, la plupart des synthèses furent d'abord réalisées historiquement en deux étapes, au départ des trichlorures de lanthanides^{23,28} : le chlorure de métallocène obtenu lors d'une première étape est substitué par un groupement borohydrure (par ajout de LiBH₄ ou NaBH₄) dans la seconde étape. Le rendement général de la réaction s'en trouve ainsi diminué, et le risque est important de retrouver des impuretés chlorées dans le produit obtenu. Depuis plus récemment, semblent se généraliser des synthèses partant directement d'un trisborohydrure²⁴(voir schéma 7).

[27] D. Deng, X. Zheng, C. Qian, J. Sun, L. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, p95.

[28] M. Visseaux, D. Baudry-Barbier, A. Dormond, C. T. Qian, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 574, p213.

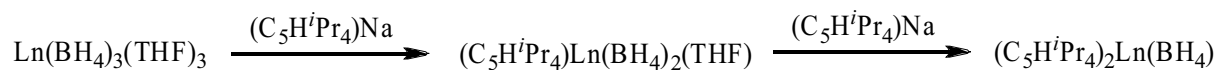


Schéma 7: Exemple de synthèse d'un métallocène directement à partir d'un borohydrure - voir référence 1

Un des objectifs de ce travail a été d'élargir l'éventail de complexes borohydrures de lanthanides disponibles, en valorisant les trisborohydrures comme précurseurs de départ. Des essais ont donc été effectués pour tenter d'étendre la « borohydrure alkyle route » aux métallocènes (voir équation 8).



Equation 8: Extension de la route B/A aux métallocènes

3.2. Premier essai de synthèse avec le ligand Cp*

Le ligand Cp* est l'un des ligands les plus utilisés en chimie organométallique^{1,29}. La synthèse du complexe Cp*₂Nd(BH₄)(THF) (3) a déjà été réalisée par métathèse ionique²⁶, ce qui permettra éventuellement une comparaison entre les deux voies de synthèse, y compris au niveau des résultats de polymérisation. Il nous a donc paru intéressant d'effectuer les premiers tests sur celui-ci.

La réaction entre le trisborohydrure de néodyme, 2 équivalents de Cp*H et 1 équivalent de BEM dans le toluène est quasi-instantanée. Après passage de la solution au THF, et différentes étapes de concentrations et d'ajout de pentane, une première fraction de cristaux bleus foncés est obtenue. La RMN, bien que paramagnétique, montre sans ambiguïté que le produit est Cp*Nd(BH₄)₂(THF)₂ ((2), rendement 17 %). Le signal le plus caractéristique en RMN ¹H est celui du groupe méthyle du Cp* à 8,4 ppm (voir figure 8).

[29] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, p865.

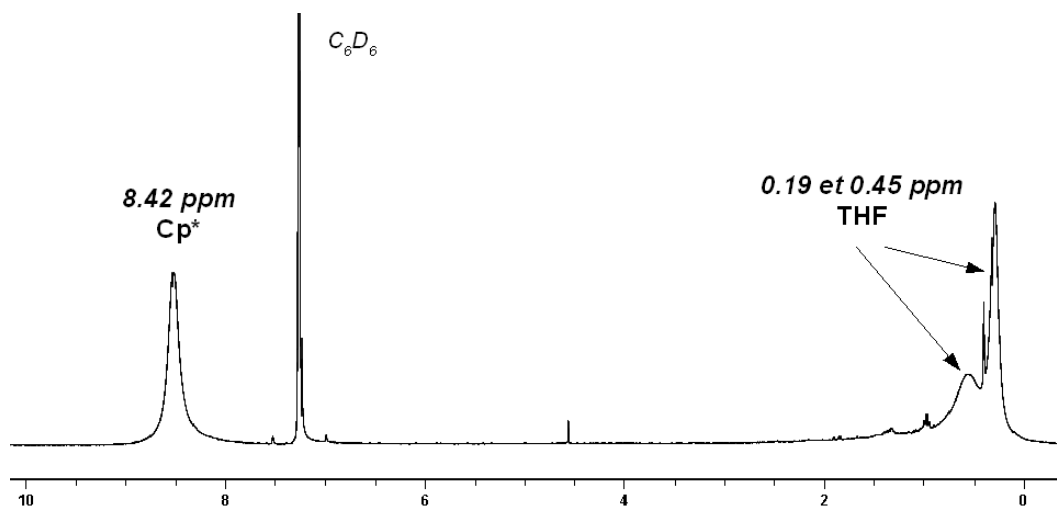


Figure 8: RMN ^1H dans C_6D_6 du $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ obtenu.

La seconde fraction de cristallisation est un mélange de (2) et de (3). Finalement, après un dernier ajout de pentane, on obtient un solide se présentant sous la forme d'une poudre de couleur bleu clair. La RMN ^1H (figure 9) montre qu'il s'agit de (3) déjà obtenu par métathèse ionique²¹ (Cp^* à 10,2 ppm, et BH_4 autour de 35 ppm). Le rendement est faible (24 %), mais il reste une huile bleue pour laquelle tous les essais de cristallisation ultérieurs ont échoué.

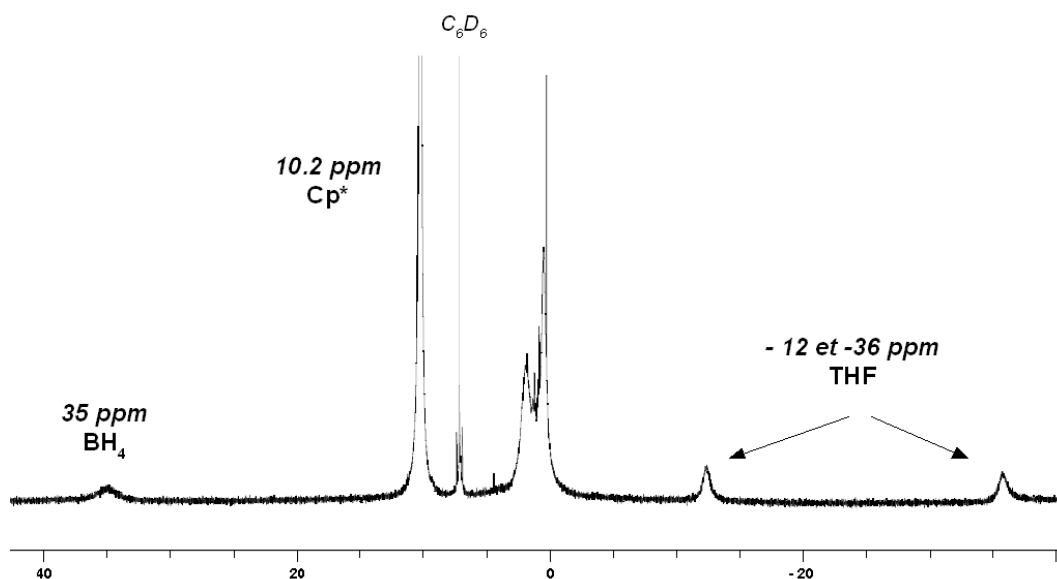


Figure 9: RMN ^1H dans C_6D_6 du $\text{Cp}^*_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (3) obtenu.

Ce premier essai n'est pas très convainquant tant le rendement est faible (24 %) par rapport à celui de la synthèse par métathèse ionique (79 %). Ceci est certainement à imputer aux problèmes de cristallisations plus qu'au rendement même de la réaction.

3.3. Synthèse du métallocène à partir du cyclopentadiène (C₅H₆)

On effectue la synthèse précédente avec cette fois-ci le cyclopentadiène (HCp). On fait réagir Nd(BH₄)₃(THF)₃ avec 2 équivalents de CpH et 1 équivalent de BEM dans le toluène. Après évaporation à sec et ajout de THF, on concentre la solution. Des cristaux bleus sont obtenus. Leur structure a pu être déterminée par rayons X : [(C₅H₅)₂Nd(BH₄)₂]₂Mg(THF)₄ ((4), figure 10). La solution restante est évaporée à sec, rincée au pentane, et séchée sous vide dynamique à température ambiante. On obtient une poudre bleue clair, avec un rendement de 90 %.

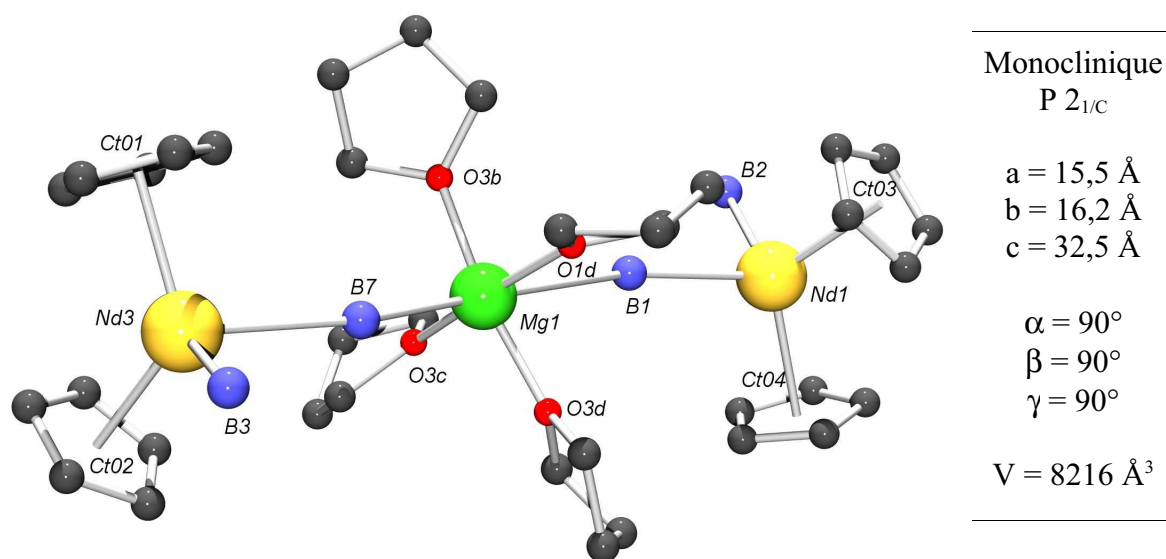


Figure 10: Structure moléculaire du [(C₅H₅)₂Nd(BH₄)₂]₂Mg(THF)₄ (4) – Les hydrogènes n'ont pas pu être localisés et ont été omis pour raison de clarté. Distances interatomiques : Nd1-Ct03 = 2,460 Å, Nd1-Ct04 = 2,464 Å, Nd3-Ct01 = 2,498 Å, Nd3-Ct02 = 2,470 Å, Nd1-B1 = 2,904 Å, Nd1-B2 = 2,657 Å, Nd3-B3 = 2,652 Å, Nd3-B7 = 2,741 Å, Mg1-B1 = 2,657 Å, Mg1-B7 = 3,250 Å, Mg1-Nd1 = 5,518 Å, Mg1-Nd3 = 5,917 Å, Mg-O3b = 2,068 Å, Mg-O3c = 2,060 Å, Mg-O3d = 2,058 Å, Mg-O1d = 2,070 Å, Ct01-Nd3-Ct02 = 120,74 °, Ct03-Nd1-Ct04 = 123,88 °.

La structure obtenue pour ce complexe est inattendue. Il s'agit d'un bimétallique trinucéaire. Deux atomes de néodyme sont porteurs chacun de deux ligands Cp, et d'un ligand BH₄ terminal. Ces deux atomes sont reliés entre eux par une troisième structure comprenant un atome de magnésium porteur de 4 molécules de THF. Un groupe BH₄ assure de chaque côté la liaison entre le néodyme et le magnésium. Contrairement aux édifices ioniques précédents, où le Mg(THF)₆ était chargé deux fois positivement tandis que chaque partie néodyme était chargée négativement, ici les liaisons Nd-(μ-BH₄) et Mg-(μ-BH₄) sont covalentes, et il n'y a pas de charge sur le néodyme ou le magnésium.

La maille contient 2 motifs comme celui décrit à la figure 10, les deux parties « néodyme » de part et d'autre du magnésium n'étant pas symétriques. Si les distances entre le Nd et le BH₄ terminal sont identiques (2,642 Å) et correspondent parfaitement aux valeurs attendues pour un BH₄ coordonné en η^3 sur un néodyme (2,5-2,7 Å)^{22,23,24}, les distances entre le Nd et le BH₄ pontant varient de manière importante : 2,747 Å et 2,936 Å. La valeur moyenne de 2,84 Å correspond à ce qui a été trouvé pour des BH₄ en η^2 dans [(COT)Nd(BH₄)(THF)]₂ (2,875 et 2,941 Å)³⁰, et dans [(C₅H₃′Bu₂)₂Ce(BH₄)]₂ (2,93 Å)³¹.

De même, la liaison entre l'atome de magnésium et le BH₄ pontant varie entre 2,635 Å d'un côté et 3,291 Å de l'autre, entraînant de fait une variation de la distance totale entre le Nd et le Mg : 5,529 Å et 5,963 Å respectivement. Cette distance est bien inférieure à celle observée pour les héli-métallocène synthétisés précédemment (7,32, 7,33 et 7,37 Å pour les complexes Cp^RNd(BH₄)₃)₂Mg(THF)₆ avec Cp^R étant respectivement le Cp*, le CpPh₃, et le Cp), soulignant ainsi le caractère covalent des liaisons Nd-(BH₄) et (BH₄)-Mg effectuant le pont entre le néodyme et le magnésium. Ce dernier adopte une géométrie hexagonale, les 4 THF prenant des positions équatoriales, tandis que les BH₄ pontant vers les Nd occupent les positions axiales, avec un angle Nd-Mg-Nd très proche de 180 ° (176,86 ° exactement). La coordination de toutes les molécules de THF sur le magnésium démontre la plus grande affinité du magnésium par rapport au néodyme pour les ligands oxygénés.

L'angle entre les deux ligands Cp est à peu près constant, avec une moyenne de 121,4 degrés. Les distances Cp (centroïde)-Nd sont d'environ 2,473 Å, une valeur comparable au 2,48 Å du (C₅Me₅)₂Nd(BH₄)(THF)¹⁵, au 2,54 Å du (MeOCH₂CH₂C₅H₄)₂Nd(BH₄)¹⁴, ou même encore au 2,45 Å du (C₅H′Pr₄)Nd(COT) (COT = Cyclooctatétrène)³².

Il s'agit de la première structure de ce type (bimétallique trinuéculaire, pontant de manière covalente avec le magnésium).

[30] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **1998**, 17, p786.

[31] E. B. Lobkovsky, Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, M. Y. Antipin, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 406, p343.

[32] M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, P. Richard, F. Weber, *New. J. Chem.*, **2000**, 24, p939.

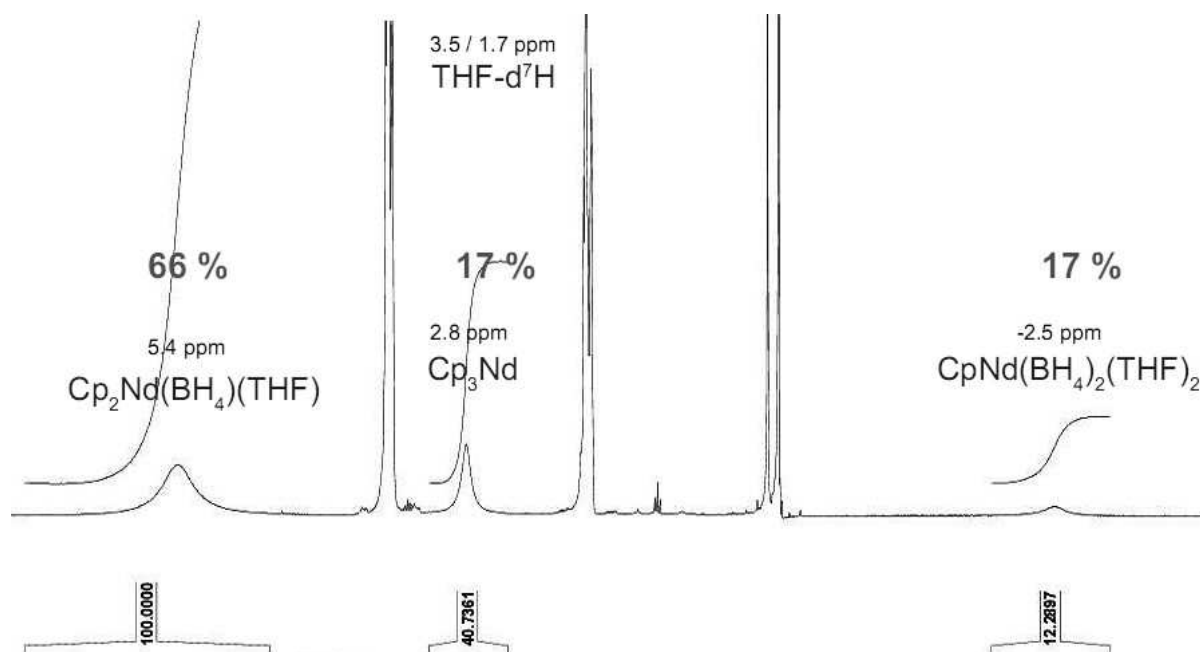


Figure 11: RMN ^1H / THF- d_8 du complexe $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)]_2\text{Mg}(\text{THF})_4$

Les signaux observés en RMN ^1H dans le THF- d_8 sont ceux des différents Cp, les BH_4 étant très larges et peu intenses (figure 11). Cette analyse met en évidence le phénomène de disproportionation : un échange de ligand entre deux molécules de métallocènes donne le complexe porteur de trois cycles Cp, ainsi que l'hémi-métallocène (voir équation 9).



Equation 9: Phénomène de disproportionation pour un borohydrure de néodymocène simplifié (c'est-à-dire sans bimétallique avec le magnésium)

D'après les intégrations relatives des méthyles des différents Cp, on peut voir que le produit n'est présent qu'à 66 % (en mole), le restant s'étant décomposé en tris- et mono-Cp. Ce réarrangement semble se faire lors de la synthèse du composé, puisque le tube RMN a pu être chauffé pendant plusieurs jours à 50 °C, dans le THF- d_8 , ou même dans le C_6D_6 (après évaporation du solvant précédent) sans que les quantités relatives des différents complexes ne changent. Une fois formé, le complexe est donc stable contrairement à ce que la littérature indique pour le chlorure de néodymocène^{27,33}. Le réarrangement ne se produirait donc qu'au moment de la synthèse. La stabilité du complexe, une fois synthétisé, pourrait venir du deuxième BH_4 pontant avec le magnésium.

[33] J. Gräper, R. D. Fischer, G. Paolucci, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 471, p87.

L'étude RMN a été poursuivie par des ajouts successifs de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ dans le tube. On observe d'abord la diminution, puis la disparition du signal du Cp_3Nd au profit du signal de l'hémi-métallocène, et ensuite la diminution et la disparition du signal de (4) également au profit du $\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$. Cela démontre l'existence d'équilibres entre les différents complexes (porteurs de 0, 1, 2 ou 3 Cp), le complexe hémi-néodymocène semblant être un « puit de potentiel ».

Enfin le produit a été caractérisé par analyse élémentaire. Les résultats sont corrects pour une quantité de 3 THF, alors que l'analyse par rayons X indique 4 molécules de THF par structure. La perte de molécules de THF peut provenir d'une clusterisation, connue dans la série hémi-métallocène⁷. La désolvatation a également été décrite par Evans *et al*³⁴.

En conclusion, si la synthèse a permis d'isoler un métallocène, celui-ci est obtenu sous la forme d'un bimétallique trinucéaire comprenant de manière originale un BH_4 pontant entre le néodyme et le magnésium. Le rendement réel (en tenant compte du réarrangement) est de 60 %, ce qui reste tout à fait acceptable.

3.4. Utilisation d'un ligand de type « ansa »

On a pu vérifier qu'à l'échelle de la RMN, ce type de synthèse peut également être réalisée avec un ligand de type « ansa » (voir schéma 8) : $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CMe}_2)_2$ pour la forme protonée, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2$ pour la forme déprotonée.

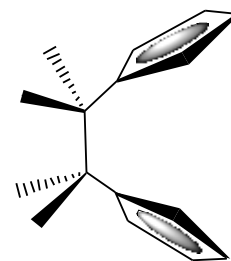


Schéma 8: Ligand ansa utilisé

Le spectre de RMN ^1H du ligand seul dans le C_6D_6 (figure 12) permet d'avoir une référence, qui permettra, une fois la réaction effectuée, de confirmer que le ligand est bien présent dans la sphère de coordination du néodyme. Ceci se verra de deux manières différentes : tout d'abord par la modification du déplacement chimique, ensuite par l'élargissement de la largeur des signaux due au paramagnétisme du métal (Nd)³⁵.

[34] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics*, **1986**, 5, p1285.

[35] G. N. Lamar, W. de W. Horrocks, R. H. Jr. Holm, « *NMR of paramagnetic molecules* », **1973**, Academic Press : New York.

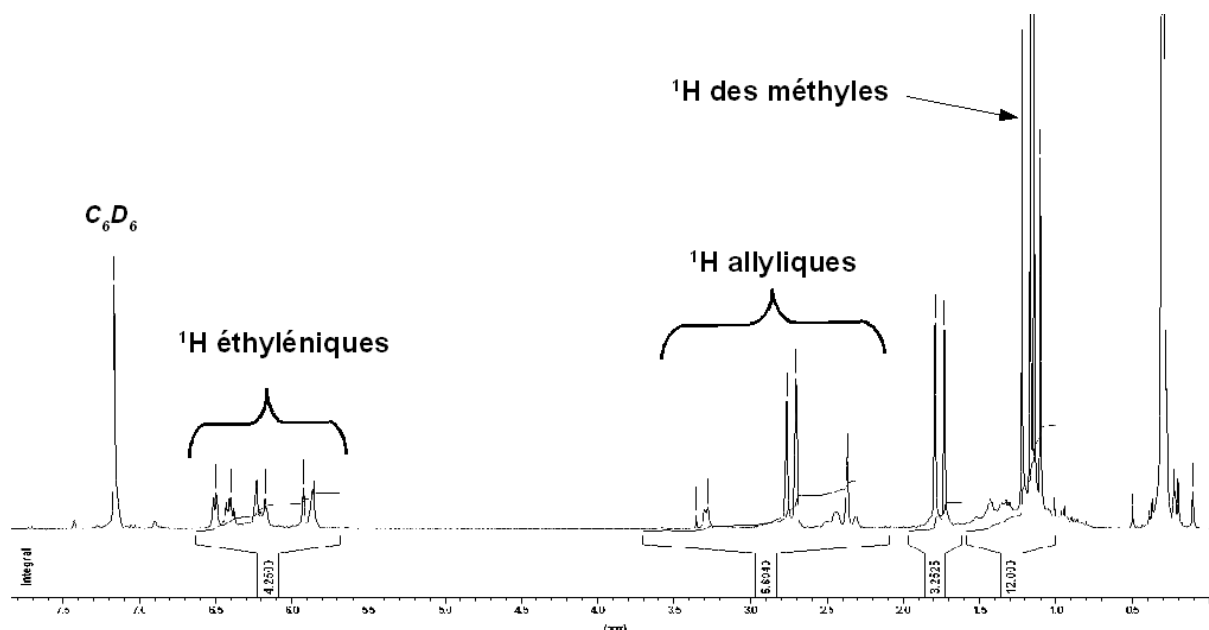


Figure 12: RMN ^1H dans le C_6D_6 du ligand CpAnsa-H_2

La RMN ^1H du ligand seul présente des signaux à 1,2 ppm (Me). On trouve entre 2 et 3 ppm les signaux allyliques des Cp, et entre 5,8 et 6,5 ppm les signaux éthyléniques des Cp. Le grand nombre de signaux vient du fait que le ligand protoné peut se présenter sous plusieurs formes qui diffèrent les unes des autres de par la position des doubles liaisons dans les cycles aromatiques (schéma 9).

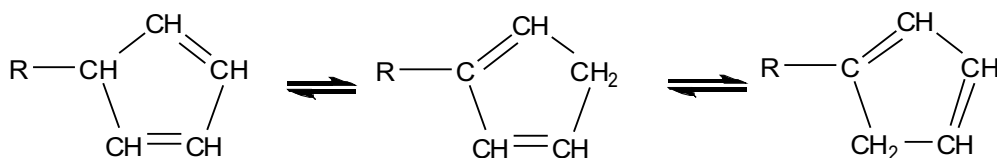


Schéma 9: Formes différentes du cycle aromatique du ligand « ansa »

La RMN ^1H (figure 13) montre de manière claire, qu'après l'ajout d'un équivalent de (1) et d'un équivalent de BEM, on forme un produit de type $((\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2)\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})$. En effet, on observe deux signaux à 30 et – 20 ppm, attribuables aux protons des ligands Cp (les deux Cp ne sont pas magnétiquement équivalents), le signal du BH_4 déplacé de 97 ppm à 35 ppm, et le signal des méthyles du pont CMe_2 , déplacés de 1,2 à – 1,1 ppm. Les THF restent légèrement paramagnétiques, à 0,8 et 1,5 ppm. Une partie des signaux restants peuvent être attribués à l'heptane, solvant du BEM.

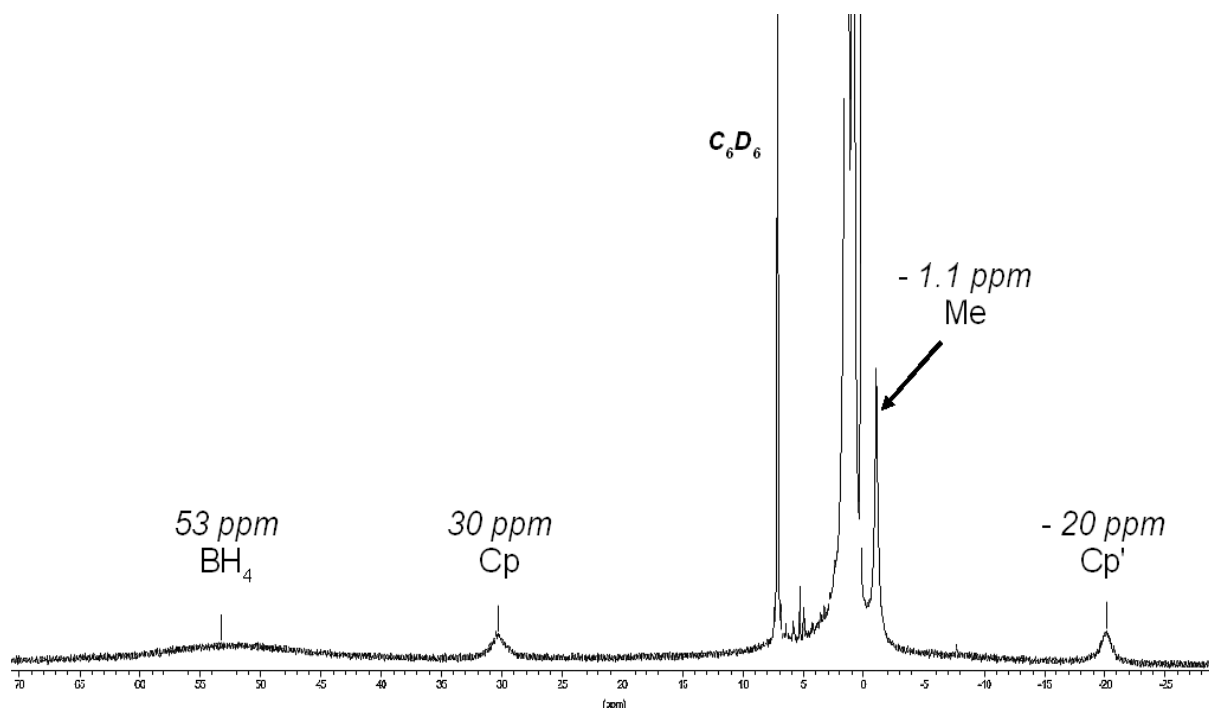


Figure 13: RMN ^1H dans le C_6D_6 du mélange : $\text{NdB}_3 + \text{CpAnsaH}_2 + 1 \text{ BEM}$

On remarquera au passage que l'on bénéficie de deux avantages liés aux borohydrures de néodyme : (i) la coordination au néodyme est claire (vu la largeur de raie des signaux et les déplacements chimiques paramagnétiques), ce qui pourrait ne pas l'être dans le cas de métaux diamagnétiques, et (ii) le BH_4 – contrairement au Cl – peut être suivi par la même analyse RMN ^1H et assurer le suivi de la réaction. Le signal du BH_4 peut être intégré, apportant des informations supplémentaires quant à la nature du produit.

Le test étant concluant, la synthèse a été entreprise à plus grande échelle. Dans le toluène, on ajoute un équivalent du ligand au trisborohydrure de néodyme. Après ajout d'un équivalent de BEM et réaction, on évapore à sec le toluène, pour ajouter du THF. La solution obtenue est dichroïque vert / orange. Après évaporation du THF et ajout de toluène, la solution est concentrée jusqu'à apparition de cristaux verts. L'analyse RX effectuée sur ces cristaux correspond à la formule $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ ((5), voir figure 14 et schéma 10). Par cristallisations successives, on obtient 70 % de rendement. Ce complexe a également été caractérisé par analyse élémentaire.

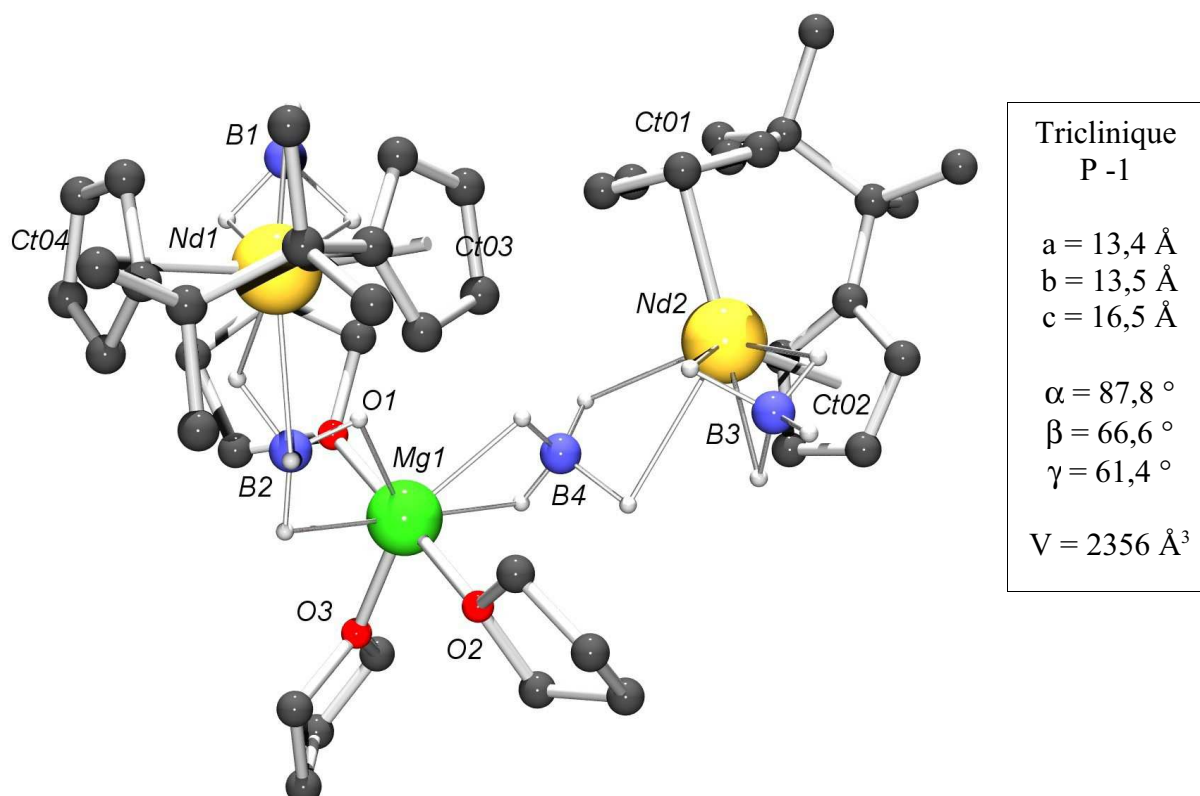


Figure 14: Structure moléculaire du $[\text{CpAnsa-Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ (5). Les ^1H non BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : $\text{Nd1-B1} = 2,629 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-B2} = 2,830 \text{ \AA}$, $\text{Nd2-B3} = 2,609 \text{ \AA}$, $\text{Nd2-B4} = 2,772 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-Ct03} = 2,453 \text{ \AA}$, $\text{Nd1-Ct04} = 2,446 \text{ \AA}$, $\text{Nd2-Ct01} = 2,454 \text{ \AA}$, $\text{Nd2-Ct02} = 2,449 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-B2} = 2,468 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-B4} = 2,516 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-O1} = 2,043 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-O2} = 2,050 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-O3} = 2,025 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-Nd1} = 5,066 \text{ \AA}$, $\text{Mg1-Nd2} = 4,888 \text{ \AA}$, $\text{Ct03-Nd1-Ct04} = 116,09^\circ$, $\text{Ct01-Nd2-Ct02} = 115,33^\circ$.

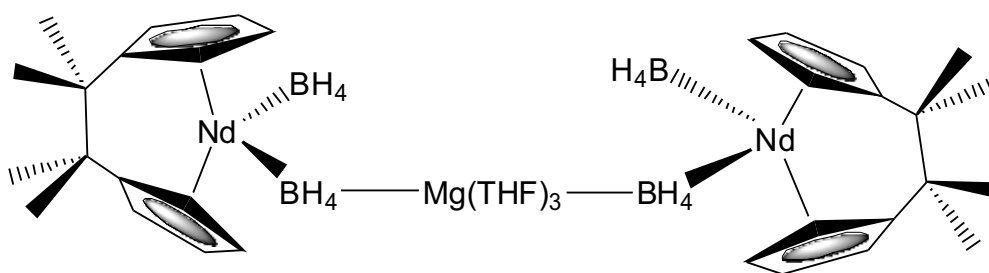


Schéma 10: Schéma de la structure de (5)

La structure obtenue ressemble fortement à celle de (4) obtenue précédemment avec le ligand Cp. Il s'agit à nouveau d'un bimétallique trinuécléaire, avec une fois encore un BH_4 pontant de manière covalente entre les atomes de néodyme et le magnésium. Ce dernier adopte une géométrie de bipyramide trigonale. Deux atomes d'oxygène occupent les sommets des pyramides, le troisième faisant partie de la base triangulaire avec les deux atomes de bore. L'angle B-Mg-B est de $127,4^\circ$, largement influencé par la taille des BH_4 proches du Mg.

L'angle final Nd-Mg-Nd ($88,25^\circ$) est assez étonnant, puisque plus petit que celui mesuré pour (4) : $176,86^\circ$. On aurait pu penser qu'il serait le plus large possible afin d'éloigner les néodymes porteurs de ligands volumineux. La distance Nd-Mg est de $4,98 \text{ \AA}$, soit une distance encore plus faible que pour le complexe précédent, appuyant une fois encore le caractère covalent du pont réalisé par le groupement BH_4 .

Cette fois, les ^1H ont pu être localisés, fournissant des informations supplémentaires : le BH_4 terminal est coordonné de manière η^3 sur le néodyme, 3 hydrogènes étant dirigés vers le lanthanide, tandis que le 4^{ème} hydrogène pointe en direction opposée. Cela confirme ce qui ne pouvait qu'être déduit de la distance Nd-B pour le complexe précédent. Dans le cas du complexe « ansa », on mesure une distance moyenne de $2,62 \text{ \AA}$, une valeur très proche des $2,64 \text{ \AA}$ mesurés pour le complexe (4). Ensuite, le BH_4 pontant est η^2 avec le Nd et avec le Mg, ce qui était beaucoup moins prévisible tant l'asymétrie était grande dans le complexe précédent. La distance Nd-($\mu\text{-BH}_4$) est beaucoup plus régulière : $2,83$ et $2,77 \text{ \AA}$, soit une moyenne de $2,80 \text{ \AA}$ (contre $2,84 \text{ \AA}$ pour la structure précédente), correspondant bien à une coordination η^2 par rapport au néodyme^{30,31}. La distance Mg-(BH_4)pontant est de $2,49 \text{ \AA}$.

La distance Nd-centroïde est de $2,45 \text{ \AA}$, soit une valeur assez proche de celle observée pour (4) ($2,47 \text{ \AA}$). La distance néodyme-cycle ne semble que peu influencée par le pont entre les deux Cp. En revanche, l'angle centroïde-Nd-centroïde est de $115,7^\circ$, soit une valeur nettement inférieure au $121,4^\circ$ observée dans le cas des deux Cp indépendants. Le pont permet donc une ouverture supplémentaire du « sandwich » pour laisser plus de place aux autres ligands. Enfin, on pourra également noter que les deux Cp ne sont pas strictement superposables, mais qu'il existe un angle de plus de 38° entre les deux cycles (mesurable au niveau des 4 carbones : $\text{C}(\text{Cp})\text{-C}(\text{Me}_2)\text{-C}(\text{Me}_2)\text{-C}(\text{Cp})$). Cela montre que les deux cycles n'ont pas une configuration bloquée, mais peuvent glisser l'un par rapport à l'autre, offrant là aussi plus de souplesse au niveau des ligands BH_4 .

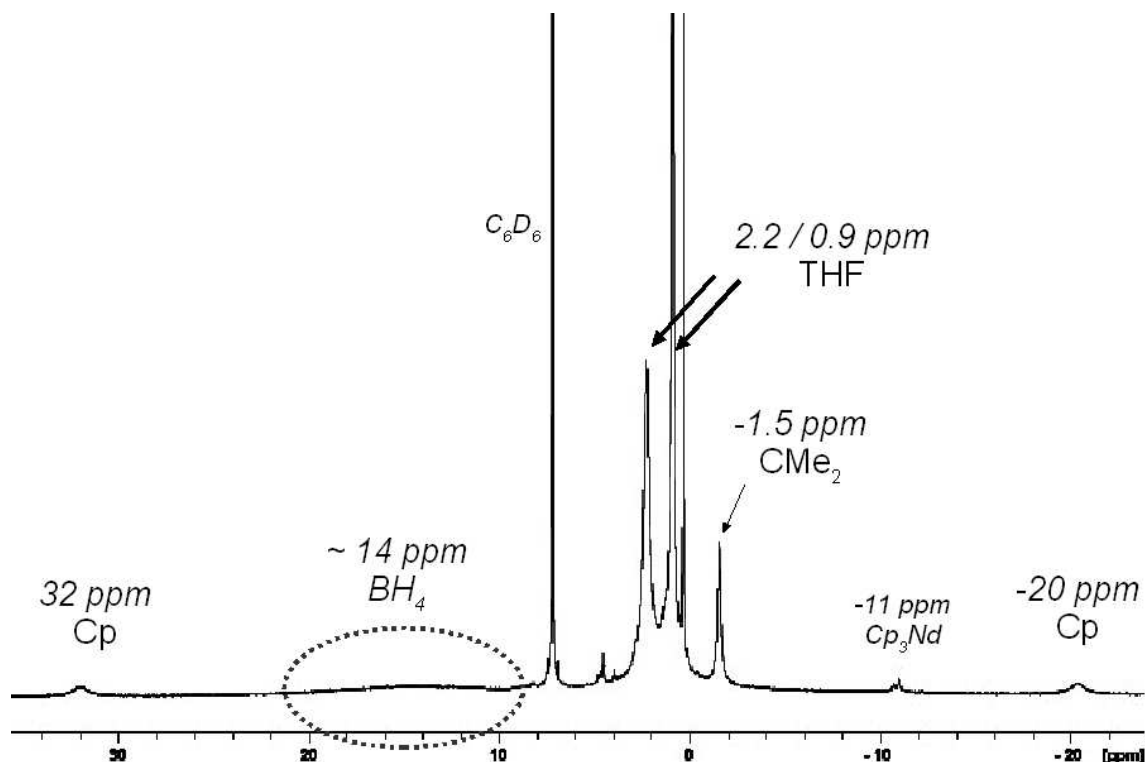


Figure 15: RMN ^1H / C_6D_6 de $[\text{CpAnsaNd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ (5)

La figure 15 montre le spectre de RMN ^1H (dans le C_6D_6) du complexe obtenu. Globalement, les signaux observés ici correspondent à ceux obtenus lors de l'essai de synthèse en tube RMN : les signaux Cp à 32 et -20 ppm, le pont CMe_2 à $-1,5$ ppm, et les signaux THF à 2,2 et 0,9 ppm. Seul le signal du groupe BH_4 est nettement déplacé, à 14 ppm au lieu de 53 ppm précédemment. Les autres modifications sont mineures et sont dues à la variation de la quantité de THF coordonné au néodyme. Il n'est pas possible d'intégrer les signaux du THF, ni du borohydrure. Le spectre de RMN permet également de détecter des traces d'un complexe porteur de 3 ligands Cp (schéma 11, signal à -11 ppm). Cette impureté peut provenir de la synthèse ou d'un réarrangement en solution.

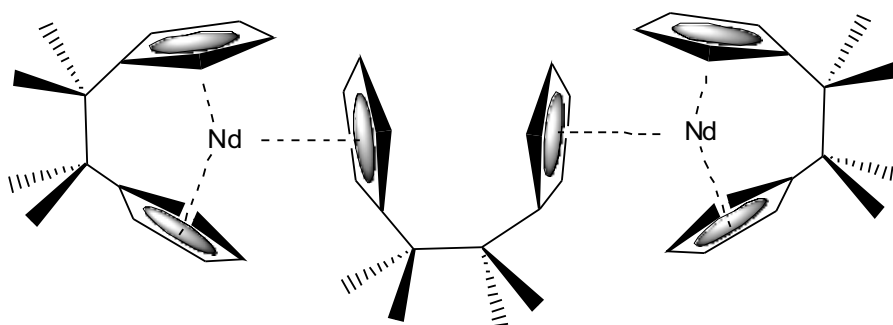


Schéma 11: Complexe tris-Cp pouvant être obtenu, même en série CpAnsa

Cette synthèse a été effectuée une deuxième fois, en modifiant quelque peu les conditions opératoires : directement dans le THF, et après concentration, du pentane est ajouté pour faire cristalliser le produit. Des cristaux verts très clairs, de grande taille et extrêmement sensibles à l'air sont obtenus. L'analyse par diffraction des rayons X donne la structure du produit : $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ (figure 16).

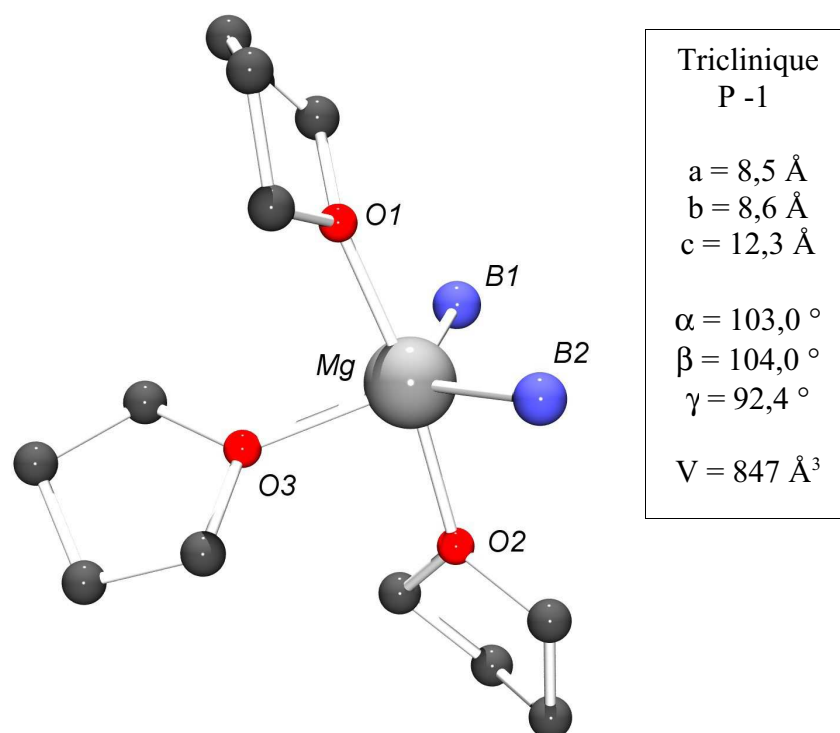


Figure 16: Structure moléculaire du $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$. Les hydrogènes portés par les B n'ont pas pu être observés. Les autres hydrogènes ont été observés, mais ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : $\text{Mg-B1} = 2,448 \text{ \AA}$, $\text{Mg-B2} = 2,475 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O1} = 2,086 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O2} = 2,101 \text{ \AA}$, $\text{Mg-O3} = 2,049 \text{ \AA}$.

Ce produit avait été décrit par H. Nöth³⁶. La maille triclinique que nous avons obtenue est une maille réduite. Il existe une symétrie supérieure et la maille réelle est monoclinique C 2/c.

L'environnement du magnésium dans ce composé inorganique est en forme de bipyramide à base triangulaire, les deux groupes BH_4 occupant des positions équatoriales de la base triangulaire. Les distances interatomiques sont proches de celles observées dans le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2][\text{Mg}(\text{THF})_3]$, avec une distance Mg-O de 2,08 Å (au lieu de 2,04 Å dans le complexe de néodyme), et une distance Mg-B de 2,46 Å (au lieu de 2,49 Å).

Après divers essais infructueux de cristallisation par concentration et/ou ajout de pentane,

[36] H. Nöth, *Z. Naturforschung B*, **1982**, 37, p1499.

la solution a été évaporée jusqu'à obtention d'une huile verte. On ajoute alors du toluène, et après concentration et refroidissement de la solution, on obtient des cristaux de (5).

Le rendement en produit isolé de cette synthèse est plus faible (34 %) que pour la précédente, soulignant la dépendance de la quantité de produit isolé par rapport aux conditions de cristallisation. Surtout, l'obtention du sous-produit $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ met en évidence la labilité de ce groupe : dans certaines conditions il reste lié au lanthanide, tandis que dans d'autres, il s'en sépare et peut même être cristallisé à part (schéma 12).

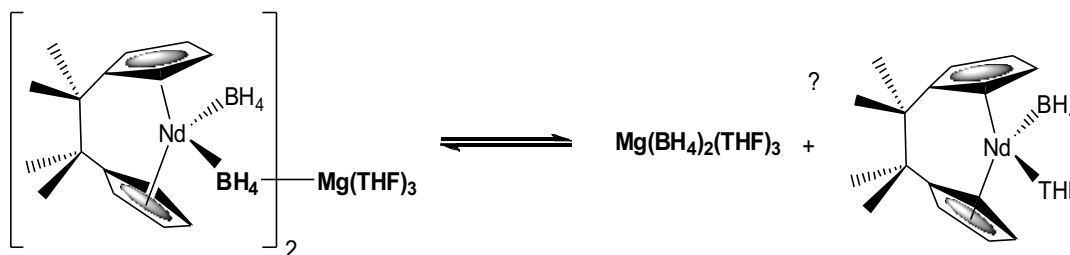


Schéma 12: Mobilité relative du $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ suivant les conditions expérimentales

Etonnamment, aucun complexe de type « ansa » monométallique (tel que celui attendu dans l'équilibre de le schéma 12) n'a été obtenu. Mais le rendement n'étant pas de 100 %, ce complexe peut tout à fait être encore en solution, en raison d'une plus grande solubilité, ou d'une géométrie moins propice à la cristallisation.

En conclusion, cette synthèse a permis d'obtenir le complexe borohydure de néodymocène $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ avec un rendement de 70 % dans des conditions différentes de la synthèse précédente (solvant : toluène, puis THF, puis toluène). On a pu montrer en faisant varier les conditions expérimentales que le groupe $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ peut se désolidariser totalement du lanthanide et cristalliser seul.

3.5. Utilisation d'un ligand de type $\text{Cp}^{\text{R}}\text{-(Z)-L}$

Il nous a semblé judicieux d'ouvrir encore plus l'espace autour du métal, en utilisant un ligand plus encombrant qu'un seul Cp, mais moins encombrant que deux, ou que le ligand de type « ansa ». A ce titre les ligands dits « à géométrie contrainte » sont de plus en plus utilisés^{37,38,39}. Nous avons utilisé l'un d'entre eux, le ligand $(\text{HC}_5\text{Me}_4)\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-NH-Ph}$

[37] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p2691.

[38] H. Butenschön, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p1527.

[39] U. Siemeling, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, p1495.

(schéma 13, noté $(\text{HC}_5\text{Me}_4)\text{-(Z)-NPh}$ dans sa forme protonée, et $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{-(Z)-NPh}$ dans sa forme déprotonée). Ce ligand est synthétisé par ajout du LiNH_3Ph sur le $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$, suivant une voie décrite par Okuda *et al*⁴⁰.

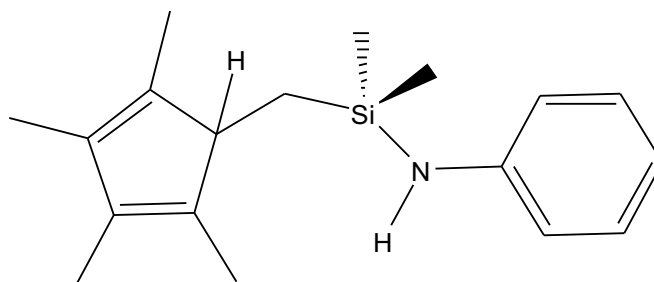


Schéma 13: Un des isomères du ligand $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{-(Z)-NPh}$ utilisé

Après avoir vérifié la faisabilité de cette synthèse à l'échelle RMN, nous l'avons entreprise comme précédemment à l'échelle du gramme. On fait réagir $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ avec un équivalent du ligand $(\text{HC}_5\text{Me}_4)\text{-(Z)-NPh}$ et 1 équivalent de BEM dans le THF. Après divers essais de concentration et d'ajout de pentane sur la solution verte, de gros cristaux bleu foncé sont obtenus avec un rendement de 33 %. L'analyse RX (figure 17) montre que cette fois, le groupe $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$ n'est pas présent, et que le complexe ne porte plus qu'un seul ligand BH_4 . La distance Nd-B est de 2,70 Å, correspondant parfaitement à ce qu'on peut attendre pour un BH_4 en η^3 [30,32]. La distance Nd-N est de 2,37 Å et la distance entre le centroïde du cycle Cp et le néodyme est de 2,42 Å, ces deux valeurs correspondant là aussi à ce qu'on peut généralement trouver dans la littérature^{39,41}.

Le cycle aromatique se place dans un plan perpendiculaire au plan du Cp, ce plan contenant le carbone du Cp ne portant pas de méthyle, le carbone du CH_2 , le silicium et l'azote. L'angle centroïde(Cp)-Nd-N est de 100,7 °. L'objectif d'élargir l'espace disponible autour du néodyme est donc bien atteint puisque l'angle était de plus de 115 ° en série CpAnsa, et de 121 ° en série Cp₂. L'angle entre le centroïde du Cp, le néodyme et le carbone en méta du cycle phényle (l'angle le plus large occupé par le cycle, sans compter les atomes d'hydrogène) est de 154,4 °, mais le phényle n'occupe pas autant de place latéralement qu'un Cp, même s'il doit pouvoir tourner en solution (rotation autour de la liaison N-Ph). Il est à noter qu'à l'état solide, le noyau phényle ne se coordonne pas au néodyme, comme cela peut

[40] D. Robert, P. Voth, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 18, p2810.

[41] D. Robert, A. A. Trifonov, P. Voth, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, p4393.

être le cas dans d'autres structures^{42,43}.

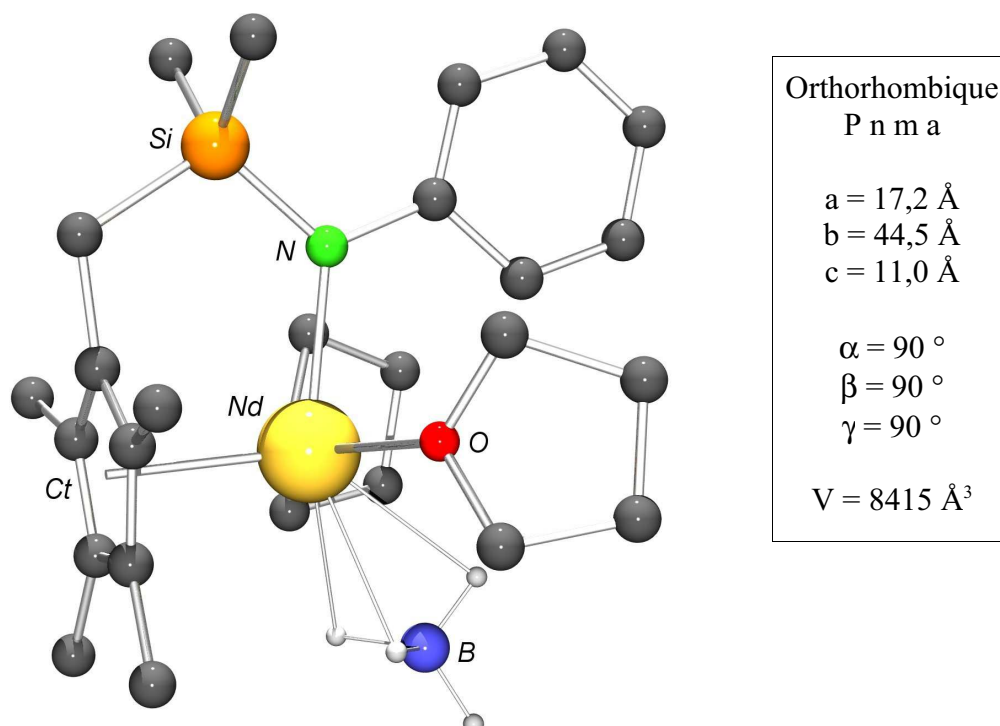


Figure 17: Structure moléculaire du $[\text{Cp}^\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh}]\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (6). Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. $\text{Nd-Ct} = 2,421 \text{ Å}$, $\text{Nd-B} = 2,707 \text{ Å}$, $\text{Nd-N} = 2,372 \text{ Å}$, $\text{Nd-O} = 2,529 \text{ Å}$, $\text{Ct-Nd-N} = 100,7^\circ$.*

Le produit a été obtenu en plusieurs étapes de cristallisations (concentration/dilution de la solution de THF, ajout de pentane), avec au final, un rendement faible (33 %), et une huile bleue résiduelle, de laquelle ne cristallise plus rien. Entre deux étapes donnant le complexe de néodyme, des cristaux de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ ont également été obtenus (RMN ^1H / THF-d_8 : $\delta = -0,25 \text{ ppm}$, $\nu = 90,9 \text{ Hz}$).

L'analyse RMN du complexe s'est révélée extrêmement intéressante : au nombre important de signaux se sont ajoutés les effets du paramagnétisme du néodyme : élargissement des signaux, et déplacements chimiques non prévisibles. Il s'agit pourtant d'un bel exemple de RMN paramagnétique parfaitement interprétable. En effet, il est très courant dans la littérature de ne pas décrire la RMN de composés paramagnétiques, mais plutôt de faire la description du même complexe avec un métal diamagnétique (classiquement, La ou Y). Le lecteur de ce

[42] S. Arndt, K. Beckerle, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p7473.

[43] Y. Taniguchi, W. Dong, T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Polym. Bull.*, **2005**, 54, p173.

manuscrit aura pu voir que dans bien des cas la RMN de complexes de néodyme peut tout de même être interprétée.

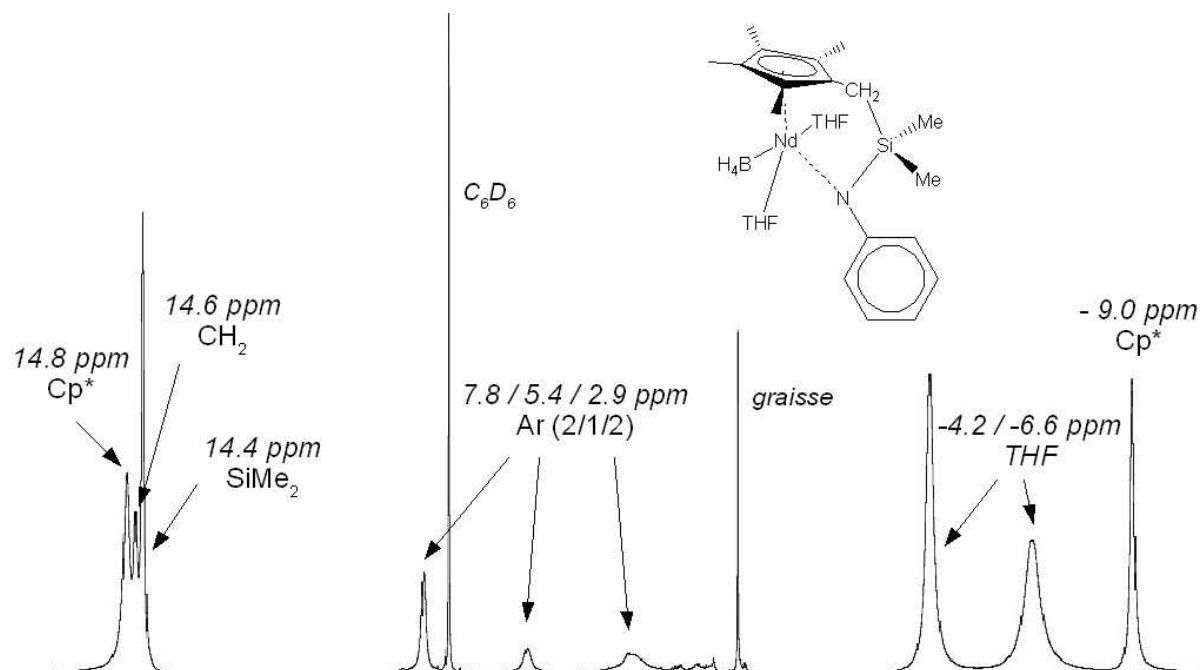


Figure 18: RMN ^1H dans le C_6D_6 du complexe $[\text{Cp}^*\text{RN}(\text{Ph})]\text{-Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ – Zone -10 à 20 ppm

Le BH_4 peut être observé à 35 ppm, sous la forme d'un signal large et très aplati. Si l'interprétation des signaux du THF, et des aromatiques ne pose pas de soucis, des expériences de RMN du ^{13}C , une DEPT 135, et une HSQC (corrélation $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$) sont nécessaires pour déterminer quel signal correspond au CH_2 à côté du SiMe_2 , et pour départager entre eux les 4 signaux intégrant pour 6 protons (deux signaux Cp différents, et un signal SiMe_2). Ces différentes expériences sont disponibles en annexe.

La DEPT 135 permet de différencier le signal carbone du CH_2 par rapport aux signaux des aromatiques, et de remonter (via la corrélation $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$) au signal proton à 14,6 ppm. On observe en RMN ^{13}C 3 signaux correspondants à des CH ou CH_3 en DEPT : à 28,5, -24,6 et -54,8 ppm. Le signal à 28,5 ppm est attribué aux CH_3 du SiMe_2 , car ces carbones sont ceux qui sont le plus loin du centre paramagnétique et donc le moins influencés par celui-ci, tandis que les carbones du Cp subissent pleinement l'effet du néodyme. Encore une fois, l'expérience d'HSQC permet de remonter aux protons correspondants, situés à 14,4 ppm. Les signaux détectés à 14,8 et -9,0 ppm sont donc ceux du Cp^* .

On remarquera que les signaux détectés en RMN ^{13}C sont déplacés par le paramagnétisme du néodyme dans une moindre mesure par rapport aux signaux ^1H .

En conclusion pour cette synthèse, nous avons pu obtenir le produit voulu, avec toutefois un faible rendement (34 %), et une structure simple ne comportant pas de groupe $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$ pontant. Au vu des différences de résultats entre les deux synthèses du composé porteur du ligand de type « ansa », il serait intéressant de reprendre cette synthèse dans le toluène afin d'améliorer le rendement et de vérifier s'il est possible d'isoler une structure bimétallique trinuéculaire.

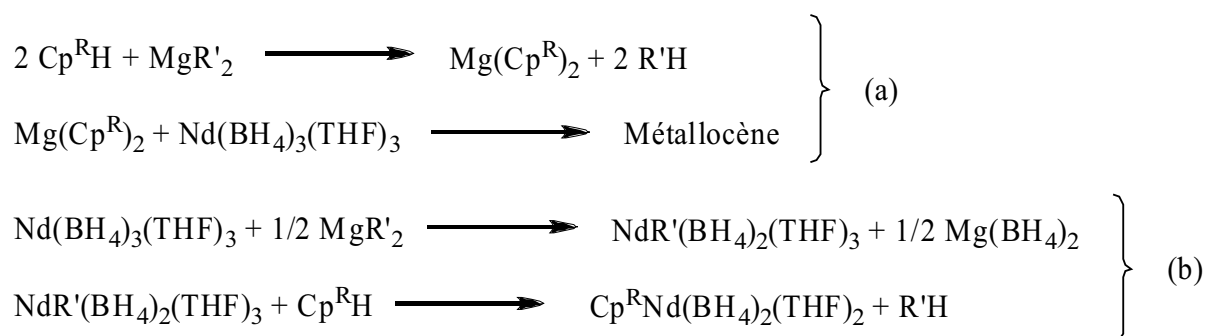
Enfin l'analyse RMN du complexe vient appuyer le fait que dans bien des cas l'interprétation d'un spectre paramagnétique est tout à fait accessible, et ceci même dans le cas de ligands plus « complexes » qu'un ligand de type cyclopentadiényle.

3.6. Aspect mécanistique

La route « borohydrure / alkyle » utilisée dans les synthèses organométalliques décrites dans la partie III fait intervenir des dialkylmagnésiens : le trisborohydrure de néodyme réagit avec un équivalent de magnésien et deux équivalents d'un ligand de type cyclopentadiényle pour donner un métallocène par exemple. Dans cette réaction, le rôle du magnésien n'est pas parfaitement défini. On peut en effet proposer deux mécanismes différents pour expliquer ces synthèses (voir schéma 8). Dans le premier cas (a), le magnésien réagirait d'abord avec le ligand, pour donner un magnésiocène $\text{Mg}(\text{Cp}^R)_2$ ou un héli-magnésiocène $(\text{Cp}^R)\text{MgR}$. Ce type de réactivité est bien connu^{44,45}. C'est ce magnésiocène qui réagirait ensuite avec le borohydrure pour donner le métallocène *via* un échange de ligand avec $[\text{Nd}]\text{-BH}_4$. Dans la deuxième hypothèse (b), l'alkylmagnésium viendrait d'abord réagir avec le trisborohydrure, donnant un alkylnéodyme. Et c'est cet alkyle qui réagirait avec le ligand HCp^R . Cette étape se produisant deux fois, on obtiendrait alors le métallocène.

[44] T. P. Hanusa, *Organometallics*, **2002**, 21, p2559.

[45] H. Schumann, J. Gottfriedsen, M. Glanz, S. Dechert, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 617, p588.

*Schéma 14: Deux mécanismes possibles expliquant la route B/A*

Une expérience RMN a été entreprise afin de lever cette incertitude. Au MgCp_2 on ajoute 1 équivalent de (1). La réaction entre ces deux composés est lente. Un produit bleu dont le spectre de RMN ^1H correspond au métalloène se forme, en même temps qu'une deuxième phase de couleur rouge au fond du tube RMN. La nature de ce produit rouge n'a pas pu être déterminée. Si cette expérience RMN permet d'obtenir le métalloène, des différences sont mises en évidence par rapport aux synthèses utilisant la route B/A. Premièrement la réaction est moins rapide : plusieurs minutes alors que la route borohydrure/alkyle est quasi-instantanée. Ensuite le sous-produit rouge apparaissant dans l'expérience RMN n'est pas soluble, même dans le THF, alors qu'il n'apparaît pas dans les synthèses réalisées. Le mécanisme (b) semble donc le plus probable.

Un autre argument appuyant le mécanisme (b) est que, comme il a été vu dans la partie III, l'alkylation du trisborohydrure de néodyme par un dialkylmagnésien est supposé générer une espèce bimétallique Nd/Mg. La structure de ces bimétalliques est proche des bimétalliques trinucéaires obtenus lors des synthèses de (4) et (5).

Le schéma 15 décrit le détail du mécanisme que l'on peut postuler. Premièrement, la réaction du trisborohydrure avec un équivalent de dialkylmagnésium donne un bimétallique Nd/Mg. Celui-ci réagit ensuite avec le $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$ pour donner l'hémi-métalloène déjà observé en RMN⁸. La décoalescence des signaux BH_4 n'était observée qu'à très basse température, ce qui montre la bonne flexibilité de cet arrangement bimétallique, et permet des échanges de groupements au niveau du pont entre le Nd et le Mg. Le deuxième groupe alkyle provenant du magnésien peut ainsi se retrouver sur le néodyme (comme lors d'une polymérisation). Ce nouvel alkyle peut alors réagir avec le deuxième équivalent de $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$. Le magnésium est resté associé au métalloène ainsi synthétisé grâce à la capacité de pontage des BH_4 ^{17,46}. Deux

[46] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, p263.

assemblages de ce type peuvent réagir pour donner les structures observées par cristallographie, et libérer du $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$, lui aussi observé dans certaines synthèses.

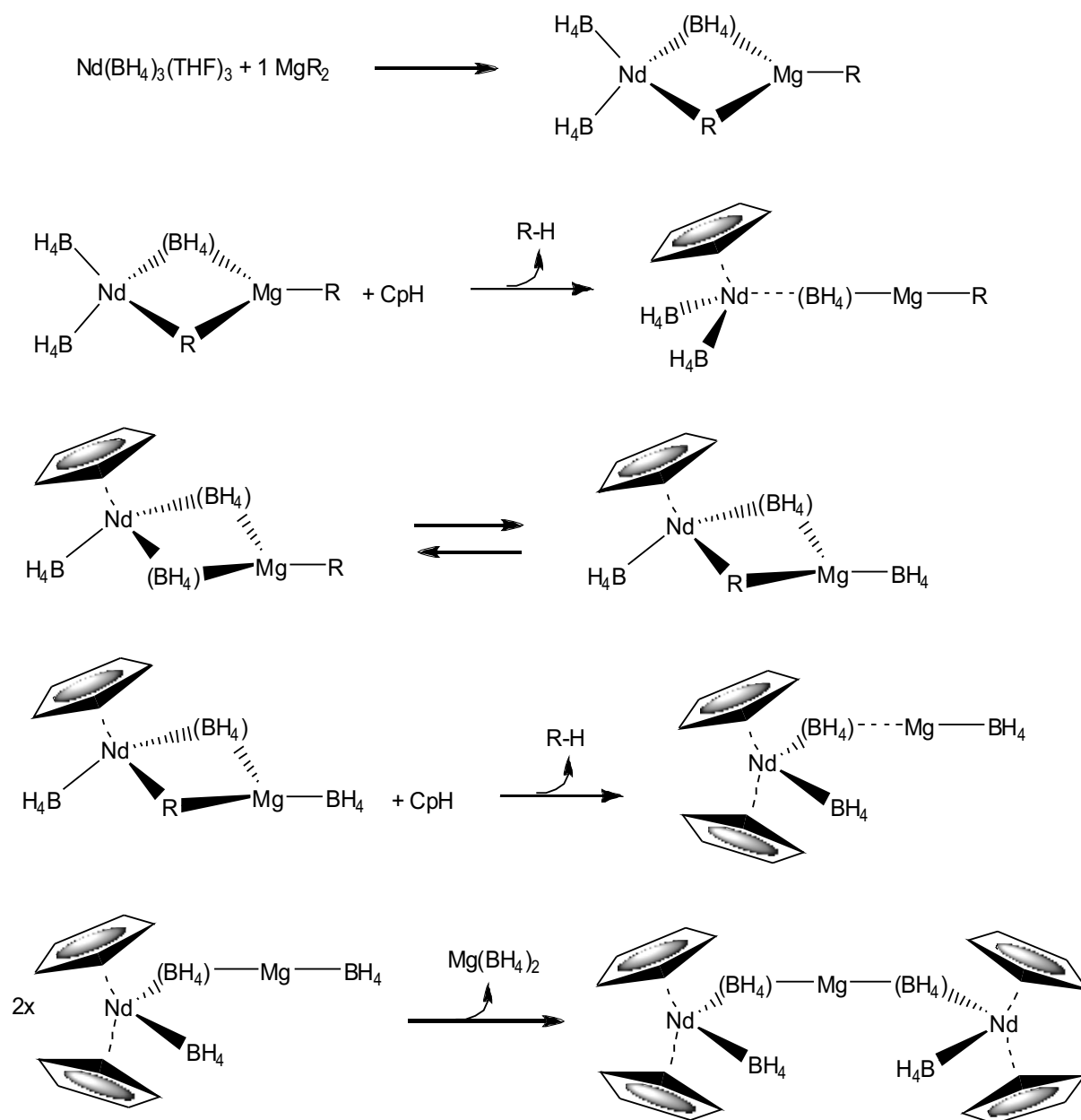


Schéma 15: Mécanisme détaillé pouvant expliquer la formation des bimétalliques trinucéaires lors de l'utilisation de la « B/A route »

3.7. Application en polymérisation de l'isoprène

Les borohydrure de néodymocène synthétisés précédemment ont été testés en polymérisation de l'isoprène, dans les conditions mises au point pour le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM : 1 mL de toluène, 1 mL d'isoprène (1000 équivalents) et 1 équivalent de BEM, à 50 °C. Le tableau 4 présente les principaux résultats.

Tableau 4: Résultats obtenus en polymérisation de l'isoprène par divers borohydrures de métalloènes

N ^o ^a	Système catalytique	Rdt (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)
1	(3) – <i>in situ</i>	91	93,1	13,4	1,54	33,7
2	(3) – isolé	14	75,4	10,4	1,89	55,0
3	(4) – <i>in situ</i>	27	81,2	15,0	1,40	32,4
4	(4) – isolé	18	90,0	21,3	1,80	56,3
5	(5) – <i>in situ</i>	83	93,1	12,1	1,76	58,7
6	(5) – isolé	72	92,5	9,9	2,12	12,2
7	(6) – <i>in situ</i>	82	84,9	17,5	1,57	64,1
8	(6) – isolé	83	85,2	8,4	1,73	9,9

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{BEM}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50 \text{ °C}$, $t = 72 \text{ h}$
b) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C . Le pourcentage restant étant essentiellement constitué de défauts PI-3,4
c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)
d) $Mn_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$.

Toutes les polymérisations ont été effectuées pendant une durée de 72 h à 50 °C. Après 24 h à 50 °C, aucun polymère n'a pu être récupéré, sauf dans le cas du catalyseur $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CMe}_2)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]\text{Mg}(\text{THF})_3$ (5) pour lequel la conversion est de 50 %. D'une manière générale, même si l'activité observée est faible, tous ces précatalyseurs peuvent donc être activés pour la polymérisation de l'isoprène, ce qui reste rare en série lanthanidocène^{3,4}.

De manière plus précise on note qu'il y a peu, voire pas de concordance entre les méthodes isolée et tout *in situ* dans le cas des complexes (3) (exp 1 et 2) et (4) (exp 3 et 4), tandis que les deux méthodes donnent des résultats plus proches dans le cas des complexes (5) (exp 5 et 6) et (6) (exp 7 et 8). Cette tendance rejoint les observations faites pendant les synthèses : dans le cas de la synthèse de (3), l'hémi-métalloène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ était également cristallisé, signe que les deux cycles Cp^* ne se coordonnent pas avec la même facilité sur le néodyme. Au vu des résultats obtenus en série hémi-métalloène on peut affirmer que le premier cycle se coordonne sans problème sur le lanthanide, alors que le deuxième cycle est

plus difficile à substituer. De même (4) n'était pas l'unique produit de la synthèse, puisque l'hémi-métallocène était là aussi présent. On retrouve donc les difficultés de synthèse au travers de ces différences de résultats entre polymérisation avec les complexes isolés, et les complexes obtenus *in situ*. Le spectre de RMN ^1H de (5) ne présentait qu'une seule impureté organométallique en très faible quantité : un complexe porteur de 3 Cp. Le complexe (6) a été quant à lui obtenu sans impuretés organométallique détectable.

La comparaison des activités a donc été faite sur les complexes isolés. Elle montre une très faible activité dans le cas des systèmes (3) / BEM et (4) / BEM, alors que (6) / BEM et surtout (5) / BEM présentent des activités moins négligeables. Ceci peut être directement relié à la place disponible autour du métal, plus qu'à la richesse électronique des ligands. Cette tendance se retrouve également au niveau de la stéréorégularité des polyisoprènes obtenus : (5) est le complexe pour lequel la *trans*-stéréospécificité est la plus importante (environ 93 %), alors que pour les autres complexes elle diminue, essentiellement au profit de la quantité de défauts de type 3,4. D'une manière simple, on peut imaginer que l'encombrement stérique autour du néodyme vienne gêner la double coordination du monomère, et favoriser une coordination η^2 du monomère, synonyme d'une insertion 3,4⁴⁷ (voir schéma 16).

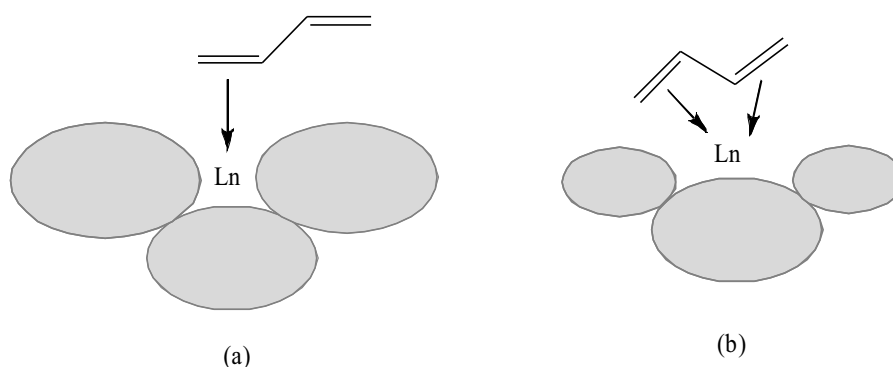


Schéma 16: L'encombrement stérique important (a) peut gêner la double coordination du monomère. Dans le cas d'un ligand moins encombrant (b) cette coordination est plus facile.

On peut constater que dans tous les cas, synthétiser le catalyseur *in situ* permet une distribution nettement plus étroite des masses molaires des polymères, même si le degré de contrôle reste en deçà de celui obtenu avec le système $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM. Cette différence peut s'expliquer par une meilleure solubilité des complexes obtenus directement dans le milieu de polymérisation par rapport à ceux qui sont isolés et séchés. Ces étapes d'isolement et de séchage peuvent toujours entraîner une certaine agrégation, voir une

[47] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci.*, **2003**, C43, 4, p581.

clusterisation, diminuant grandement leur solubilité dans le solvant peu polaire de polymérisation, en l'occurrence le toluène³⁴. Dans le cas des complexes avec les ligands de type « ansa », et (C₅Me₄)-(Z)-NPh, la « borohydride / alkyle route » *in situ* est extrêmement avantageuse puisque les autres propriétés du système sont conservées intactes.

3.8. Conclusion

Le travail effectué dans ce chapitre a permis dans une certaine mesure d'étendre la stratégie *in situ* « borohydride / alkyle route » à quelques métallocènes. Il a pu être mis en évidence que les conditions opératoires influent grandement sur le rendement en produit isolé de la synthèse, la cristallisation dans le toluène donnant globalement de meilleurs résultats, même si elle n'est pas applicable à tous les complexes. La cristallisation dans des mélanges THF/pentane, même si elle a donné de moins bons rendements, a permis quant à elle de démontrer la dépendance par rapport aux conditions de cristallisation du devenir du groupe Mg(BH₄)₂(THF)₃. Ainsi dans certains cas, ce groupe se désolidarise complètement de la partie lanthanide, tandis que dans d'autres, il lui reste associé de manière covalente, conduisant à des métallocènes possédant une structure inédite de bimétallique (Nd/Mg) trinuécléaire.

Le complexe [Cp₂Nd(BH₄)₂]₂Mg(THF)₄ obtenu avec un bon rendement (60 %) est stable vis à vis de la disproportionation après sa synthèse, mais le réarrangement peut toujours avoir lieu si on ajoute du trisborohydride dans le milieu. Si la « B/A route » s'est montrée d'un intérêt limité pour les métallocènes de type Cp₂ ou Cp*₂, elle s'est par contre révélée bien plus intéressante pour l'obtention des complexes de type « ansa », ou (C₅Me₄)-(Z)-N(Ph), permettant comme dans le cas des hémi-métallocènes un test en polymérisation de l'isoprène totalement *in situ*. Ces tests de polymérisation qui avaient pour but l'obtention d'un catalyseur strictement mono-site n'ont cependant pas tenu leurs promesses : le contrôle des masses (Mn, Ip) est bien moins bon que ce qu'on pouvait obtenir avec les hémi-métallocènes. Toutefois leur activité, même faible, permet d'envisager la copolymérisation jusqu'ici inaccessible avec des monomères tels que l'éthylène ou les α-oléfinés.

Ces synthèses ont également été menées avec le samarium, mais la difficulté à obtenir autre chose que des huiles n'a permis d'obtenir que de faibles rendements. Le [CpAnsaSm(BH₄)₂]₂Mg(THF)₃ et le [Cp*RN(Ph)]Sm(BH₄)(THF)₂ ont été isolés avec des

rendements de 21 et 28 % respectivement. La synthèse du $[\text{Cp}_2\text{Sm}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_4$ semble avoir donné une grande quantité de produit, mais l'analyse RMN révèle à nouveau un processus de réarrangement. Pour toutes ces synthèses, les mêmes structures que celles en néodyme ont été obtenues.

4. Ligand de type triazacyclononane

4.1. Introduction

Les ligands cyclopentadiényles (substitués ou non) ont occupé le devant de la scène en chimie des lanthanides pendant de nombreuses années. Mais depuis quelques temps, les organométalliciens se sont tournés progressivement vers des ligands ioniques et neutres moins encombrés stériquement que le motif cyclopentadiényle, mais restant à même de stabiliser des espèces monomériques ou sans solvant^{48,49,50}. Parmi ceux-ci se trouvent les ligands du type triazacyclononane (noté TACN dans la littérature). Bercaw⁵¹ a synthétisé le premier des complexes du groupe III porteurs du ligand 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (que nous noterons N_3 , schéma 17) : $\text{N}_3\text{-MX}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$). Le complexe triméthylé de scandium activé par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ polymérise l'éthylène.

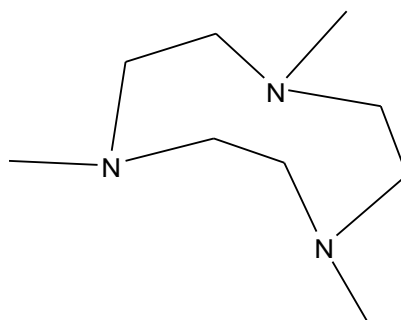


Schéma 17: Ligand 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane, noté N_3

[48] M. P. Hogerheide, J. Boersma, G. van Koten, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 155, p87.

[49] W. E. Piers, D. J. H. Emslie, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 233-234, p131.

[50] F. T. Edelmann, M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p1851.

[51] S. Hajela, W. P. Shaefer, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, p45.

Le groupe de Teuben à Groningen est à l'origine de plusieurs publications concernant l'utilisation de ce type de ligands en amidures d'yttrium⁵² et de lanthane⁵³. Le complexe d'yttrium peut être activé par un autre agent cationisant, $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ pour donner là aussi du polyéthylène. Très récemment⁵⁴, ce même groupe a illustré de belle manière la modulation possible du motif triazacyclononane en substituant un des azotes du cycle par un bras porteur d'une fonction amine : $[\text{Me}_2\text{-TACN-B-NR}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{La}$; $\text{B} = (\text{CH}_2)_2, \text{SiMe}_2$; $\text{R} = \text{'Bu}, \text{}^{\text{sec}}\text{Bu}, \text{}^{\text{n}}\text{Bu}$; voir schéma 18). Ces complexes, activés par $[\text{HNMe}_2\text{Ph}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ou $[\text{CPh}_3]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ polymérisent également l'éthylène : le complexe d'yttrium est très actif (1500 kg / mol / h / bar), mais ne permet pas un bon contrôle des grandeurs macromoléculaires ($5 < \text{Ip} < 10$), tandis que son homologue en néodyme est moins actif (750 kg / mol / h / bar) mais permet un meilleur contrôle des masses molaires ($\text{Ip} \leq 2$). La substitution de l'azote par le bras porteur de la fonction amine ne modifie que faiblement l'activité du système catalytique, mais a une plus grande influence sur le contrôle des masses molaires. Il peut également augmenter la stabilité thermique du catalyseur.

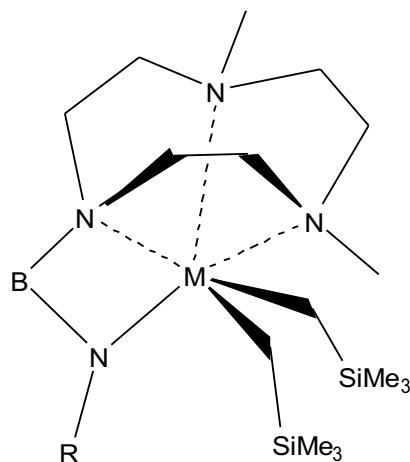


Schéma 18: Complexes triaza obtenus et utilisés par Hessen et al. - Voir ref. 19

[52] S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.*, **2001**, p637.

[53] C. G. J. Tazelaar, S. Bambirra, D. van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics*, **2004**, 23, p936.

[54] S. Bambirra, D. van Leusen, C. G. J. Tazelaar, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, **2007**, 26, p1014.

Okuda⁵⁵ s'est servi d'éthers couronne pour stabiliser des complexes alkyles de lanthanides neutres et cationiques, obtenant ainsi le premier alkyl-lanthanide cationique dont la structure a été caractérisée (voir schéma 19).

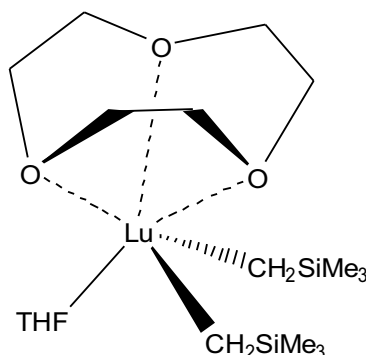
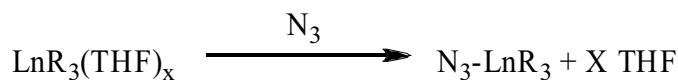


Schéma 19: Premier lanthanide alkyle cationique dont la structure a été caractérisée

Enfin, l'équipe de Mountford^{56,57} a synthétisé plusieurs alkyles et chlorures du groupe III stabilisés par les ligands 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane, 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triazacyclohexane et 1,4,7-trithiacyclononane.

Ces quelques exemples montrent la capacité de ce type de ligands à stabiliser même des espèces dites « sensibles » comme les alkyl-lanthanides. Cette stabilité pourrait être profitable au trisborohydrure, ce précatalyseur montrant une certaine dégradation après alkylation par un dialkylmagnésien et en l'absence (ou en présence d'une faible quantité) de diène. Il serait de plus intéressant d'obtenir un complexe structuellement proche des héli-métalloène, c'est-à-dire en tabouret de piano (« piano stool », voir partie biblio), avec un cycle encombrant mais peu électro-donneur. D'un point de vue synthèse, il s'agit d'un simple remplacement des molécules de THF coordonnées au métal par le ligand N₃ (équation 10).



Equation 10: Remplacement du THF par le ligand N₃

[55] S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda, K. Tatsumi, *Dalton Trans.*, **2003**, p3622.

[56] C. S. Tredget, S. C. Lawrence, B. D. Ward, R. G. Howe, A. R. Cowley, P. Mountford, *Organometallics*, **2005**, 24, p3136.

[57] C. S. Tredget, F. Bonnet, A. R. Cowley, P. Mountford, *Chem. Commun.*, **2005**, p3301.

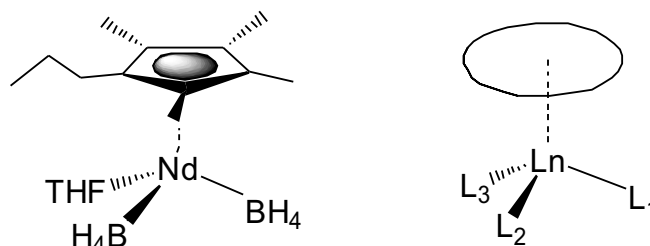


Schéma 20: Structure en tabouret de piano des héli-métalloènes

4.2. Synthèse du complexe triazacyclononane de néodyme

Un essai à l'échelle RMN a d'abord été effectué. Dans le C_6D_6 , le ligand 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane seul présente des signaux en RMN 1H à 2,1 ppm (s, 9 H, CH_3) et 2.7 ppm (s, 12 H, CH_2). Lorsque le trisborohydrure de néodyme est ajouté, un précipité blanc important se forme. La RMN 1H de la solution ne présente pas de signaux pouvant être attribués à un complexe de néodyme. On identifie pourtant les signaux du THF à 3,6 et 1,4 ppm (zone diamagnétique), signe indirect que la réaction libérant le THF a bien eu lieu.

Le complexe, contrairement au ligand de départ, n'étant pas soluble dans le benzène du tube RMN, nous avons donc entrepris la synthèse dans le toluène. Après réaction d'un équivalent de ligand N_3 au $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ dans le toluène, un précipité mauve clair se forme instantanément. Ce précipité est isolé et séché. Tous les essais de cristallisation ont été infructueux, cependant la RMN 1H de ce solide dans le $THF-d_8$ est parfaitement compatible avec un composé de formule $N_3-Nd(BH_4)_3(THF)_3$ ((7), voir figure 19). L'analyse élémentaire vient confirmer les résultats de la RMN 1H . Le rendement de cette synthèse est de 91 %.

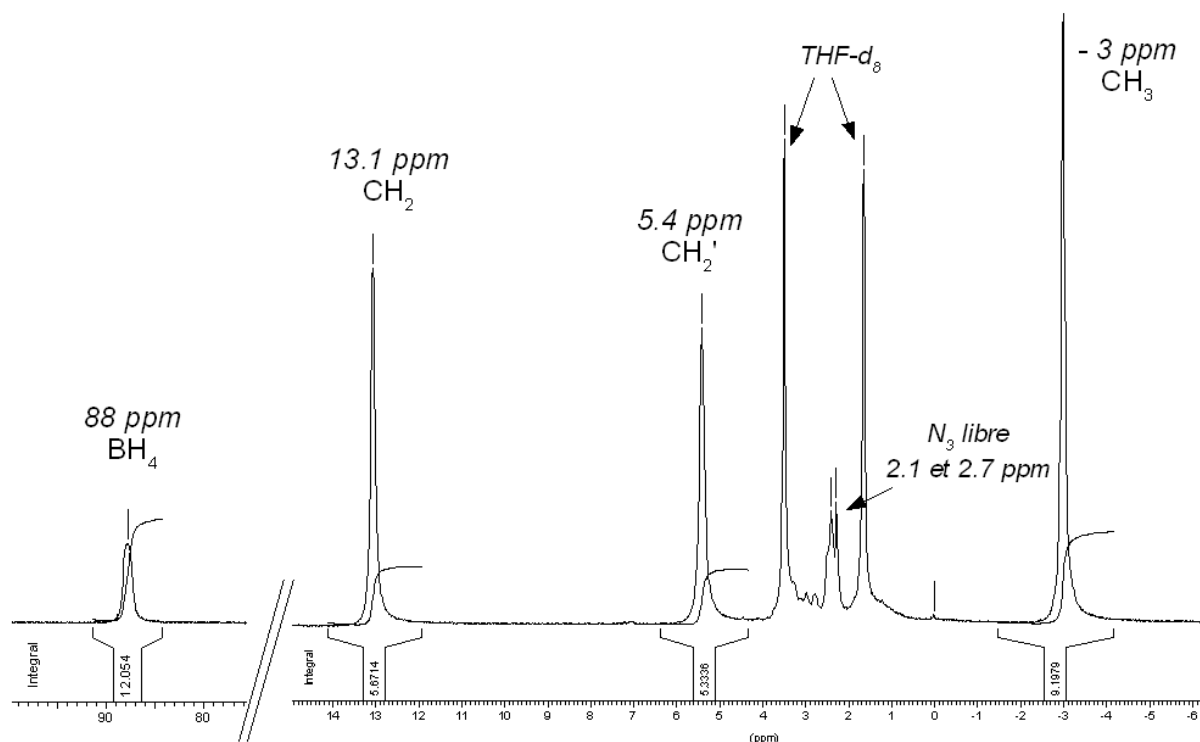


Figure 19: RMN ^1H du $\text{N}_3\text{-NdB}_3$ dans le THF-d_8

On peut faire plusieurs remarques à propos de cette analyse RMN :

- Celle-ci est effectuée dans le THF-d_8 , montrant par là que le complexe, une fois synthétisé est stable, et que la réaction inverse (décoordination du ligand N_3 et substitution par le THF) n'a quasiment pas lieu, les pics correspondants au ligand libre étant visibles mais faibles.
- La présence de deux signaux pour les pics CH_2 du ligand indique une configuration bloquée du ligand, certains hydrogènes se retrouvant dans une position axiale, et d'autres se retrouvant dans des positions équatoriales. Ainsi les CH_2 et CH_2' indiqués sur la figure ne sont pas deux types de CH_2 , mais les deux protons différents de chaque CH_2 . Ces résultats traduisent la rigidité de ce complexe.
- Le signal BH_4 est beaucoup moins aplati et moins large que le signal BH_4 du trisborohydrure de départ montrant là aussi une plus grande rigidité du système.

Les échecs répétés pour obtenir une structure RX de ce complexe en série néodyme nous ont poussés à entreprendre la synthèse de ce complexe avec d'autres éléments de la série des terres rares.

4.3. Synthèse des complexes de samarium et d'yttrium

Après avoir vérifié par RMN que le même mode opératoire peut être appliqué pour le complexe de samarium, la synthèse a été effectuée dans le toluène, à partir du trisborohydrure de samarium. De la même manière que pour l'homologue de néodyme, le complexe se forme lors de l'ajout du ligand, puis précipite. Il suffit alors de filtrer le complexe qui se présente sous la forme d'une fine poudre blanche. En prenant pour formule du produit obtenu $N_3\text{-Sm}(\text{BH}_4)_3$, on a alors un rendement de 75 %.

Le complexe est peu soluble dans le THF- d_8 , et la RMN ^1H dans ce solvant (figure 20) est moins « propre » que celle du complexe de néodyme. Si on retrouve les signaux de l'adduit attendu : CH_2 et CH_2' à 4,3 et 3,0 ppm, sous la forme de multiplets, BH_4 à - 11 ppm, et CH_3 à 1,3 ppm, d'autres correspondant à une ou des impuretés organométalliques apparaissent également à 2,8 (m), 3,2 (m), entre 2,4 et 2,6 ppm (plusieurs signaux) et à - 9,6 ppm (quadruplet). Ces signaux peuvent correspondre à un complexe porteur d'un demi-ligand (deux atomes de samarium pour un seul ligand) ou de deux ligands (un samarium pour deux ligands). Ce produit n'a pu être cristallisé.

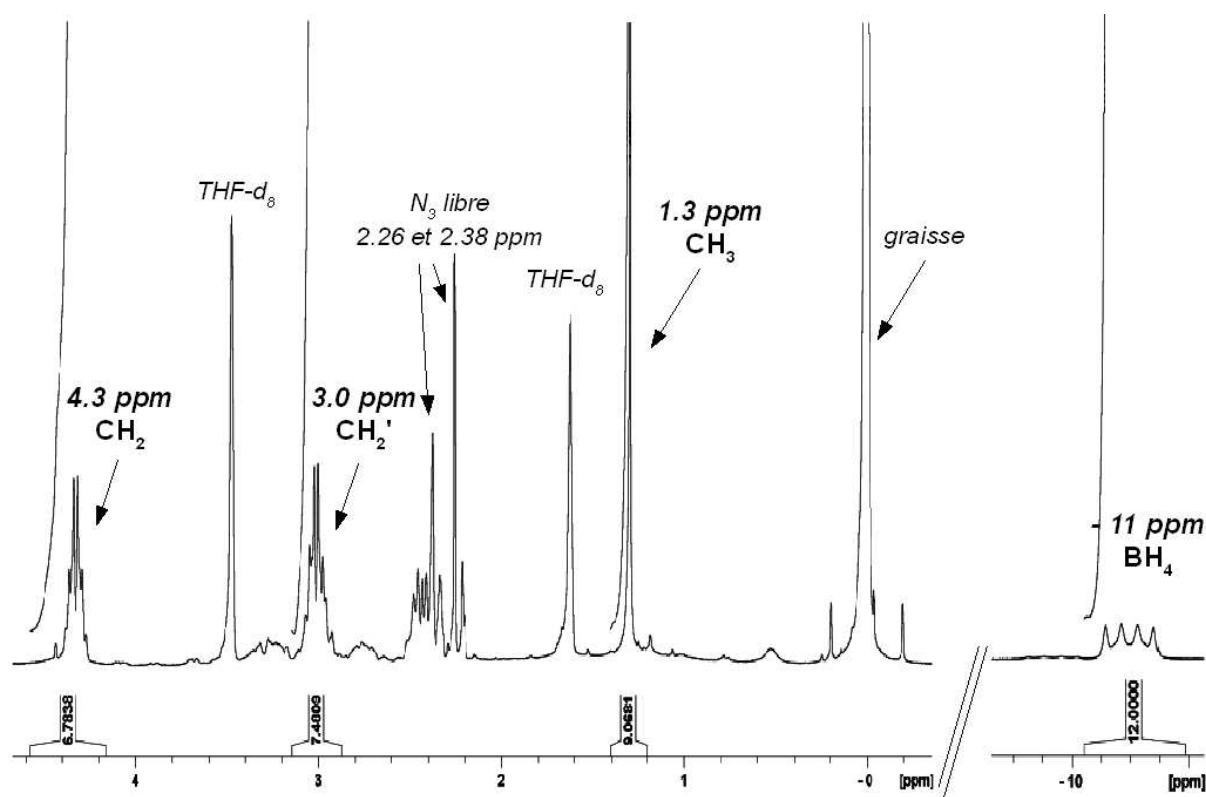


Figure 20: RMN ^1H dans le THF- d_8 du $N_3\text{-SmB}_3$

La synthèse se déroule de manière identique pour le complexe d'yttrium avec précipitation du produit dans le toluène. Après filtration, puis lavage du précipité au pentane et au toluène, on récupère une poudre blanche. Le rendement calculé d'après la formule supposée ($N_3-Y(BH_4)_3$) est de 98 %. Le produit est insoluble dans le THF- d_8 , donnant un spectre ininterprétable. La solubilité dans la pyridine est bien meilleure, donnant un spectre RMN de bien meilleure qualité (figure 7). Le quadruplet correspondant au groupe BH_4 est visible à 1,36 ppm, le pic des méthyles du ligand est à 2,81 ppm. Comme pour le complexe de samarium, les CH_2 sont visibles sous la forme de multiplets à 3,02 et 2,89 ppm. On retrouve les pics du ligand non complexé à 2,31 et 2,68 ppm. Comme dans le cas du samarium, des impuretés sont visibles sur le spectre RMN : un multiplet à 3,4 ppm, deux singulets d'intensité faible à 3,25 et 2,75 ppm, ainsi qu'un singulet de grande intensité à 2,9 ppm. On peut une nouvelle fois imaginer que ces signaux appartiennent à une espèce organométallique porteuse de plus d'un ligand par métal, ou à l'inverse d'un ligand pour plusieurs métaux.

Malheureusement, ce complexe n'a pas non plus pu être cristallisé. Des essais restent en cours dans la pyridine, solvant dans lequel ce type de complexe semble être suffisamment soluble (contrairement au THF).

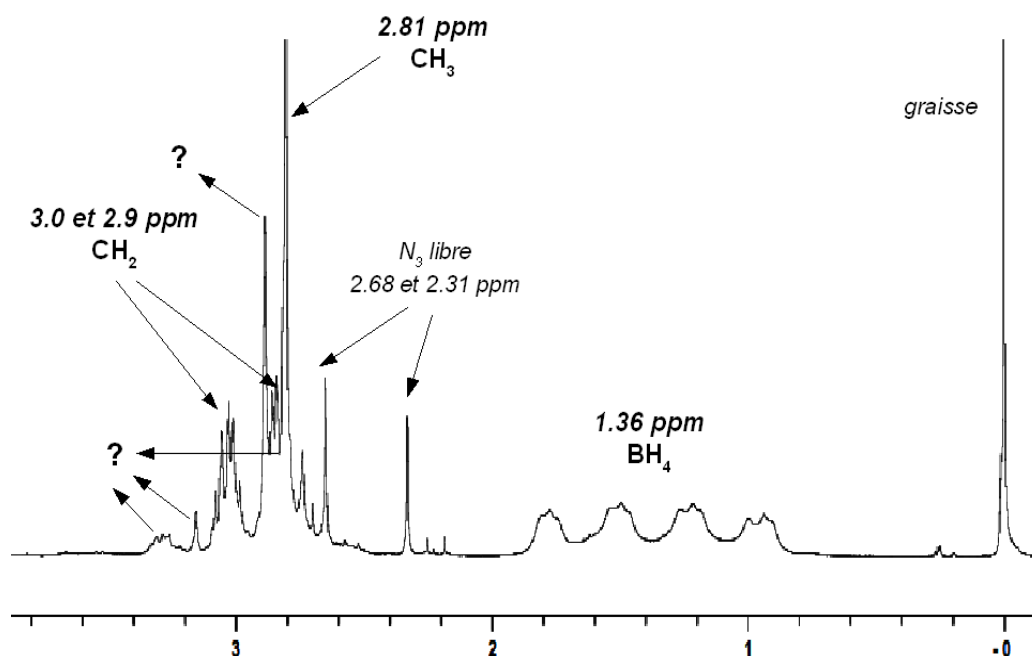


Figure 21: Spectre RMN 1H du N_3-YB_3 dans la pyridine- d_5

4.4. Utilisation en polymérisation

Le complexe de néodyme N_3-NdB_3 a été testé en polymérisation de l'isoprène, dans les conditions optimales déterminées pour le système $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ / BEM, c'est-à-dire : 1 équivalent de magnésien (BEM), 1 mL de toluène, et 1 mL d'isoprène, à 50 °C. Le tableau 5 regroupe les principaux résultats.

Tableau 5: Utilisation du N_3-NdB_3 en polymérisation de l'isoprène

N ^o ^a	Rdt (%)	Trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Efficacité (Mn_{calc}/Mn_{exp})
1	37 ^{e,f}	95,2	15,5	1,23	15,5	1,00
2	0 ^e	-	-	-	-	-
3	62	95,8	37,1	2,16	11,2	0,30
4	59 ^g	97,1	35,5	2,08	21,9	0,62
5	0 ^h	-	-	-	-	-
6	45 ⁱ	95,9	20,8	1,70	16,9	0,81
7	20 ^j	95,1	13,0	1,36	7,5	0,57

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $[\text{BEM}]/[\text{Nd}] = 1$, $T = 50 \text{ °C}$, $t = 24 \text{ h}$

b) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{calc} = m(\text{PI}) / (2 \times n(\text{Nd}))$

e) $t = 5 \text{ h}$

f) Synthèse du complexe in situ

g) Période de maturation de 20 minutes à température ambiante avant l'ajout d'isoprène

h) Période de maturation de 10 minutes à 50 °C avant l'ajout d'isoprène

i) Ajout d'un équivalent de THF dans la solution

j) Ajout de deux équivalents de THF dans la solution

De même que pour la « borohydrure / alkyle route », nous avons réalisé une polymérisation avec le complexe synthétisé directement dans le milieu de polymérisation (exp 1) par ajout du ligand triazacyclononane sur le trisborohydrure dans le toluène, puis ajout du magnésien et du monomère. En 5 heures, le rendement en polymère est de 37 %, ce qui représente une activité faible par comparaison avec le trisborohydrure seul. Du point de vue des masses molaires, le contrôle est excellent, puisque les masses obtenues correspondent parfaitement à celles calculées pour deux chaînes de polymère par néodyme, avec une distribution relativement étroite ($Ip = 1,23$). Dans les mêmes conditions, le catalyseur isolé n'a rien donné (exp 2). Si la polymérisation est laissée pendant une durée plus importante (24 h, exp 3), on obtient une conversion de 62 %, mais avec un très mauvais contrôle des valeurs molaires. L'indice de polymolécularité élevé s'explique certainement par la très faible solubilité de ce catalyseur

dans le toluène, entraînant un ralentissement conséquent de l'étape d'amorçage, mais peut-être aussi de la propagation.

Une période de maturation du système, censée permettre à l'alkylation de se faire de manière plus homogène, a été introduite dans le mode opératoire. Si cette étape est réalisée à température ambiante (exp 4, 20 minutes de maturation), alors l'efficacité du système est doublée (0,62 au lieu de 0,3). Si cette maturation est réalisée à plus haute température (50 °C, exp 5), on observe une désactivation complète du système, ce qui rejoint les résultats des expériences réalisées avec le système (1) / BEM.

Le THF étant meilleur solvant pour ce borohydrure, nous en avons introduit quelques équivalents dans le milieu réactionnel (exp 6 et 7). Pour un seul équivalent de THF (exp 6), on note déjà un gain important au niveau de l'indice de polymolécularité, avec une efficacité qui remonte fortement. Pour deux équivalents (exp 7), la diminution de l'indice de polymolécularité est très nette, ce dernier revenant à un niveau comparable à celui de la polymérisation tout *in situ* (exp 1). Cependant l'efficacité est affectée et rediminue légèrement. L'activité du système baisse graduellement avec l'ajout du THF (45 % puis 20 %, au lieu de 62 %), ce qui était aussi constaté dans le cas du système de départ ((1) / BEM). Le ligand triaza n'est donc pas suffisant pour empêcher la désactivation du système.

Ainsi, ni une période de maturation, ni l'ajout de THF ne permet d'atteindre les bonnes performances du système réalisé *in situ* quant au contrôle des masses.

Il est à noter que de manière générale, ce système n'est pas plus *trans*-stéréospécifique que le système de base ((1) / BEM). Les homologues en samarium et yttrium ne se sont pas révélés actifs dans ces conditions.

4.5. Conclusion

La synthèse de cette nouvelle famille de borohydrures se fait sans grande difficulté, par le simple ajout du ligand sur le trisborohydrure de terre rare, dans le toluène. Le complexe précipite, ne nécessitant qu'une filtration pour être isolé. Les rendements obtenus sont excellents : respectivement 91, 75 et 98 % pour le néodyme, le samarium et l'yttrium. Le spectre RMN ¹H du complexe de néodyme est non ambigu, tandis que ceux du samarium et de l'yttrium laissent à penser qu'un autre complexe organométallique est présent, au moins en

solution. Les données RMN montrent que le ligand est coordonné de manière rigide au métal, entraînant une différenciation entre les deux protons de chaque CH₂, différence assimilable à des positions équatoriales et axiales. Ces indications apportées par la RMN ¹H n'ont pas pu être confirmées par une analyse RX, aucun des trois composés n'ayant donné de cristaux adaptés à ce type d'analyse.

L'application en polymérisation de l'isoprène après alkylation par le BEM est quelque peu décevante, le cycle présent sur le métal ne permettant pas de réel gain, que ce soit pour le contrôle des masses, ou pour la *trans*-stéréorégularité du polyisoprène obtenu. Ces mauvaises performances catalytiques semblent être dues en grande partie au manque de solubilité dans les solvants utilisés habituellement en polymérisation, tel que le toluène ou les solvants aliphatiques. Ce défaut a été clairement mis en évidence par une amélioration des propriétés catalytiques après ajout de THF, même si ce dernier agit alors comme un inhibiteur.

Seul le système catalytique réalisé *in situ*, par ajout du ligand directement dans le milieu de polymérisation, permet de contrôler les valeurs molaires. C'est donc sur ce système que d'éventuels nouveaux essais devraient avoir lieu (synthèse d'espèces allyles, alkyles ou même cationiques).

5. Autres complexes à base de borohydrures

5.1. Ligand de type dikétimine

Les ligands β-dikétimines (voir schéma 21) sont, comme les ligands triazacyclononanes, de plus en plus utilisés en remplacement des ligands Cp. Ils sont supposés être de moins électro-donneurs que ces derniers⁵⁸, et permettent une certaine modulation au niveau des substituants portés par les azotes ou sur le cycle^{59,60}. Plusieurs complexes de lanthanides ont

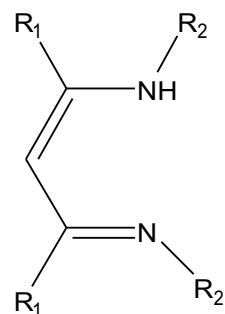


Schéma 21: Ligand β-dikétimine utilisé

[58] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Sevem, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p3031.

[59] J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, p1408.

[60] Y. M. Yao, Y. J. Luo, R. Jiao, Q. Shen, K. B. Yu, L. H. Weng, *Polyhedron*, **2003**, 22, p441.

déjà été synthétisés^{61,62,63,64}, et ont déjà fait l'objet d'utilisation en catalyse^{65,66,67}. Nous avons voulu appliquer la route « borohydrure / alkyle » avec un ligand de ce type : le (Ar*)-NC(Me)CHC(Me)N-(Ar*) (avec Ar* = 2,4,6-Me₃-C₆H₂) que nous noterons (Ar*)NN.

Un essai à l'échelle RMN a montré que le ligand seul ne réagit pas avec le trisborohydrure de néodyme. A un mélange 1:1 du trisborohydrure de néodyme avec le ligand (Ar*)NN dans le toluène, on ajoute goutte à goutte ½ équivalent de BEM. Après plusieurs étapes d'évaporation à sec et d'ajout de solvants (THF, toluène), on récupère un solide rouge/orange, en partie poudreux et en partie pâteux. La RMN ¹H du produit obtenu (figure 22) présente des signaux attribuables au complexe {(Ar*)NN}Nd(BH₄)_x(THF)_x (x n'a pas pu être intégré), mais aussi ceux du ligand libre (figure 23).

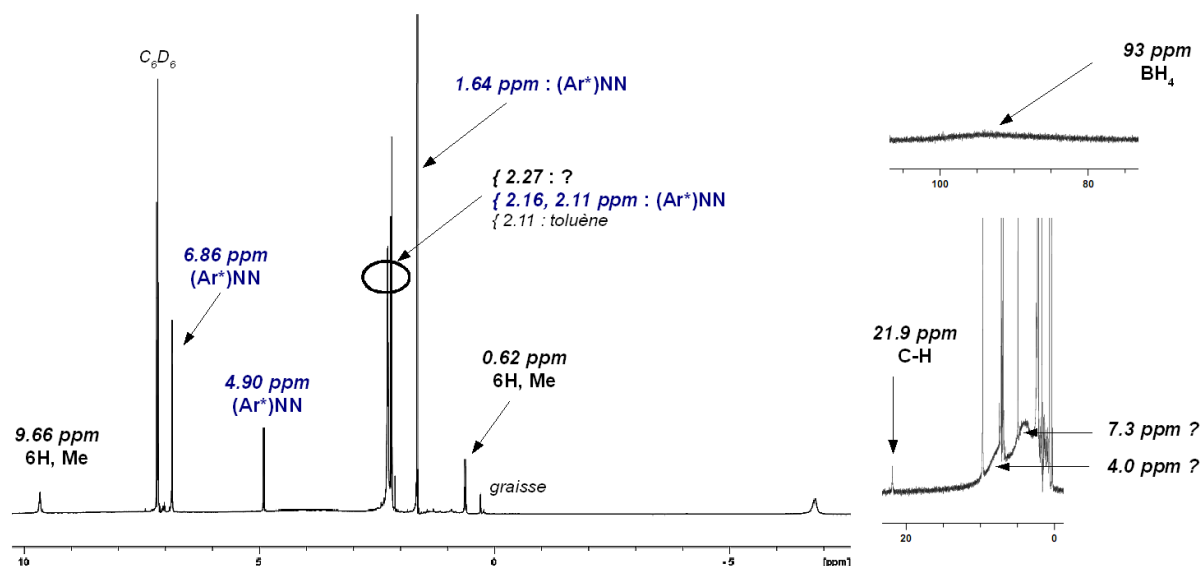
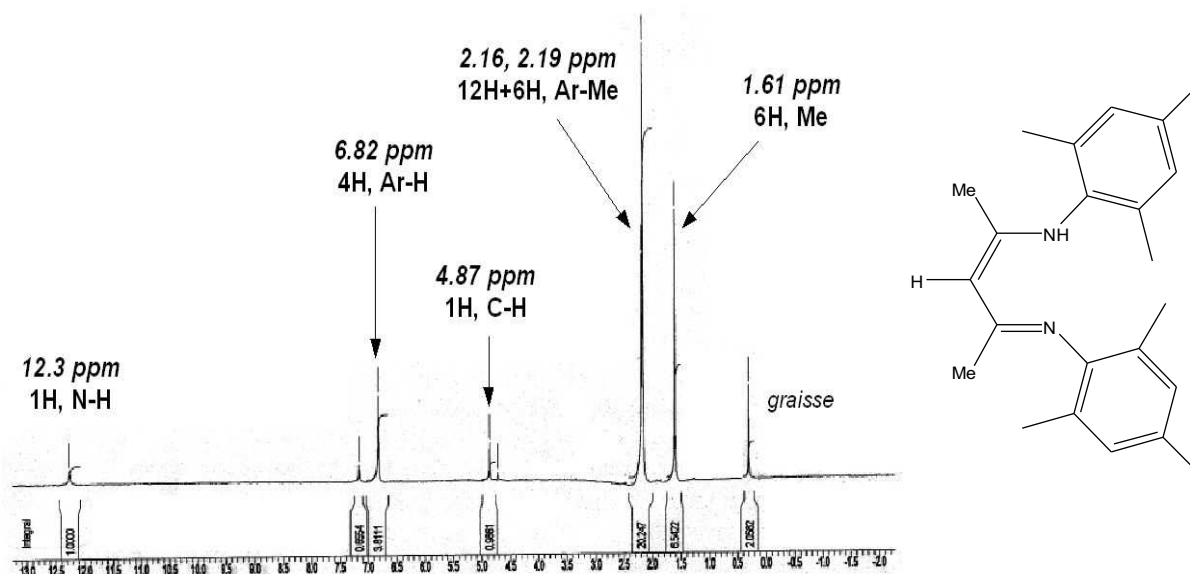


Figure 22: RMN ¹H (C₆D₆) du complexe obtenu

- [61] A. G. Avent, A. V. Khvostov, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.*, **2002**, p1410.
- [62] Q. Shen, Y. Yao, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 647, p180.
- [63] Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, K. Yu, *Organometallics*, **2002**, 21, p819.
- [64] D. Neculai, H. W. Roesky, A. M. Neculai, J. Magull, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 643, p47.
- [65] M. S. Zhou, S. P. Hang, L. H. Weng, W. H. Su, D. S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, p237.
- [66] V. C. Gibson, C. Newton, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, p1895.
- [67] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p2428.

Figure 23: Spectre RMN ^1H (C_6D_6) du ligand seul

Le signal BH_4 est clairement visible autour de 93 ppm (signal très faible et aplati), une valeur se situant plutôt dans la gamme observée pour les borohydrures d'hémi-métalloènes. Le proton porté par le carbone au milieu de la chaîne carbonée est localisé à 21,9 ppm, une valeur proche de celle observée⁶⁷ pour ce même proton dans le complexe $\{(\text{p-tol})\text{NN}\}\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)$. La largeur des signaux à 9,67 et – 6,79 ppm indique qu'ils appartiennent à un composé paramagnétique. Celui à – 6,79 ppm étant le plus intense, on l'attribue au méthyle en ortho du cycle aromatique, le signal à 9,67 ppm correspondant alors au méthyle en para de ce cycle. Le signal à 0,62 ppm intègre pour 6 (en prenant pour référence (1H) le signal à 21,9 ppm), et correspond donc aux méthyles situés sur la chaîne carbonée. La relative finesse de ce signal laisse penser que ces méthyles sont moins influencés par le paramagnétisme du néodyme, d'où leur déplacement proche de celui dans le ligand libre.

Ce spectre RMN présente encore quelques incertitudes. En effet, deux pics très larges sont présents autour de 4,0 et 7,3 ppm (voir zoom, partie droite de la figure 22). Ces signaux pourraient être attribués au THF, qui serait alors présent en très faible quantité (de même que le BH_4), mais dans ce cas le pic très intense situé à 2,27 ppm n'est pas interprété. Une interprétation préférable est que ce pic à 2,27 ppm correspond aux signaux du THF, même s'il est inhabituel qu'ils se présentent sous la forme d'un seul pic et aussi fin. Les signaux à 4,0 et 7,3 ppm sont alors attribués aux protons portés directement par le cycle aromatique. Il est à noter que les signaux de ce type de protons n'étaient pas localisés dans le cas du complexe

$\{(p\text{-tol})\text{NN}\}\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)$.

Ce spectre RMN semble indiquer que le produit formé a bien pour formule $\{(\text{Ar}^*)\text{NN}\}\text{Nd}(\text{BH}_4)_x(\text{THF})_x$, x étant vraisemblablement égal à 2 (par comparaison avec les héli-métallocènes). Le rendement de la synthèse serait dans ce cas de 89 %. Toutefois le ligand libre est également présent en solution, sans qu'il soit possible de dire s'il se décoordonne du métal lors de la mise en solution, ou s'il provient d'une synthèse incomplète. Aucun cristal n'a pu être obtenu pour une éventuelle analyse RX, qui permettrait de définir précisément la structure du complexe synthétisé.

5.2. Ligand fluorène

Les ligands de type « fluorène » ont été peu utilisés tels quels pour les lanthanides^{68,69,70}. Le motif fluorène est généralement intégré à des ligands de type ansa^{71, 72, 73} ou on lui ajoute un bras pouvant se coordonner au centre métallique⁷⁴.

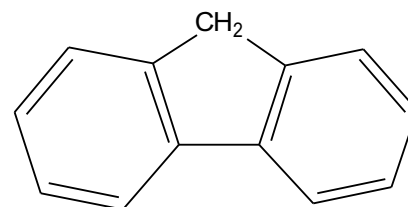


Schéma 22: Fluorène

Des essais en tube RMN ont montré que le fluorène (noté Flu, schéma 22) ne réagit pas spontanément avec le trisborohydrure de néodyme. Lors de l'ajout d'un demi-équivalent de BEM à un mélange 1:1 de (1) et de fluorène, un produit bleu clair insoluble dans le C_6D_6 se forme. Le signal BH_4 est observé à 62 ppm (au lieu de 97 ppm), tandis que les signaux des THF s'élargissent légèrement et se déplacent très faiblement à 4,05 et 1,92 ppm (au lieu respectivement de 4,09 et 2,42 ppm). Les signaux du ligand fluorényle, y compris celui du CH_2 restent inchangés.

Si le benzène est évaporé et que l'on ajoute du THF-d_8 , on obtient une solution jaune. Le signal BH_4 disparaît alors. Les signaux aromatiques du fluorényle ne sont que très légèrement déplacés, mais ils sont par contre notablement élargis. Le signal correspondant au CH_2 est déplacé de 3,49 à 3,87 ppm.

[68] W. J. Evans, T. S. Gummersheimer, T. J. Boyle, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1994**, 13, p1281.

[69] M. H. Lee, J.-E. Hwang, Y. Kim, J. Kim, Y. Do, *Organometallics*, **1999**, 18, p5124.

[70] *WO Patent*, **2007**, 054224, C. Boisson, Michelin.

[71] C. Qian, W. Nie, J. Sun, *Dalton Trans.*, **1999**, p3283.

[72] W. Nie, C. Qian, Y. Chen, S. Jie, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 647, p114.

[73] *Eur. Patent*, **2007**, 1777240, J.-F. Carpentier, Total Petrochemicals.

[74] S. Harder, *Organometallics*, **2005**, 24, p373.

Les changements observés sur le spectre de RMN ^1H dans cette expérience nous ont encouragés à réaliser la synthèse à l'échelle du gramme. A une solution de trisborohydrure de néodyme et de fluorène dans le THF, on ajoute goutte à goutte $\frac{1}{2}$ équivalent de BEM. Après diverses étapes de concentration de la solution jaune et d'ajout de pentane, on obtient une série de cristaux incolores, qui se sont dégradés trop rapidement pour être analysés par RX. Ces cristaux ressemblaient à ceux du $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$, tant par leur aspect (gros cristaux incolores) que par leur dégradation rapide en boîte à gants. Après de nouvelles tentatives de cristallisation, les seuls cristaux obtenus ont été ceux du ligand de départ (fluorène non déprotoné).

Cette synthèse n'a pas permis d'obtenir le complexe $\text{Flu-Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ espéré, même si la RMN semblait indiquer sa formation. Aucune explication n'a pu être trouvée quand à l'échec de cette synthèse.

6. Conclusion

L'essentiel du travail présenté dans cette partie a porté sur la possibilité offerte par les trisborohydrures de lanthanides, d'utiliser une voie équivalente à une métathèse de liaison σ , avec toutefois des conditions expérimentales beaucoup plus souples. En effet, les trisborohydrures de lanthanides sont des composés beaucoup moins sensibles que les alkyles ou les allyles utilisés habituellement, et leur synthèse est extrêmement aisée. Cette nouvelle voie fait intervenir l'alkylation *in situ* par un dialkylmagnésien, puis l'ajout du ligand protoné.

Les complexes de type héli-métallocène obtenus suivant cette méthode se présentent sous la forme de biméalliques ioniques (voir schéma 23) : le néodyme chargé négativement est porteur du ligand Cp^{R} et de trois groupes BH_4^- , tandis que le magnésium est coordonné par 6 molécules de THF. Le motif néodyme se répète deux fois.

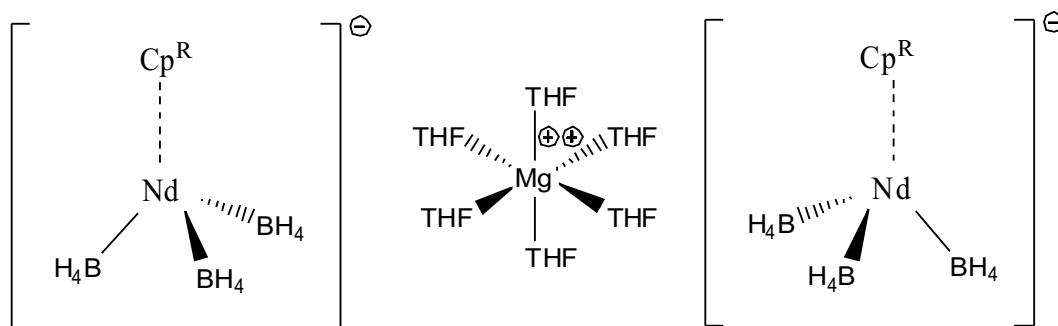


Schéma 23: Structure générale des héli-néodymocènes obtenus par la route B/A

De manière bien plus intéressante encore, la synthèse du complexe voulu peut se faire *in situ*, l'espèce étant générée directement dans le milieu réactionnel. Il a pu être montré que les trois systèmes catalytiques (issus de la métathèse ionique, de la « B/A route » et obtenu totalement *in situ*, voir le schéma 4 P 26) présentent des propriétés catalytiques identiques.

L'étude élargie aux ligands C_5H_5 et $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ph}_3$ a permis d'établir que la *trans*-stéréospécificité du système est liée à l'encombrement stérique autour du métal alors que l'activité dépend plus de la richesse électronique du métal, elle-même modulée par le caractère donneur des ligands.

La « B/A route » a pu être étendue, en partie du moins, aux métallocènes. Dans certaines conditions, le produit est identique à celui de la métathèse ionique. Dans d'autres conditions, une structure biméallique trinuécléaire est obtenue (schéma 24). Dans cette structure, le lanthanide porte deux ligands BH_4 , l'un étant terminal, l'autre pontant de manière covalente avec le magnésium.

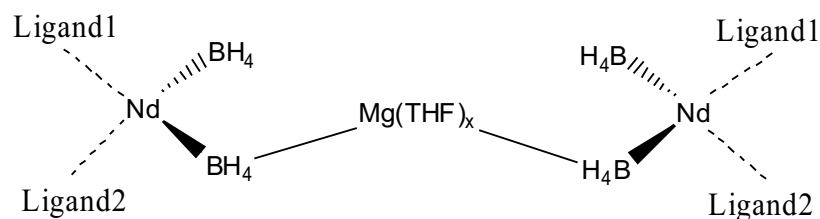


Schéma 24: Structure générale des métallocènes obtenus – Ligand1 et Ligand2 peuvent être des cycles Cp^R , mais aussi d'autres ligands (comme dans le cas du ligand $(C_5Me_4)-(Z)-NPh-X = 3$ ou 4.

De manière surprenante, ces complexes montrent tous une activité, même faible en polymérisation de l'isoprène. La synthèse de ces catalyseurs mono-sites ne permet pas pour autant une amélioration des propriétés catalytiques du système par rapport au système basé sur l'hémi-néodymocène $Cp^*Nd(BH_4)_2(THF)_2$ / BEM.

Enfin si les synthèses ont essentiellement porté sur le néodyme, les complexes de samarium sont également accessibles. Il faudra toutefois optimiser les conditions de synthèses pour obtenir de meilleurs rendements. Sans aucun doute, les autres membres de la famille des lanthanides doivent pouvoir être obtenus de la même manière.

Une nouvelle famille de borohydrure porteurs de ligands azotés (triméthyltriazacyclononane) a été obtenue avec de bons rendements. Seule l'analyse cristallographique fait défaut. Le ligand n'est que peu déplacé par un ajout de THF ou d'un solvant azoté comme la pyridine. Dans le cas de la polymérisation de l'isoprène, le cycle, quoique relativement rigide (cf. la différenciation des CH_2 en RMN 1H de tous les complexes) n'entraîne aucun gain en performances catalytiques.

Pour conclure, les possibilités offertes par les borohydrures n'ont été qu'à peine explorées lors de ce travail. Des travaux publiés récemment illustrent le grand potentiel des borohydrures. Il a été montré dans notre équipe^{75,76} que l'ajout d'un agent cationisant tel que $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ sur le trisborohydrure mène à un cation bisborohydrure (voir schéma 25). L'équipe d'Okuda a également publié très récemment⁷⁷ sur ce même sujet.

[75] *FR Patent*, **2008**, 2906534, Rhodia Recherches et Technologies / CNRS et M. Visseaux.

[76] M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, T. Mathivet, M. Destarac, *Dalton Trans.*, **2008**, acceptée.

[77] D. Robert, M. Kondracka, J. Okuda, *Dalton Trans.*, **2008**, p2667.



Schéma 25: Synthèse d'un cation à partir du trisborohydrure de néodyme

Une équipe chinoise⁷⁸ a fait réagir des trisborohydrures de lanthanides avec diverses cétones. Les produits obtenus polymérisent l' ϵ -caprolactone, donnant des polymères fonctionnalisés, c'est-à-dire présentant le motif de la cétone en bout de chaîne.

Enfin, des travaux préliminaires ont montré que le phénol réagit spontanément sur le trisborohydrure de néodyme pour donner un phénate. Pour des phénates substitués, un demi-équivalent de magnésien par ligand est nécessaire, la réaction n'ayant plus lieu spontanément (voir schéma 26).

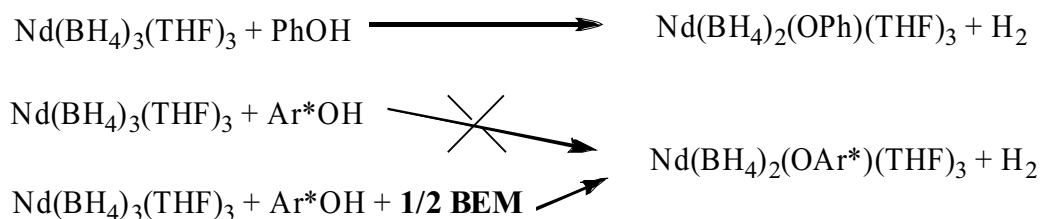


Schéma 26: Synthèse de phénates à partir du trisborohydrure de néodyme

Il est donc possible, du moins en théorie, de coordonner sur le lanthanide tout ligand possédant un proton labile dans sa forme acide (voir équation 11) par réaction avec le trisborohydrure, assistée ou non d'un dialkylmagnésien. Cette démarche offre donc un grand potentiel d'investigation.



Equation 11: Il est théoriquement possible de fixer tout ligand L possédant un proton labile dans sa forme acide

[78] G. Wu, W. Sun, Z. Shen, *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, 68, p822.

Chapitre 4 :

Copolymérisations et

Fonctionnalisations

CHAPITRE 4 : COPOLYMERISATIONS ET FONCTIONNALISATIONS

1. Copolymérisation statistique isoprène/styrène

Il a été démontré dans notre laboratoire, que le système utilisé dans la partie précédente (borohydrure de lanthanide alkylé par un dialkylmagnésien) présente également une bonne activité en polymérisation du styrène^{1,2}. Le rendement est quantitatif en quelques heures à 50°C pour les deux systèmes (Nd(BH₄)₃(THF)₃ / BEM et Cp*Nd(BH₄)₂(THF)₂ / BEM). Chose assez inhabituelle, le lanthane est la terre rare la plus active pour cette polymérisation, même s'il semblerait que le système à base de néodyme présente une meilleure efficacité d'amorçage*. La polymérisation du styrène par le trisborohydrure suit, comme pour l'isoprène, une loi cinétique d'ordre 1. La différence la plus importante entre les deux systèmes est la possibilité de transfert au magnésium (voir schéma 1) lors de la polymérisation du styrène, ce qui ne semble pas possible en isoprène avec ces systèmes, dans des conditions expérimentales similaires. Les masses molaires calculées pour les différents polystyrènes obtenus correspondent aux masses molaires mesurées lorsque l'on prend en compte deux chaînes de polystyrène par atome de magnésium. Enfin, si le système catalytique à base de trisborohydrure de néodyme conduit à un polystyrène atactique, le système basé sur l'hémi-métallocène permet d'obtenir un polymère syndioriche à 85 %, avec comme dans le cas du polyisoprène, un contrôle encore amélioré des grandeurs molaires (IP < 1,3).

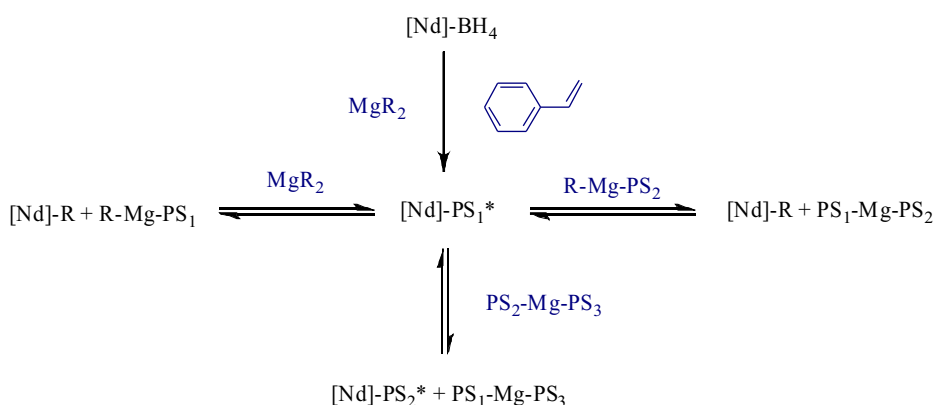


Schéma 1: Mécanisme de transfert au magnésium lors de la polymérisation du styrène. PSi représente une chaîne de polymère en croissance*

[1] P. Zinck, M. Visseaux, A. Mortreux, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, p1943.

[2] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, *Polymer*, **2007**, 48, p4609.

* Efficacité d'amorçage : $[Mn_{calc}]/[Mn_{exp}]$, représente le nombre de chaîne en croissance par métal.

Il nous a ainsi paru intéressant d'appliquer ces systèmes catalytiques à la copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène.

1.1. Approche bibliographique

Les copolymères de styrène et de diène sont d'une importance particulière compte tenu de leur application dans plusieurs secteurs industriels : adhésifs, agents de teinture, compatibilisants et élastomères³. L'élaboration de tels copolymères demeure difficile car ces 2 types de monomères se comportent différemment vis à vis des catalyseurs (activité, transfert...).

Si le polystyrène syndiotactique possède de très bonnes propriétés mécaniques ainsi que physicochimiques tels qu'un haut point de fusion (environ 270 °C), un fort taux de cristallinité, un haut module d'élasticité, une faible constante diélectrique, et une excellente résistance à la chaleur et aux attaques chimiques^{4,5}, il possède un inconvénient qui limite son champ d'application : sa fragilité.

De même, les polydiènes *trans*-réguliers posent des problèmes de mise en oeuvre à cause de leur fort taux de cristallinité. Il est ainsi nécessaire de chauffer ces polymères en vue de leur utilisation en plasturgie. Cette étape de chauffage est effectuée en stockant le polymère quelques jours dans des « hot houses »* (environ 40 °C). Celle-ci entraîne souvent une oxydation du polymère, des couplages de chaînes, et donc une perte des propriétés intrinsèques du polymère initial.

L'insertion d'un faible taux de styrène dans le squelette du polydiène-1,4-*trans* ou de diène dans un squelette de polystyrène syndiotactique permet de moduler la cristallinité du matériau, sans toutefois entraîner une perte importante de ses propriétés physiques^{6,7}.

Plusieurs brevets démontrent ainsi l'intérêt suscité par les copolymères de diènes conjugués avec le styrène. Dow utilise des copolymères statistiques d'oléfines avec un monomère

[3] M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, A. Dormond, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2485-2488.

[4] W. Tomotsu, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1998**, 128, p167.

[5] M. Malanga, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, p1869.

* Terme que l'on peut traduire littéralement par « maisons chaudes ».

[6] *US Patent*, **2002**, 0183469, A. F. Halasa, The Goodyear Tire and Rubber Company.

[7] Y. Luo, J. Baldamus, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p13910.

porteur d'un groupement aromatique comme compatibilisant pour bitumes⁸. Goodyear affirme que les copolymères HTSBR ("*High Trans Styrene Butadiene Rubber*", gommess butadiène-styrène à fort taux de *trans*) permettent une balance idéale des propriétés du copolymère, lorsque le taux de styrène inséré est faible⁹. Ricci et al. décrivent la synthèse de copolymères statistiques isoprène-butadiène 1,4-*trans*, pour lesquels le taux de cristallinité dépend du taux d'isoprène dans le copolymère¹⁰.

Il est intéressant de noter que les propriétés physiques du polyisoprène-1,4-*trans* vulcanisé sont, sur plusieurs points tels que la dureté ou la résistance à l'abrasion, bien meilleures que celles du polyisoprène-1,4-*cis*^{11,12} ou du polybutadiène-1,4-*cis*¹³. Ainsi, des pneumatiques dont la bande de roulement, ainsi que les flancs contiennent du polydiène-1,4-*trans* présentent un module plus élevé, une meilleure résistance à la fatigue, et une meilleure résistance à l'abrasion. Les catalyseurs permettant l'insertion de styrène dans un polyisoprène-1,4-*trans* sont donc intéressants non seulement sur le plan académique, mais aussi du point de vue de leurs applications pratiques.

Les copolymères styrène-diène, communément appelés caoutchoucs SBR ("*styrene-butadiene rubbers*"), sont classiquement synthétisés par des procédés radicalaires ou ioniques, conduisant à des matériaux peu ou pas stéréoréguliers. De meilleures sélectivités ont été atteintes avec le développement de la catalyse par les métaux de transition¹⁴. Le copolymère poly[(1,4-*cis*-butadiène)-co-styrène] a été, de loin, le plus étudié des SBR stéréoréguliers¹⁵ certainement à cause du faible coût du butadiène par rapport à d'autres diènes conjugués. L'isoprène a également été utilisé comme monomère dans des copolymérisations statistiques radicalaires avec le styrène¹⁶. La copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène par

[8] *WO Patent*, **1998**, 22535, J. C. Stevens, The Dow Chemical Company.

[9] *US Patent*, **2004**, 0039104, K. A. Bates, The Goodyear Tire and Rubber Company.

[10] *WO Patent*, **2003**, 022919, G. Ricci, ENI S.P.A., POLYMERI Europa S.P.A.

[11] P. Boochathum, W. Prajudtake, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, p417.

[12] P. Boochathum, S. Chiewnawin, *Eur. Polym. J.*, **2001**, 37, p429.

[13] J. Song, B. Huang, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, p81.

[14] B. A. Dolgoplosk, S. I. Beilin, Y. V. Korshak, K. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova, *J. Polym. Sci.*, **1973**, 11, p2569.

[15] S. K. H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci.*, **2003**, C43, p581.

[16] E. Dyer, D. L. Munroe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, p2726.

un système anionique a été rapportée une décennie plus tard¹⁷. A notre connaissance, la copolymérisation statistique à l'aide de catalyseurs de coordination ne date que des années 1990. A ce jour, le nombre de publications relatives à l'insertion de styrène dans un squelette polydiène stéréorégulier demeure très restreint.

Les équipes de Zambelli¹⁸ et de Naga¹⁹ rapportent l'utilisation de systèmes combinant un hémimétallocène de titane et le méthylaluminoxane (schéma 2) pour la copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène. Si le taux d'insertion de l'isoprène dans le polystyrène est élevé (jusqu'à 55 %), l'activité du catalyseur décroît quand on augmente le taux d'isoprène dans le milieu réactionnel (quelques % de rendement, pour un temps de 68 h à 40 °C).

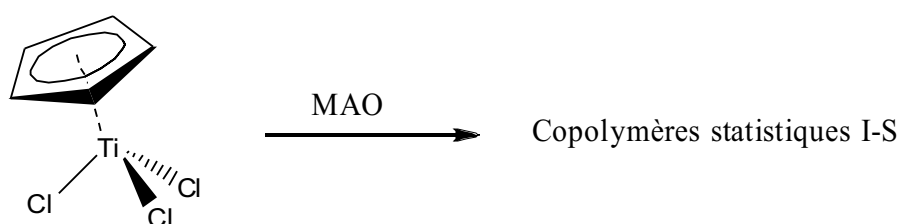


Schéma 2: Utilisation d'un héli-titanocène pour la copolymérisation statistique de l'isoprène et du styrène

- Refs 18 et 19

Des systèmes catalytiques composés d'acétylacétonate de nickel $\text{Ni}(\text{acac})_2$ et méthylaluminoxane (schéma 3) permettent également la copolymérisation du styrène avec l'isoprène^{20,21}. Les rapports de réactivité sont estimés à des valeurs proches de 1 pour les deux monomères, le taux d'insertion de styrène dans le polyisoprène-1,4-*cis* (à 80-85 %) est égal au taux de styrène dans le milieu réactionnel, et la courbe GPC du copolymère est monomodale. Comme pour les systèmes à base de titane, le rendement diminue de manière importante lorsqu'on augmente la quantité d'isoprène dans la solution (moins de 8 %, pour 1 h de réaction à 30 °C, soit une activité maximale de 1 kg/mol Ni/h).

[17] D. J. Kelley, A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, p1597.

[18] C. Pellechia, A. Proto, A. Zambelli, *Macromolecules*, **1992**, 25, p4450.

[19] N. Naga, Y. Imanishi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2003**, 41, p939.

[20] K. Endo, K. Masaki, *Kobunshi Ronbunshu*, **1994**, 51, 652; *Chem. Abstr.*, **1994**, 121, 281314j.

[21] K. Endo, K. Masaki, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1995**, 16, 779.

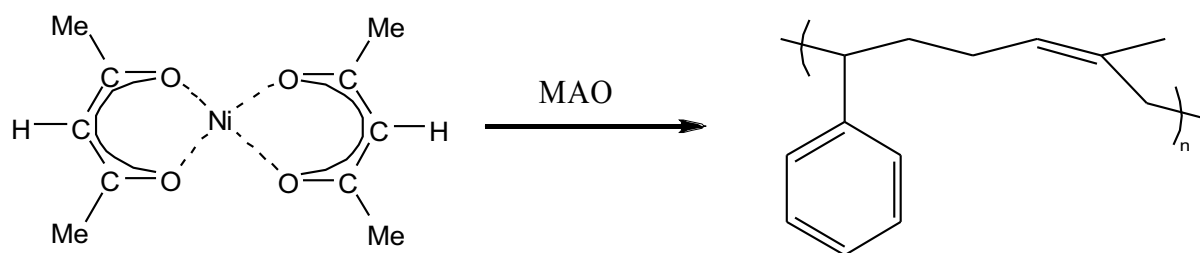


Schéma 3: Utilisation d'un $\text{Ni}(\text{acac})_2$ pour la copolymérisation isoprène-styrène – Refs 20 et 21

Song *et al.* utilisent des systèmes à base de carboxylates de lanthanides de type $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Ln}/\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n/(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ pour la copolymérisation statistique de l'isoprène ou du butadiène avec le styrène²². Les rendements sont meilleurs que pour les systèmes précédents, et l'évolution de l'activité est inverse : une augmentation de la quantité de monomère diénique entraîne une augmentation de l'activité. L'utilisation du triméthylaluminium AlMe_3 permet l'insertion de 31 % de styrène dans un polyisoprène *trans* à 93 %. Dans le cas du butadiène avec un autre aluminium, la polymérisation est *cis*-stéréospécifique jusqu'à 98 %, avec un taux d'insertion d'environ 30 % de styrène. Une insertion plus importante de styrène (jusqu'à 60 %) se fait au détriment de la *cis*-stéréorégularité (qui passe à 70 %) du squelette polydiène. On peut noter à nouveau que le néodyme est le plus actif des lanthanides dans ces systèmes. Un système ternaire $(\text{Nd}(\text{OCOR})_3/\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Et}_2\text{AlCl})$ très similaire au précédent a été utilisé par Furukawa *et al.*²³ pour cette même copolymérisation, avec un taux d'insertion de 20 % d'isoprène dans le polystyrène. Dans les deux cas, aucune indication n'est donnée au sujet des masses molaires et de l'indice de polymolécularité des copolymères obtenus.

Plus récemment encore, Shen *et al.* ont rapporté l'efficacité du système $\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Bu}_2\text{Mg}/\text{CHCl}_3$ pour cette copolymérisation²⁴, toujours avec une activité faible (moins de 5 kg/mol Nd/h à 60 °C), mais cette fois l'insertion de styrène (jusqu'à 51 %) ne se fait pas au détriment de la sélectivité du système qui demeure à 90-95 % *cis* dans tous les cas. Enfin, la même équipe a publié récemment²⁵ l'utilisation de trichlorures de lanthanides, alkylés par le triisobutylaluminium Al^iBu_3 . L'activité est légèrement supérieure, mais l'insertion de styrène reste faible (moins de 15 %), et l'indice de polymolécularité du

[22] Y. Jin, P. Wang, F. Pei, G. Cheng, L. Cui, C. Song, *Polym. Commun.*, **1996**, 37, p349.

[23] E. Kobayashi, S. Kaita, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **1998**, 36, p2283.

[24] Q. Zhang, X. Ni, Y. Zhang, Z. Shen, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, 22, p1493.

[25] X. Xu, X. Ni, Z. Shen, *Chin. J. Chem.*, **2004**, 22, p764.

copolymère obtenu est élevé (~ 6). L'avantage de ce système est que la *cis*-stéréorégularité demeure autour de 97 %.

1.2. Résultats

Nous avons réalisé des expériences de polymérisation statistique de l'isoprène avec le styrène. Les "blancs" (en présence de monomère seul, de magnésien seul ou en présence de pré-catalyseur borohydrure seul) ont été réalisés à 50 °C dans le toluène. Dans le cas de l'isoprène, aucune conversion n'est observée après 24 h. Pour le styrène, environ 5 % de conversion est observée après 48 h dans tous les cas. Cette conversion correspond à celle obtenue pour le styrène seul dans les mêmes conditions par voie thermique²⁶. Nous pouvons donc conclure que ni les borohydrures, ni les dialkylmagnésiens utilisés n'amorcent l'homopolymérisation du styrène ou de l'isoprène dans nos conditions expérimentales. Les résultats d'expériences de copolymérisation conduites avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (1) / BEM sont reportés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1: Résultats de copolymérisation Ip/St par un trisborohydrure de lanthanide

N ^o ^a	Précata ^b	S _{initial} mol-%	Rdt %	Rdt/I ^c %	Activité kg/mol/h	S _{inséré} ^d mol-%	Microstructure PI ^d <i>trans</i> / <i>cis</i> / 3,4
1	1	0	85	85	60	-	96,0 / 2,0 / 2,0
2	1	20	67	88	54	5	98,0 / ~ 0 / 2,0
3	1	50	41	90	38	15	97,0 / 1,0 / 2,0
4	2	50	12	24	13	11	94,0 / 4,0 / 2,0
5	1	80	16	79	17	27	98,0 / 2,0 / ~ 0
6	1	100	17	-	18	-	-

a) $[\text{Ln}] = 10\text{mmol}$, $[\text{Mg}]/[\text{Ln}] = 1$, 1mL toluène, $[\text{I+S}]/[\text{Ln}] = 2000$, 2h à 50°C

b) 1 : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, 2 : $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

c) Rendement calculé par rapport à l'isoprène. Représente la conversion en isoprène.

d) Déterminé par RMN ^1H et ^{13}C

D'après le tableau 1, le rendement global chute lorsque l'on augmente la quantité de styrène dans le milieu réactionnel (exp 2 à 5), se rapprochant progressivement du rendement observé pour une homopolymérisation du styrène (exp 6). Toutefois, la conversion en isoprène et donc le rendement calculé par rapport à la quantité d'isoprène introduite initialement (et dont on a

[26] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p1289.

retranché la quantité de styrène inséré, déterminée par analyses RMN ^1H et ^{13}C), reste relativement stable, avec des valeurs supérieures à 80 %.

L'activité calculée pour le système à base de néodyme est l'une des meilleures observées pour une copolymérisation statistique de l'isoprène avec le styrène : 15-55 kg/mol Nd/h, pour 0,1-10 pour les autres systèmes à base de terre rares^[28-25], 40 pour le système à base de nickel²¹, et 200 pour celui à base de titane^{18,19}. Comme on pouvait s'y attendre, le taux d'insertion de styrène dans le copolymère augmente lorsque l'on augmente la proportion de styrène dans le milieu réactionnel de 5 % à 20 % de styrène initialement introduit, à 27 % avec 80 % de styrène dans le milieu initial.

Le remplacement du néodyme par le lanthane entraîne une nette baisse de l'activité – comme dans le cas de l'homopolymérisation de l'isoprène – ainsi que du taux d'insertion du styrène (exp 4, 13 kg/mol La/h, 11 % de styrène inséré).

Il est à noter que la présence de styrène dans le milieu réactionnel, même en quantité importante, ne vient pas perturber la sélectivité de la réaction envers l'isoprène. Ainsi le taux d'unités *trans* dans le copolymère reste supérieur à 96%, avec quelques pourcents de défauts *cis*, et 3,4 déjà observés pour l'homopolymérisation de l'isoprène (exp 1). Ceci contraste avec les systèmes *cis*-sélectifs (cf. partie bibliographie) : dans ces derniers, l'augmentation du rapport $[\text{S}] / [\text{I}]$ entraîne généralement une baisse importante de la stéréorégularité du polymère, la quantité d'unités 1,4-*cis* diminuant au profit des unités 1,4-*trans* et 3,4^{*2}. On explique généralement la sélectivité *cis* par un mécanisme de coordination de type back-biting en homopolymérisation des diènes, où la double liaison de l'avant-dernière unité monomère vient se coordonner au centre métallique²⁷ (voir schéma 4).

[27] J. Furukawa, *Pure Appl. Chem.*, **1975**, 42, p495.

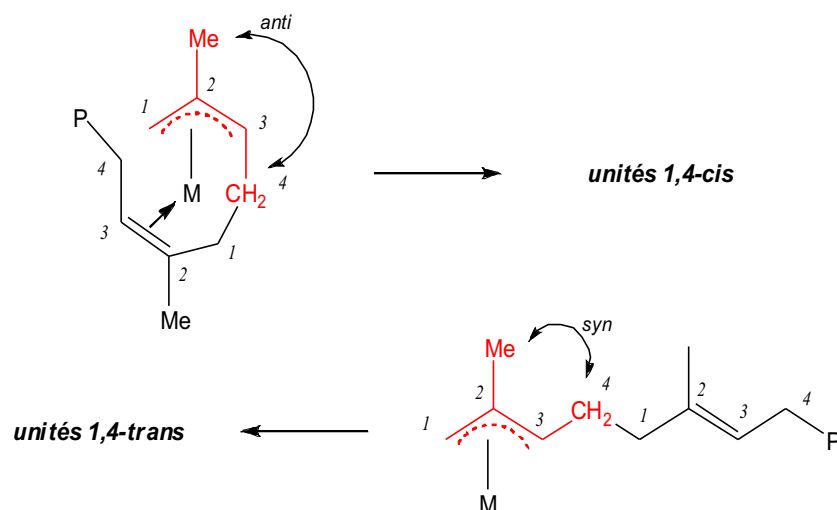


Schéma 4: Mécanisme du back-biting favorisant l'insertion d'unités en 1,4-cis

En présence d'un deuxième co-monomère cette coordination est perturbée, favorisant une isomérisation *syn-anti* de l'espèce active et donc une chute du taux de *cis* (cf. partie bibliographie). Dans notre cas, le polyisoprène étant à 95 % 1,4-*trans*, on peut penser que ce phénomène de back-biting n'a pas lieu²⁸. Ceci explique l'absence d'influence du deuxième co-monomère sur la stéréorégularité du squelette polydiénique.

Les analyses CES des copolymères (figure 1) révèlent une courbe monomodale, ce qui est un premier argument pour affirmer qu'il n'y a pas formation de l'un ou l'autre des homopolymères dans nos conditions expérimentales.

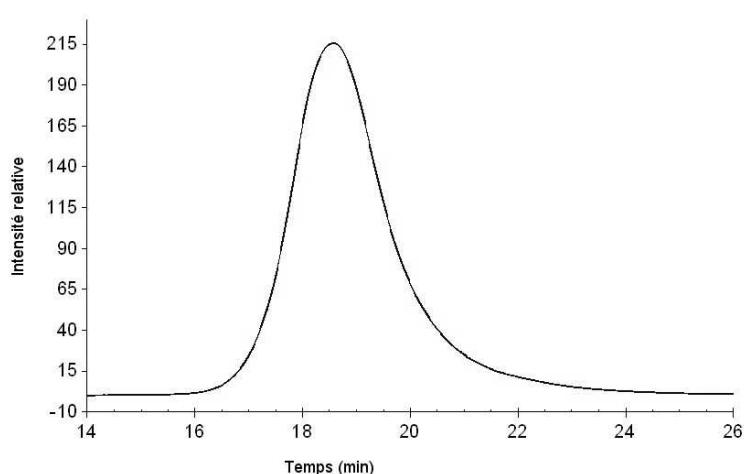


Figure 1: Courbe CES du copolymère PI-co-S obtenue dans l'exp 3

[28] R. Improta, A. Peluso, *Macromolecules*, **1999**, 32, p6852.

Dans tous les cas, on observe (tableau 2) une distribution étroite des masses molaires ($I_p < 2$) ce qui permet de confirmer l'aspect monosite de la catalyse déjà observé en homopolymérisations de l'isoprène et du styrène. Les masses molaires diminuent progressivement avec l'insertion du styrène. Le rendement de la copolymérisation étant globalement celui en isoprène, il est donc normal de voir les masses diminuer lorsqu'on introduit moins d'isoprène dans le milieu de polymérisation.

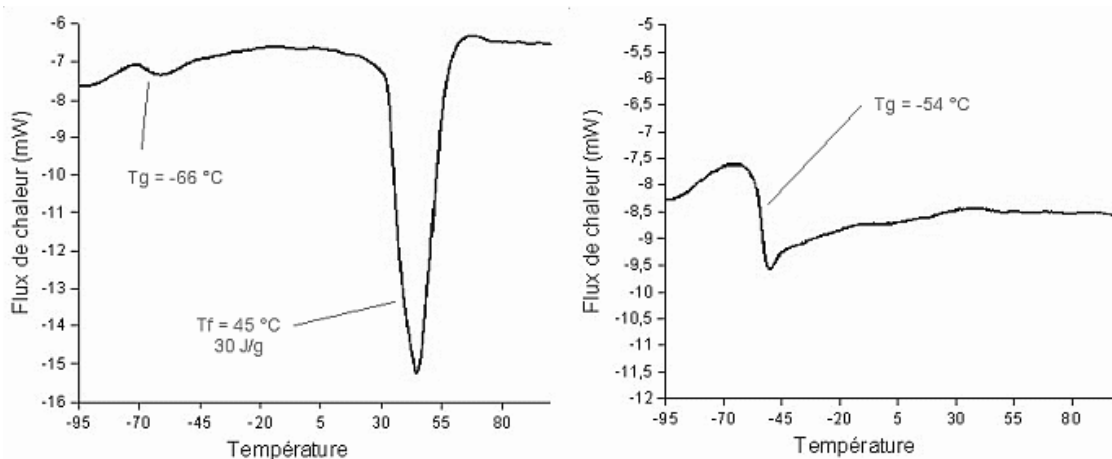


Figure 2: Courbes DSC : à gauche, PI-1,4-trans; à droite copolymère de l'exp 3

Les analyses effectuées par DSC (voir tableau 2) permettent d'observer la perte de cristallinité du polyisoprène, au fur et à mesure de l'insertion des motifs styréniques. En effet, le polyisoprène-1,4-*trans* seul est un matériau semi-cristallin (aspect de poudre blanche), avec une température de transition vitreuse $T_g = -68\text{ °C}$, et une température de fusion $T_f = 45\text{ °C}$. Avec 5 % de styrène inséré, la cristallinité est divisée par 2, tandis qu'avec 15 % de styrène, le matériau obtenu ne possède plus de cristallinité (aspect gluant, translucide). La DSC ne montre à ce stade plus de trace de fusion, ni de T_g autour de 100 °C caractéristique de segments polystyrène suffisamment longs (voir figure 2). Ceci est un argument supplémentaire qui confirme que des homopolymères ne sont pas formés dans nos conditions expérimentales. On remarquera également que plus le copolymère contient d'unités de styrène, plus la température de transition vitreuse est décalée vers des températures plus hautes (antiplastification).

Tableau 2: Résultats de copolymérisation par les système $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM

N^{Oa}	Précata ^b	$\text{S}_{\text{inséré}}$ <i>mol-%</i>	Mn_{exp} <i>g/mol</i>	Ip	Tg^c $^{\circ}\text{C}$	Tf^c $^{\circ}\text{C}$	ΔH^c <i>J/g</i>
1	(1)	-	72 000	2,0	-66	45	30
2	(1)	5	65 000	1,6	-61	39	16
3	(1)	15	43 000	1,8	-54	-	-
4	(8)	11	15 000	1,5	-63	-	-
5	(1)	27	23 000	1,8	-40	-	-
6	(1)	-	10 000	1,6	n.d.	n.d.	n.d.

a) $[\text{Ln}] = 10\mu\text{mol}$, $[\text{Mg}]/[\text{Ln}] = 1$, 1mL toluène, $[\text{I+S}]/[\text{Ln}] = 2000$, 2h à 50°C

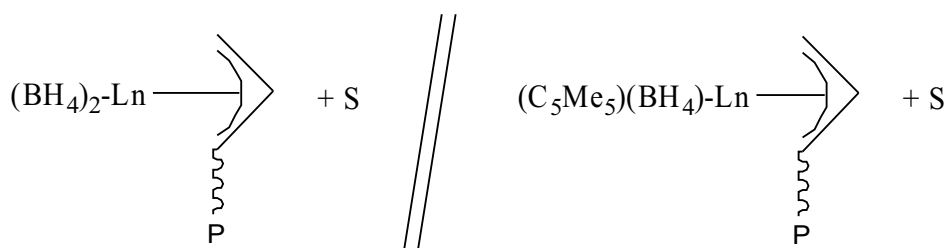
b) Rappel : (1) : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, (8) : $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

c) Déterminé par DSC ($v = 10^{\circ}\text{C/min}$)

Les mêmes expériences ont été conduites en utilisant le système $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (2) / BEM. Les résultats sont reportés dans les tableaux 3 et 4. Les évolutions générales sont les mêmes que pour le système précédent :

- Le rendement global diminue quand on augmente la quantité de styrène dans le milieu réactionnel, mais si l'on prend en compte le rendement en isoprène, celui-ci reste stable (de l'ordre de 70 %). L'activité de ce système est légèrement moins élevée que celle du système basé sur le trisborohydrure mais pas de manière suffisamment significative pour pouvoir en tirer des conclusions franches.
- Le taux de styrène inséré augmente lorsque le milieu réactionnel initial est plus riche en styrène, jusqu'à 32 % pour un rapport molaire initial 80/20 (S/I). La présence du ligand pentaméthylcyclopentadiényle (Cp^*) dans la sphère de coordination du néodyme permettrait ainsi un taux d'insertion légèrement supérieur en styrène dans le copolymère par rapport au système basé sur le trisborohydrure (32 % vs. 27%).

Lorsque l'on compare les activités des différents systèmes pour l'homopolymérisation de de l'isoprène, on peut remarquer qu'en néodyme, le système basé sur le trisborohydrure est plus actif que celui basé sur l'hémimétallocène, alors qu'en lanthane la tendance est inversée. Pour la polymérisation du styrène, les séries trisborohydrures sont systématiquement plus actives que les séries hémimétallocènes. Il n'est donc pas possible de tirer une conclusion à propos de la copolymérisation, par simple observation des résultats en homopolymérisation. Le meilleur taux d'insertion de styrène avec le système (2) / BEM tient à une plus grande facilité pour le styrène à s'insérer dans la liaison $[\text{Ln}]$ -allyle portée par le $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2$ que dans celle portée par un $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2$ (schéma 5).



*Schéma 5: Le styrène (S) semble s'insérer plus facilement dans la liaison [Ln]-allyle du $Cp^*Ln(BH_4)(allyle-P)$ que dans celle du $Ln(BH_4)_2(allyle-P)$. Les THF ont été omis pour des raisons de clarté. P : chaîne de polymère en croissance.*

*Tableau 3: Copolymérisation statistique isoprène-styrène par le système $Cp^*Nd(BH_4)_2(THF)_2$ / BEM*

N ^o ^a	Précata ^b	St _{initial}	Rdt global	Rdt Ip	Activité	St _{inséré} ^c	Microstructure PI ^c
		mol-%	%	%		mol-%	
7	(2)	0	66	66	47	-	98,0 / 0,0 / 2,0
8	(2)	20	54	70	42	5	97,0 / 0,0 / 3,0
9	(2)	50	34	74	32	16	98,0 / 0,0 / 2,0
10	(2)	80	13	69	15	32	96,0 / ~ 0 / 4,0
11	(2)	100	8	-	8	-	-

a) [Ln] = 10 μmol, [Mg]/[Ln] = 1, 1 mL toluène, [Ip+St]/[Ln] = 2000, 2h à 50°C

*b) Rappel : (2) : $Cp^*Nd(BH_4)_2(THF)_2$*

c) Déterminé par RMN ¹H et ¹³C

Un élément d'autant plus remarquable de ce système est que la *trans*-stéréospécificité élevée (98 %) est conservée, tout comme elle l'était déjà en série trisborohydrure de néodyme (mais à un taux de 95 %). La légère augmentation du taux de défauts 3,4 en présence de fortes quantités de styrène (exp 10) pourrait s'expliquer par une gêne à la coordination η^4 -*cis* de l'isoprène.

Quant aux masses molaires (voir tableau 4), globalement leur distribution est légèrement plus étroite en série Cp* par rapport à la série trisborohydrure comme déjà vu en homopolymérisation de l'isoprène. Lorsque le milieu réactionnel initial est plus riche en styrène la valeur de l'indice de polymolécularité diminue (exp 7 à 11). Il avait été remarqué que la distribution des masses s'élargit avec la conversion en homopolymérisation de l'isoprène (voir chap 2). On retrouve donc le même phénomène lors de la copolymérisation.

L'insertion de seulement 5 % de styrène supprime toute cristallinité au copolymère (tableau 4, exp 8). Cette insertion a les mêmes conséquences sur la T_g (baisse de 5 °C) qu'en série

trisborohydrure. Le taux de cristallinité est diminué d'un facteur 2. La baisse de la valeur de la T_g est proportionnelle au taux de styrène inséré, et ce pour les deux systèmes catalytiques (figure 3). Seule la valeur de la T_g obtenue pour l'expérience 8 dénote avec cette tendance générale. Celle-ci n'ayant pas pu être vérifiée, nous nous garderons d'en tirer une quelconque conclusion.

Tableau 4: Copolymérisation statistique isoprène-styrène par le système $Cp^*Nd(BH_4)_2(THF)_2$ / BEM

N^{oa}	Précata ^b	$S_{inséré}$ mol-%	Mn_{exp} g/mol	I_p	T_g^c °C	T_f^c °C	ΔH^c J/g
7	3	-	67 000	1,8	-66	58	33
8	3	5	66 000	1,6	-66	-	-
9	3	16	47 000	1,4	-51	-	-
10	3	32	27 000	1,4	-30	-	-
11	3	-	8 000	1,5	n.d.	n.d.	n.d.

a) $[Ln] = 10 \mu mol$, $[Mg]/[Ln] = 1$, 1mL toluène, $[I+S]/[Ln] = 2000$, 2h à 50°C

b) 3 : $Cp^*Nd(BH_4)_2(THF)_2$

c) Déterminé par DSC ($v = 10$ °C/min)

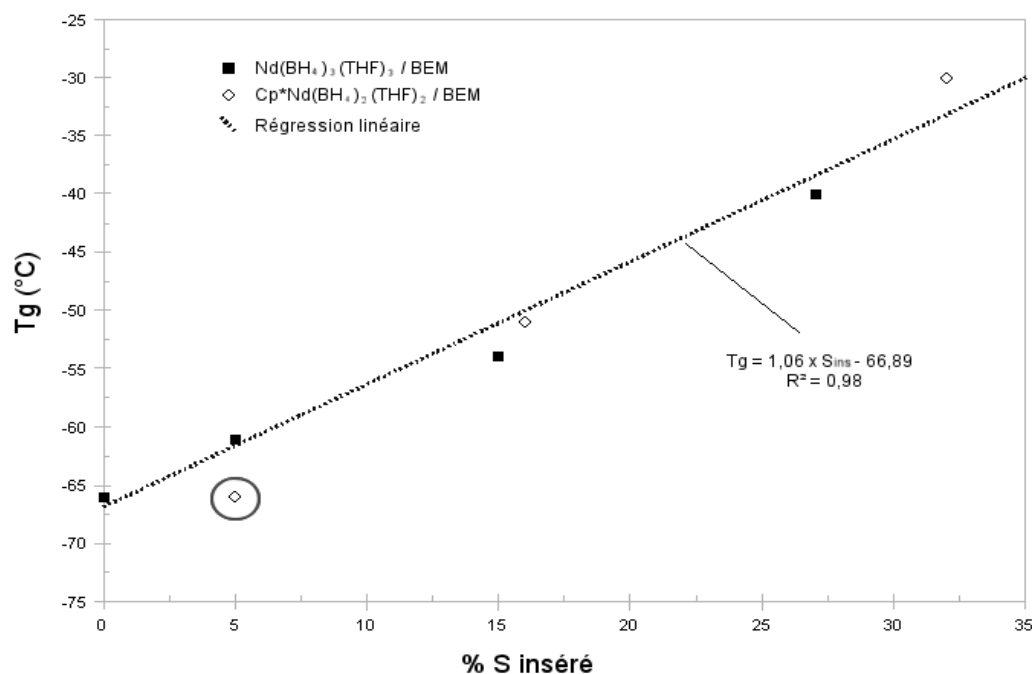


Figure 3: Tracé de la T_g en fonction du taux de styrène inséré. La régression linéaire tient compte des deux systèmes catalytiques en même temps, mais exclut le point entouré (exp 8).

Le spectre de RMN ^1H du copolymère (figures 4 et 6) peut-être décrit comme la superposition des signaux correspondant aux protons aromatiques du styrène et au polyisoprène-1,4-*trans*, avec des signaux supplémentaires (voir plus loin). De même en RMN ^{13}C (figure 6), on retrouve les 5 résonnances principales du polyisoprène-1,4-*trans* : 16 ppm (CH_3), 27 et 39 ppm (CH_2), 124 et 137 ppm ($=\text{C}-$); les signaux des groupes phényles des unités styrène insérées sont observés vers 128 ppm. On remarque également la présence de signaux excédentaires dans la zone aliphatique (< 100 ppm). L'attribution complète du spectre de RMN ^{13}C (figure 7) a été effectuée à partir d'expérience DEPT (voir annexes).

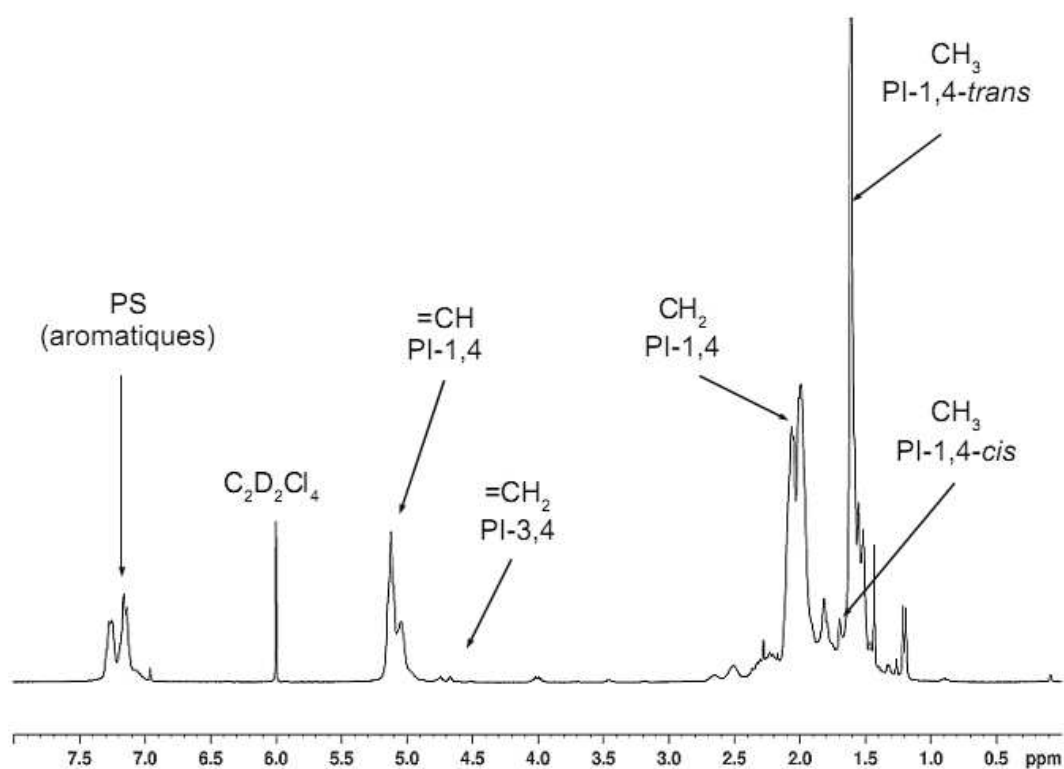


Figure 4: Spectre de RMN ^1H / $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ du copolymère contenant 15 % de styrène (Exp 3, tableau 1)

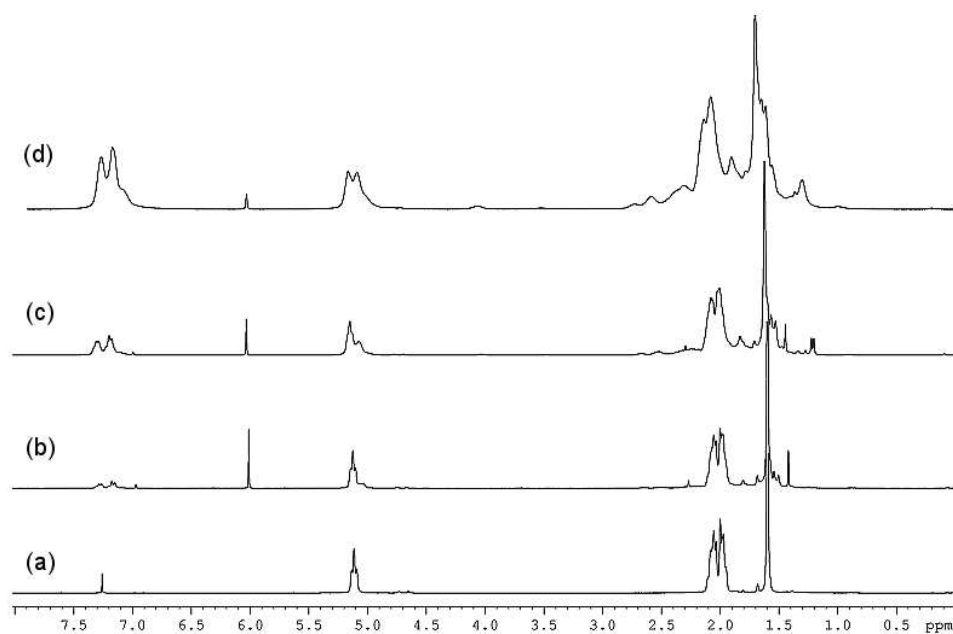


Figure 5: Spectres de RMN ^1H / $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (sauf (a) dans le CDCl_3) : (a) Polyisoprène-1,4-trans, (b) Copolymère n°2 contenant 5 % de styrène, (c) Copolymère n°3 contenant 15 % de styrène, (d) Copolymère n°4 contenant 27 % de styrène

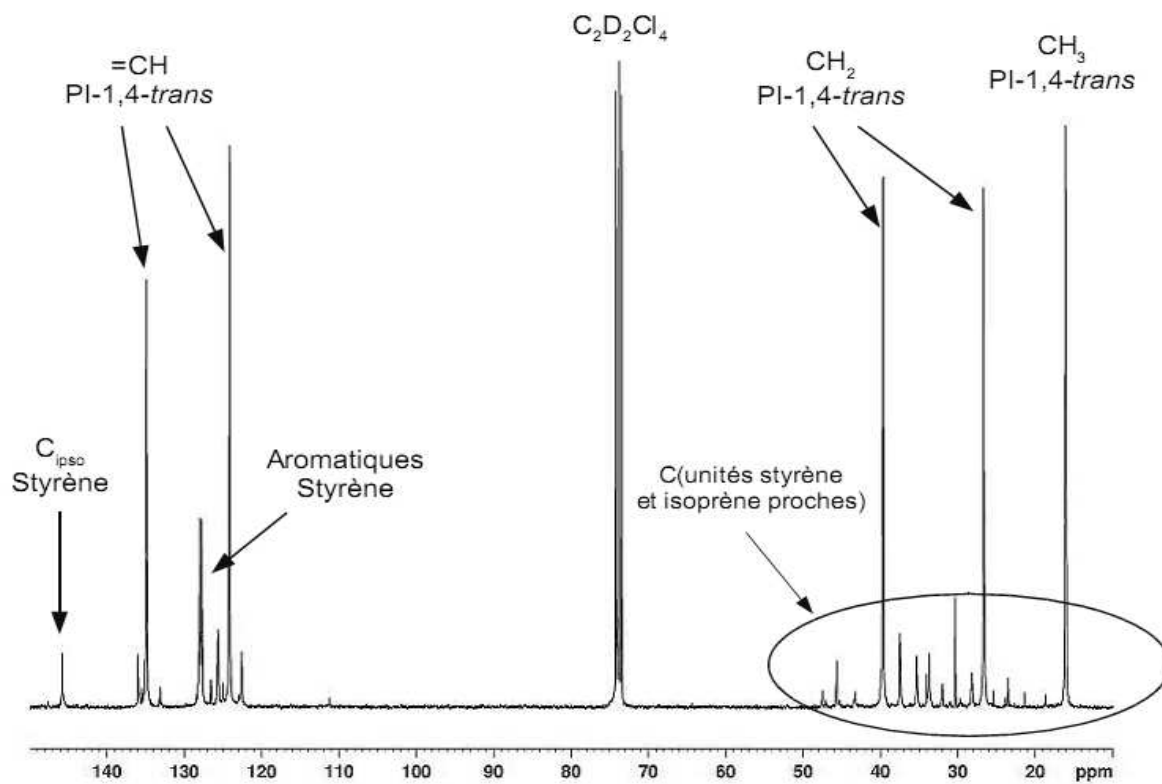


Figure 6: Spectre de RMN ^{13}C dans $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ du copolymère n°3 contenant 15 % de styrène

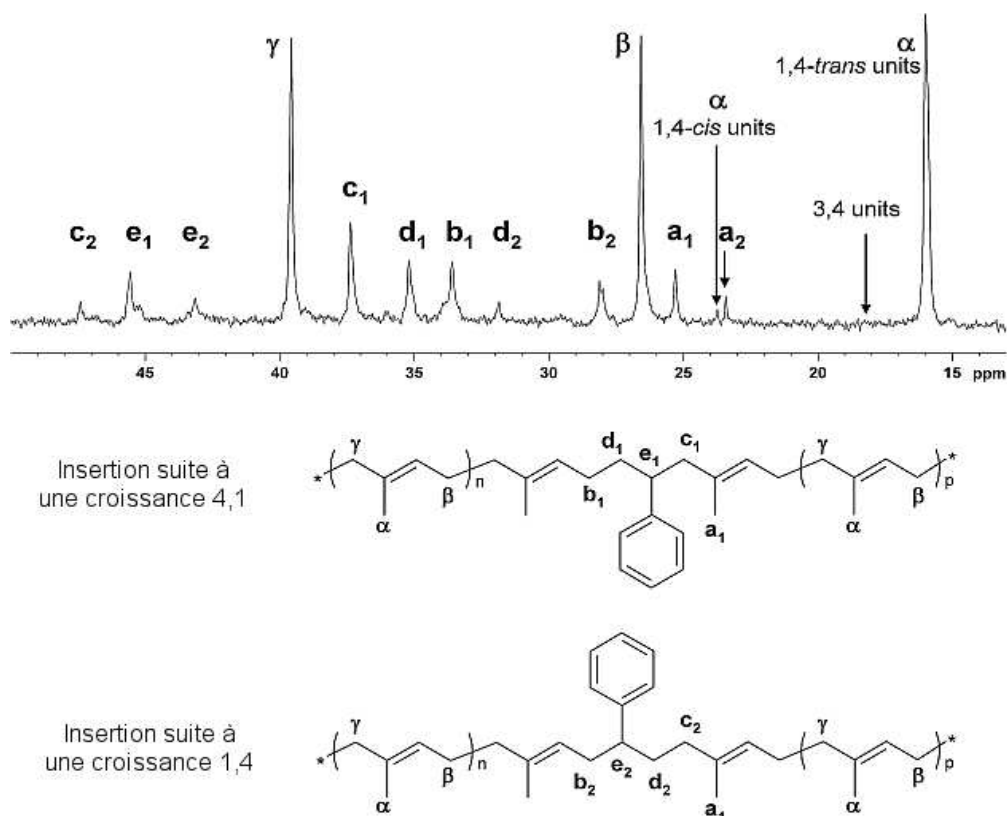


Figure 7: Attribution du spectre de RMN ^{13}C du copolymère n°3 contenant 15 % de styrène

Une analyse détaillée du spectre ^1H dans la région éthylénique (figure 8) laisse à penser que le styrène est inséré sous la forme d'une unité simple. On peut observer à champ plus faible un nouveau signal ($\delta = 5,03$ ppm), dont l'intensité augmente avec la quantité de styrène. Par déconvolution on constate que l'intensité de ce nouveau signal vaut $2/5^{\text{e}}$ de celle des signaux aromatiques (tableau 5). Cela nous permet de l'attribuer aux protons $=\text{CH}$ des unités d'isoprène qui sont voisines d'une unité de styrène. Chaque unité de styrène est donc entourée par au moins une unité d'isoprène de chaque côté (figure 7).

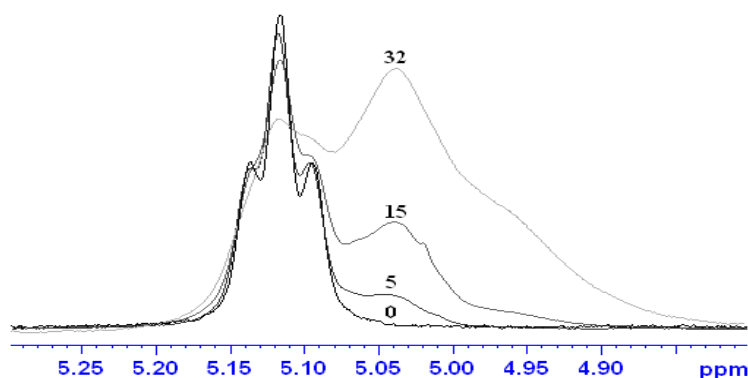


Figure 8: Spectre de RMN ^1H du polyisoprène pur et des copolymères contenant 5, 15 et 32% de styrène

Tableau 5: Comparaison de l'intensité du signal à 5,03 ppm avec celle des aromatiques du styrène

N°	Précata ^b	S _{initial}	S _{inséré^c}	Unités isoprène normales ^d	Unités isoprène voisines d'unités styrène ^{d,e}
		mol-%	mol-%	%	%
2	(1)	20	5	84	11 (10)
3	(1)	50	15	57	28 (30)
5	(1)	80	27	21	52 (53)
4	(8)	50	11	66	23 (22)
8	(2)	20	5	86	9 (9)
9	(2)	50	16	50	34 (32)
10	(2)	80	32	12	56 (64)

a) $[\text{Ln}] = 10\mu\text{mol}$, $[\text{Mg}]/[\text{Ln}] = 1$, 1mL toluène, $[\text{I+S}]/[\text{Ln}] = 2000$, 2h à 50°C

b) Rappel : (1) : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, (2) : $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$, (8) : $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$

c) Déterminé par RMN ^1H

d) Déterminé par RMN ^1H après déconvolution. Les unités normales d'isoprène sont celles uniquement impliquées dans des séquences I-I, et non dans des séquences S-I

e) Entre parenthèses, les nombres calculés en considérant deux unités voisines par styrène

Pour un taux de styrène inséré élevé, on constate un écart entre l'intégrale du signal à 5,03 ppm et le taux de styrène inséré (exp 10). Cette déviation pourrait être le résultat de (i) la présence de séquences styrène-styrène, ou de (ii) une structure partiellement alternée, où le rapport du nombre d'unités d'isoprène voisines sur le nombre d'unités styrène peut atteindre l'unité (schéma 6).

- (a) - I - I - I - I - S - I - I - I - S - I - I - I - S < 33 %
- (b) - I - S - I - I - S - I - I - S - I - I - S - I - S = 33 %
- (c) - I - S - I - S - I - S - I - S - I - S - I - S - S = 50 %
- (d) - I - S - I - S - S - I - S - I - S - S - S - I - S - S > 50 %

Schéma 6: Distribution possible des unités styrène dans le copolymère : (a) monoininsertion d'unités styrène dans un polyisoprène, (b) insertion maximale de styrène sous forme d'unités isolées, (c) copolymère alterné, (d) insertion d'isoprène dans un polystyrène.

Les données de RMN ^{13}C concordent avec la présence d'unités styrène insérées suivant deux modes différents. Le mode principal d'insertion du styrène a donc été attribué à une insertion secondaire dans un squelette de polyisoprène-1,4-*trans*²⁹ (figure 7).

La monoininsertion d'unités styrène est confirmée par l'analyse RMN ^{13}C du carbone *ipso* du phényle (figure 9). Le singulet fin observé vers 145,8 ppm est caractéristique d'un environnement spécifique, comme par exemple dans le copolymère poly(éthylène-*alt*-styrène)³⁰ ou dans les polystyrènes isotactique (triades *mm*) et syndiotactique (triades *rr*)³¹. En effet, la présence d'un singulet plutôt que de triades indique un environnement unique du styrène plutôt que de multiples configurations relevant des PS atactique (a) ou syndioriche (b). Le déplacement particulier de ce singulet (145,7 ppm) – par rapport au PS syndiotactique par exemple (c) – est un argument en faveur d'une monoininsertion de styrène dans le squelette du polyisoprène-1,4-*trans*. Ce type de monoininsertion d'unités co-monomère demeure assez peu courant dans le cas des polydiènes^{32,33,34}. L'insertion réalisée ici est donc un phénomène rarement mis en évidence.

[29] M. Terrier, M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux, *J. Polym. Sci. Part A*, **2007**, 45, p2400.

[30] G. Xu, *Macromolecules*, **1998**, 31, p2395.

[31] N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Hoi, *Macromolecules*, **1986**, 19, 2464.

[32] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Baudry, A. Dormont, *Macromolecules*, **2002**, 35, p1143.

[33] J. Thuilliez, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, *Angew. Chem.*, **2005**, 117, p2649.

[34] D. Barbier-Baudry, A. Dormond, P. Desmurs, *C. R. Acad. Sc. Sér. IIC*, **1999**, 2, p375.

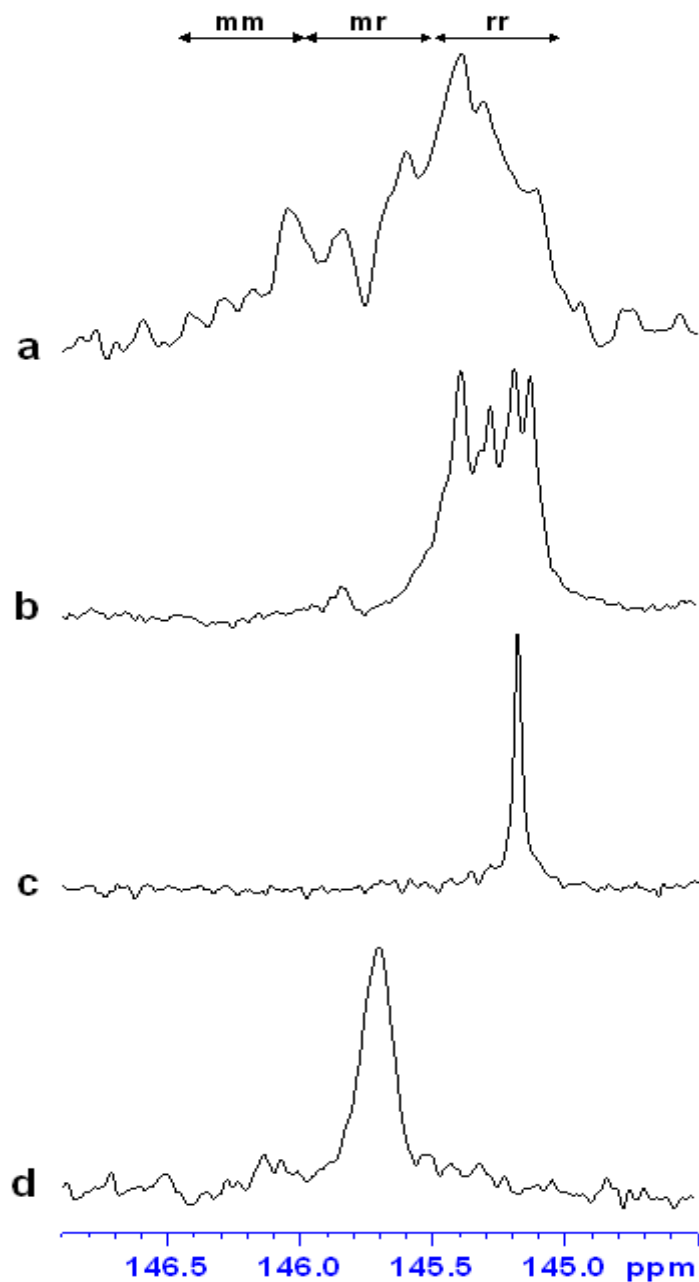


Figure 9: Spectre de RMN ^{13}C de la région du carbone ipso du phényle, pour (a) un PS atactique, (b) un PS syndioriche à 85 %, (c) un PS totalement syndiotactique, (d) le copolymère n°5 contenant 27 % de styrène

Le calcul des rapports de réactivité a été effectué en utilisant la méthode de Fineman et Ross³⁵ pour les deux systèmes (figure 10). Les valeurs obtenues sont $r_1 = 7,5$, $r_2 \approx 0$ pour le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM, et $r_1 = 6,0$, $r_2 \approx 0$ pour le système $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM. Ces rapports traduisent la facilité avec laquelle le système catalytique enchaîne un

[35] M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **1950**, 5, p259.

isoprène derrière un autre isoprène (r_1) ou un styrène derrière un autre styrène (r_2). Les valeurs trouvées confirment donc l'hypothèse précédente : r_2 est proche de 0, ce qui signifie que le système catalytique procède toujours en faveur de l'isoprène vis à vis du styrène. D'après les valeurs de r_1 , on voit que cette compétition est un peu moins marquée en série $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ qu'en série $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (respectivement 6.0 et 7.1, schéma 7).

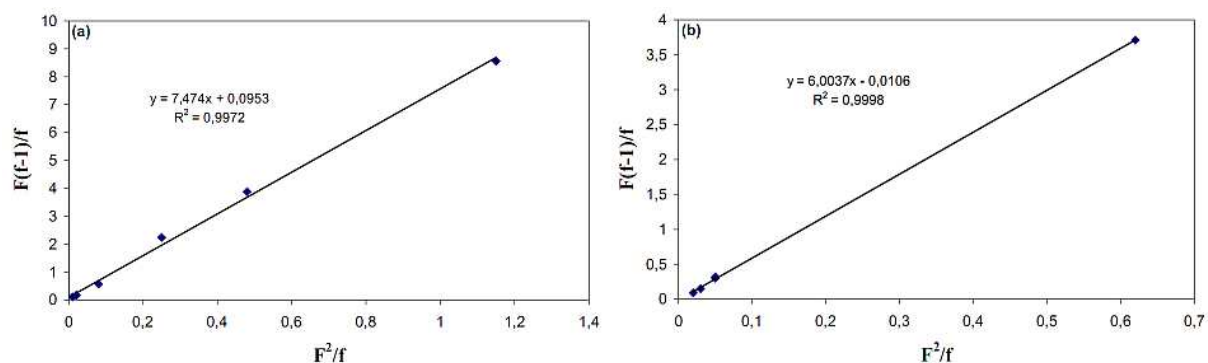


Figure 10: Calcul des rapports de réactivité suivant la méthode de Fineman et Ross.

(a) précatalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, (b) précatalyseur $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$

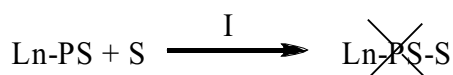


Schéma 7: En présence d'isoprène, le système n'insère pas deux unités styrène en suivant.

1.3. Conclusion

La monoinsertion d'unités styrène dans un polyisoprène-1,4-*trans* (95 %) a été réalisée en utilisant les deux systèmes à base de borohydrures : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM et $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM. Les deux systèmes présentent des caractéristiques proches, le système hémimétallocène permettant tout de même d'obtenir un contrôle plus fin des grandeurs molaires et d'insérer un taux d'unités styréniques légèrement supérieur. Il est à noter que la présence de styrène en grande quantité dans le milieu de polymérisation n'entraîne pas de diminution de la stéréospécificité de la polymérisation, contrairement à ce qui a lieu dans le cas des polymérisations et copolymérisations 1,4-*cis* stéréospécifiques.

Le poly[(isoprène-1,4-*trans*)-co-styrène] obtenu possède une distribution relativement large des masses molaires, et contient jusqu'à 32 % de styrène inséré. Cette insertion de styrène entraîne une perte de la cristallinité du polyisoprène-1,4-*trans* initial, ainsi qu'un

déplacement de la température de transition vitreuse allant jusqu'à 36 °C. Le copolymère ainsi obtenu est un nouveau caoutchouc.

Il serait intéressant de tester d'autres systèmes catalytiques pour cette copolymérisation. L'utilisation d'un catalyseur porteur d'un ligand *ansa* (schéma 8, voir chap. 3) donne un polyisoprène contenant un fort taux de défauts 3,4 (environ 20 %). La présence de ces défauts atteste d'une difficulté d'insertion du diène, et de la mise en jeu d'une seule des doubles liaisons. L'utilisation de ce précatalyseur en copolymérisation statistique entre l'isoprène et le styrène devrait donc laisser encore une plus grande place au styrène pour entrer en compétition avec le diène, et mener à des taux d'insertion encore plus élevés.

Une autre piste à explorer est celle des copolymères alternés isoprène-styrène. En effet, le rapport de réactivité r_2 étant proche de 0 dans le cas de nos systèmes, il est théoriquement possible d'obtenir ce copolymère alterné. Il reste à trouver les conditions expérimentales pour y arriver.

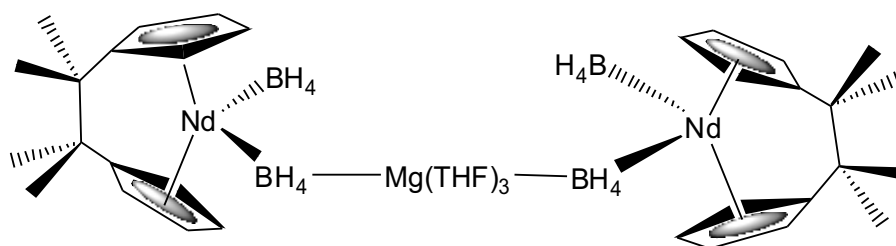


Schéma 8: Précatalyseur $[(C_5H_4CMe_2)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_3$

2. Copolymérisation séquencée isoprène/ε-caprolactone

De nombreux complexes de lanthanides sont connus pour polymériser l'ε-caprolactone³⁶. Les liaisons actives sont du type : Ln-(BH₄)^{37,38,39,40}, Ln-O^{41,42}, Liaison Ln-N⁴³, ou encore Ln-(allyle)⁴⁴. Il est toutefois à noter que peu de copolymérisations de type séquencées sont connues. A notre connaissance, il n'existe que deux exemples dans la littérature décrivant l'obtention d'un copolymère à blocs polyisoprène-polycaprolactone^{45,46}.

Les systèmes à base de borohydrures de néodyme et de dialkylmagnésien utilisés dans le cadre de ce travail mettent en jeu des liaisons de type [Ln]-alkyle et [Ln]-allyle. Ces liaisons sont à priori suffisamment réactives pour permettre une insertion de l'ε-caprolactone, donnant ensuite lieu à la création d'un bloc de polycaprolactone. Nous avons donc voulu étudier la possibilité de créer des polymères diblocs polyisoprène-polycaprolactone en ajoutant le monomère polaire dans un deuxième temps, après avoir polymérisé l'isoprène.

Il fallait éviter la présence de ce type de liaison dans le milieu de polymérisation. Notre choix s'est porté sur le système à base d'hémi-métallocène, alkylé par deux équivalents de BEM, afin d'échanger les deux groupes BH₄ par deux alkyles*. Ceci doit donc conduire à la croissance de deux chaînes de polyisoprène par néodyme, avant d'ajouter l'ε-caprolactone.

[36] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 231, p1.

[37] S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules*, **2003**, 36, p54.

[38] I. Palard, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, p4054.

[39] I. Palard, A. Soum, S. M. Guillaume, *Macromolecules*, **2005**, 38, p6888.

[40] F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, P. Mountford, *Dalton Trans.*, **2005**, p421.

[41] H. Sheng, L. Zhou, Y. Zhang, Y. Yao, Q. Shen, *J. Polym. Sci., Part A*, **2007**, 45, p1210.

[42] B. Zhao, C. R. Lu, Q. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 106, p1383.

[43] M. Visseaux, C.-H. Brachais, C. Boisson, K. Tortosa, *C. R. Acad. Sci. Série IIC*, **2000**, 3, p631.

[44] L. F. Sanchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics*, **2005**, 24, p3792.

[45] D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, A. Dormond, M. Visseaux, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, p1194.

[46] L. Friebe, O. Nuyken, H. Windisch, W. Obrecht, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288, p484.

* Au moment où ont été faits ces tests, il était admis au laboratoire que l'alkylation d'un borohydrure de néodyme par un dialkylmagnésien permettait la croissance de deux chaînes de polymère par néodyme.

Les premiers essais ont été réalisés dans le toluène. Après avoir laissé croître le premier bloc d'isoprène, on ajoute la caprolactone. Le milieu réactionnel prend presque instantanément en masse. La courbe CES du polymère obtenu montre clairement la présence de trois populations de masse molaire moyenne égales respectivement à 73700, 165600 et 398400 g/mol, qui peuvent correspondre aux deux homopolymères et au copolymère bloc (voir figure 12). Un prélèvement d'échantillon effectué avant l'ajout de la lactone a montré que la masse du premier bloc d'isoprène est de 70000 g/mol environ. Le pic (1) correspond donc au polyisoprène seul, certainement issu de la désactivation du système au moment de l'ajout du deuxième monomère. Il n'est pas aisé de déterminer lequel des pics (2) ou (3) correspond à de la polycaprolactone. Les résultats obtenus par l'équipe de Guillaume *et al.*³⁸, montrent que l'hémi-métallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})$ polymérise de manière contrôlée l' ϵ -caprolactone, avec un indice de polymolécularité inférieur dans tous les cas à 1,3. Nous attribuerions donc plutôt le pic (2) à de la polycaprolactone, le pic (3) restant pouvant être un dibloc PI-PCL.

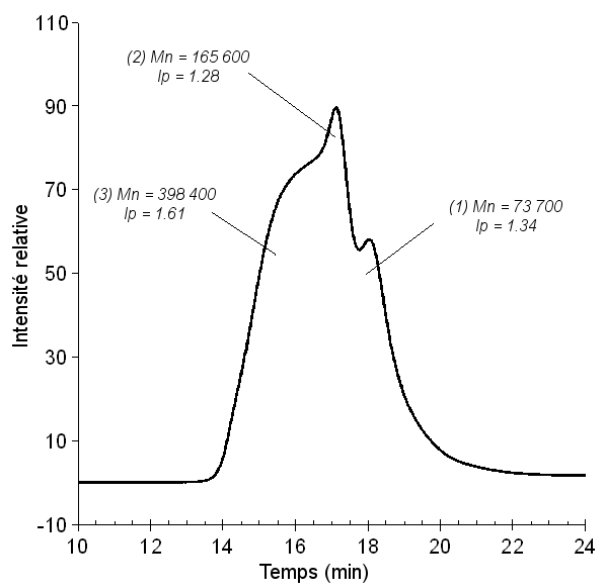


Figure 12: Courbe CES du mélange de polymères obtenu.

Les masses indiquées sont les masses non corrigées (équivalent polystyrène).

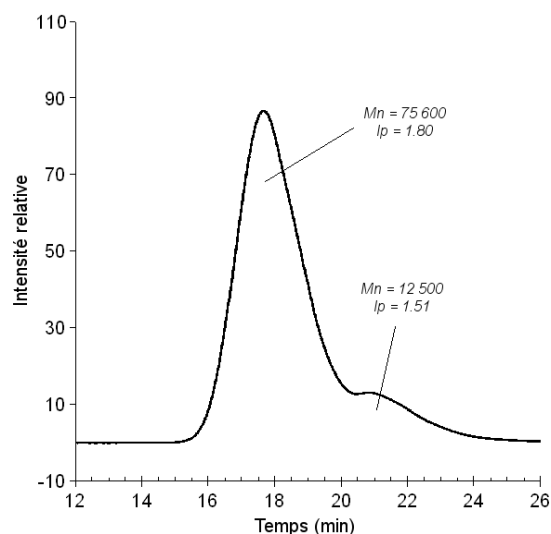


Figure 11: Courbe CES du polymère obtenu lors de l'utilisation du THF comme solvant. Les masses indiquées sont les masses non corrigées (équivalent polystyrène).

D'autres essais ont été effectués en présence de THF afin de réduire la réactivité du système et de permettre ainsi de mieux contrôler la réaction. Au mieux, des courbes CES bimodales ont été obtenues (figure 11). Un prélèvement effectué avant l'ajout de caprolactone permet d'attribuer le pic à $M_n = 12500$ à un homopolyisoprène. La RMN 1H (figure 13) permet de déterminer un pourcentage molaire de caprolactone de 74,9 % (massique : 83,2 %) dans le mélange de polymère obtenu. On calcule pour cela le rapport entre l'intégration du signal à 4,06 ppm de la lactone (O-CH₂- (a)), et l'intégration des signaux à 5,11 et 4,68 ppm correspondant au polyisoprène, en prenant en compte le nombre de protons auquel correspond chaque signal (4,06 ppm : 2H, 5,11 ppm : 1H, 4,68 ppm : 2H). La déconvolution de la courbe CES nous permet de dire que le pic de polyisoprène ($M_n = 12500$) représente 10 % en masse du mélange. Si le deuxième pic correspondait à de la polycaprolactone, on aurait 90 % en masse de caprolactone dans le mélange de polymères. Si on attribue ce deuxième pic à un copolymère à blocs PI-PCL, on a alors 83,4 % de caprolactone dans le mélange. Cette dernière hypothèse est donc la plus probable : le premier pic ($M_n = 12500$) correspond au polyisoprène, et le deuxième à un copolymère à blocs.

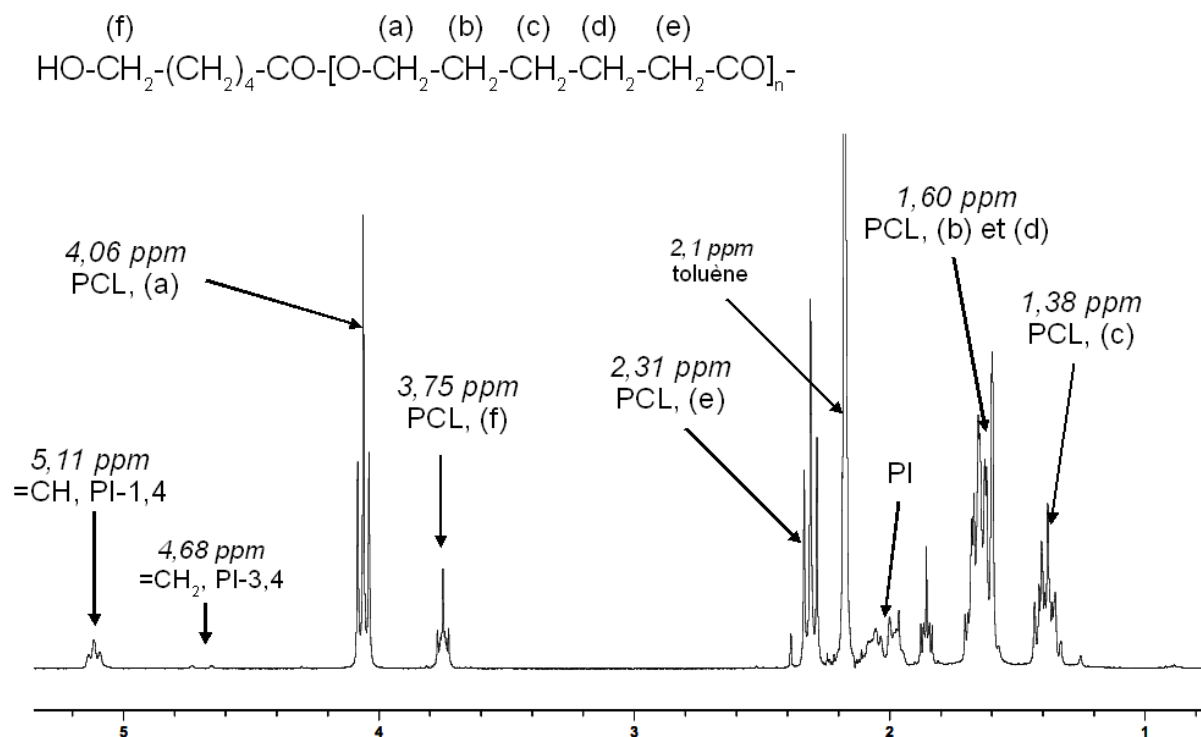


Figure 13: Spectre de RMN 1H / $CDCl_3$ d'un mélange de polymères obtenu en présence de THF.

Il est donc possible de synthétiser des copolymères à blocs polyisoprène-1,4-*trans* / polycaprolactone, en réduisant la réactivité du milieu de polymérisation par ajout d'un solvant tel que le THF. Le système n'étant pas parfaitement vivant, une partie des chaînes de polyisoprène ne donnent pas lieu à l'amorçage de la lactone, laissant environ 10 % de polyisoprène en mélange avec le copolymère. Ce travail n'a été qu'exploratoire et les conditions sont donc encore à optimiser pour la production de tels copolymères.

3. Essais de fonctionnalisations

La présence de certaines fonctions chimiques au bout des chaînes de polymère peut se révéler utile. Ces fonctions peuvent modifier les propriétés physico-chimiques du polymère, ou bien permettre une modification du polymère après sa synthèse (un greffage par exemple)⁴⁷. A cet effet, l'utilisation du CO₂^{48,49,50} ou de silanes^{51,52} permet d'obtenir par exemple des chaînes présentant une fonction acide carboxylique ou silane (schéma 9).

Dans ce contexte, nous avons ajouté différents agents de terminaison ont été ajoutés en cours de réaction, pour tenter de fonctionnaliser les polyisoprènes-1,4-*trans* obtenus. Parmi ceux-ci, le CO₂ gazeux, l'O₂ gazeux, ou bien des silanes tels que PhSiH₃ ou (ⁿBuO)₄Si devaient permettre d'obtenir des polymères fonctionnalisés -CO₂, -OH, -PhSiH₂ et Si(OBu)₃ respectivement (voir schéma 9). L'ajout de ces agents a été effectué avant la fin de la réaction afin d'éviter une éventuelle désactivation du système catalytique. La caractérisation se faisant en partie par RMN ¹H, nous avons visé des masses molaires relativement faibles (Mn < 3000, soit un DPn < 45), pour que le signal des motifs proches de la fonction apportée puisse être détecté en RMN. Aucune fonctionnalisation n'a pu être mise en évidence de manière claire pour les différents agents utilisés.

[47] B. A. Smruti, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p2006.

[48] P.-F. Fu, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p10747.

[49] C. M. Forsyth, S. P. Nolan, T. J. Marks, *Organometallics*, **1991**, 10, p2543.

[50] R. P. Quirk, J. Yin, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1989**, 22, p85.

[51] G. Broze, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules*, **1982**, 15, p920.

[52] M. Aoki, S. Izumi, M. Kaneko, K. Ukai, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Letters*, **2007**, 9, p1251.

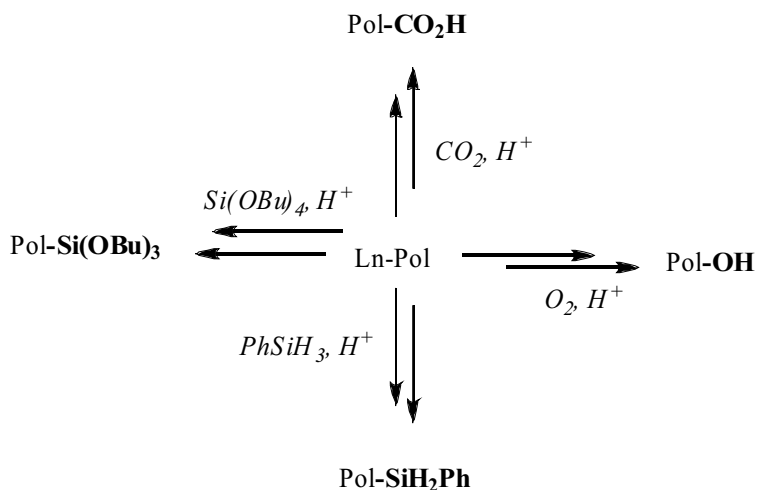


Schéma 9: Fonctionnalisations avec divers agents chimiques. Pol représente une chaîne de polymère

Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer les difficultés que nous avons rencontrées :

- La fonction acide carboxylique est difficilement détectable par RMN ^1H et ^{13}C . Les analyses par infrarouge n'ont pas non plus permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques de la fonction carbonyle (1725 cm^{-1})⁵³;
- Les fonctions silanes peuvent entraîner un phénomène de réticulation du polymère, les 4 fonctions présentes sur l'atome de silicium pouvant être échangées avec une chaîne de polymère. Toutefois les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont montré que les polymères avaient bien la masse attendue, et non une masse double ou triple comme dans le cas d'une réaction supplémentaire des silanes;
- La liaison [Nd]-Polymère et/ou l'agent de terminaison ne sont peut-être pas assez réactifs. Nous avons fait réagir un isocyanate (toluène-2,4-diisocyanate) en fin de polymérisation, sans obtenir de résultats;
- Le magnésium ou les fonctions borohydrures restantes sur le néodyme influencent peut-être cette étape de fonctionnalisation de manière négative.

Dans tous les cas, les analyses MALDI-TOF des polymères obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une population ayant les motifs attendus en bouts de chaîne. Il n'y a donc vraisemblablement pas de fonctionnalisation des polymères avec nos systèmes.

[53] J.-H. Yang, M. Tsutsui, Z. Chen, D. Bergbreiter, *Macromolecules*, **1982**, 15, p230.

4. Conclusion

En terme de bilan, les systèmes $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM et $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM donnent lieu à la monoinsertion d'unités de styrène (jusqu'à 32 %) dans un polyisoprène-1,4-*trans* (96%). Ce nouveau type de copolymère est obtenu de manière contrôlée. Un point intéressant est que la *trans*-stéréospécificité du système pour la polymérisation du diène ne dépend pas de la quantité de styrène dans le milieu réactionnel.

Des copolymères blocs polyisoprène-polycaprolactone ont été synthétisés en utilisant le système Cp^*NdB_2 / 2 BEM. La présence d'homopolyisoprène en mélange avec ce copolymère montre que le système catalytique n'est pas complètement vivant.

Les essais de fonctionnalisation n'ont pas donné les résultats escomptés, quel que soit l'agent de terminaison utilisé.

En terme de perspective, la polymérisation séquencée de l'isoprène et du méthacrylate de méthyle apparaît réalisable. Ce monomère étant moins réactif que l' ϵ -caprolactone, l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle devrait donc facilement évitée, sans qu'il soit besoin de diminuer de manière importante la réactivité du milieu de polymérisation. Cette diminution de réactivité pourrait en effet se faire au détriment du caractère vivant de la polymérisation.

Chapitre 5 :

Considérations

mécanistiques

CHAPITRE 5 : CONSIDERATIONS MECANISTIQUES

1. Introduction

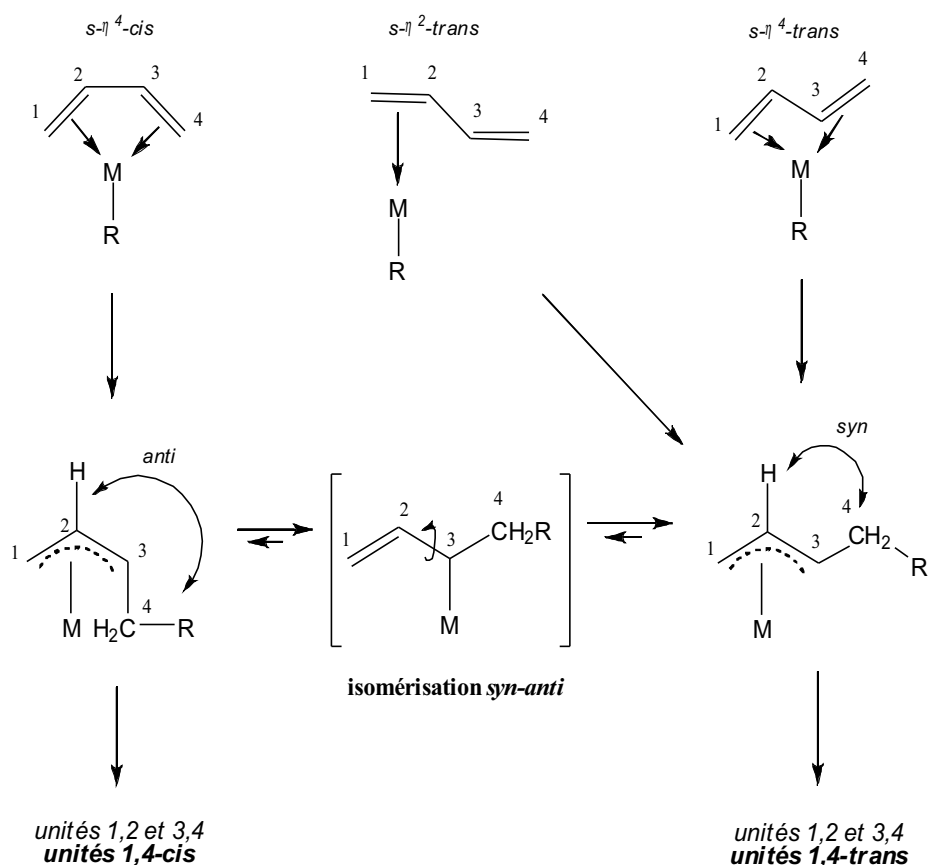
L'intérêt de connaître le mécanisme d'une réaction catalytique est d'être capable de l'améliorer sans chercher au hasard, mais en jouant sur des paramètres à même de changer les caractéristiques des réactions élémentaires, tant en termes de vitesse que de stéréochimie. Si la catalyse hétérogène met en jeu des systèmes où les espèces actives sont multiples, la catalyse homogène permet d'obtenir des systèmes mieux définis, voir mono-sites, pour lesquels une étude mécanistique est à priori plus facile¹.

Ainsi dans le cas de la polymérisation des diènes par des catalyseurs organométalliques, un mécanisme général quelque soit le métal impliqué (nickel, titane, cobalt, vanadium, lanthanides), a été proposé. La similitude du mécanisme proposé pour tous ces types de métaux est basée sur des configurations de liaisons similaires entre l'extrémité de chaîne du polymère et le centre métallique actif. La dernière unité de monomère insérée dans la chaîne de polymère est liée au métal par une liaison de type η^3 -allyle. Une étude sur le nickel a montré que cette liaison η^3 -allyle est reformée après chaque insertion de monomère dans le cas de certains catalyseurs au nickel². Les produits formés étant identiques, et les complexes π -allyles des métaux précédemment étant cités, il a souvent été admis que le mécanisme élucidé pour le nickel est valable pour les autres métaux de transition.

L'extrémité de la chaîne de polymère en croissance étant de type π -allylique, différentes insertions (1,4 ou 1,2) sont possibles, suivant que l'on considère respectivement le carbone C1 ou le carbone C3 du π -allyle. De plus, l'allyle terminal de la chaîne de polymère peut être coordonné avec une conformation *anti* ou *syn* sur le métal. Par *anti* ou *syn*, on considère la position de l'atome d'hydrogène sur le carbone C2 par rapport au groupe CH₂R sur le carbone C3 du groupe allyle (voir schéma 1).

[1] S. K.-H. Thiele, D. R. Wilson, *J. Macromol. Sci., Part C – Polymer Reviews*, **2003**, C43, 4, p581.

[2] V. I. Klepikova, G. B. Erusalimskii, M. I. Lobach, L. A. Churlayeva, V. A. Kormer, *Macromolecules*, **1976**, 9, 2, p214.

Schéma 1: Mécanisme général de la polymérisation des diènes. Isomérisation *syn-anti* –

Ref 1

La configuration *anti* du π -allyle terminal est exclusivement issu d'un diène coordonné de manière *cis*- η^4 , la configuration *syn* peut suivre deux types de coordination du monomère : *trans*- η^4 ou *trans*- η^2 . Ces conformations *anti* et *syn* déterminent le type de polydiène formé. Le conformère *anti* donne lieu en polymérisation 1,4 à une polymère *cis*-stéréorégulier, tandis que le conformère *syn* entraîne la formation du polydiène-1,4-*trans*. Certains auteurs proposent^{3,4} qu'après l'insertion du diène, la double liaison nouvellement formée dans la chaîne aide à stabiliser le système par rétrodonation d'électrons π . Cet effet est appelé « back-biting ».

Toutefois l'isomérisation possible entre les formes *anti* et *syn* vient compliquer le schéma réactionnel. La forme *syn* est thermodynamiquement favorable, tandis que la forme *anti* est la forme cinétiquement favorisée⁵. Si l'étape d'insertion est plus rapide que le réarrangement *anti-syn*, un polymère majoritairement *cis* issu de la coordination *anti* sera obtenu. Si au

[3] J. Furukawa, *Pure Appl. Chem.*, **1975**, 42, p495.[4] R. Improta, A. Peluso, *Macromolecules*, **1999**, 32, p6852.[5] R. Taube, S. Wache, H. Kehlen, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **1995**, 97, p21.

contraire l'étape d'insertion est lente, comme par exemple dans le cas d'un monomère encombré stériquement, alors un polymère 1,4-*trans* provenant de l'isomère *syn* sera obtenu. Le rapport *cis/trans* observé dans le polymère dépendrait donc du rapport relatif entre les vitesses d'insertion et d'isomérisation *syn-anti*. Cette isomérisation dépendant entre autres de la température, le produit cinétique *cis* est formé via l'isomère *anti*⁶ à plus haute température.

Ce qui vient d'être dit correspond au mécanisme généralement accepté. Il faut noter que malgré la grande quantité de littérature disponible sur le sujet, les différents intermédiaires catalytiques décrits n'ont été que postulés, et mis en évidence indirectement. Les nombreux travaux de chimie théorique portant sur des complexes allyles de nickel de Tobisch et Taube^{7,8,9} ont également contribué à de remarquables avancées dans la compréhension du mécanisme de ces polymérisations. Les dernières publications^{10,11} à ce sujet constituent un excellent résumé de ce qui a été fait.

D'une manière générale, seule la polymérisation *cis*-stéréospécifique a été étudiée en détails, les parties 1,4-*trans* obtenues étant plutôt considérées comme des défauts provenant de l'isomérisation *syn-anti*. Dernièrement, Anwander a montré de manière non ambiguë qu'avec un aluminique, l'espèce active de la polymérisation des diènes est de type alkyle monocationique, que ce soit avec les carboxylates de lanthanides¹², les tétraméthylaluminates¹³ ou des mixtes méthyles/chlorures¹⁴ de lanthanides. Boisson l'a également postulé avec des amidures sans toutefois isoler l'espèce active¹⁵.

Peu de choses sont connues au sujet de l'utilisation des magnésiens comme co-catalyseurs dans la polymérisation des diènes conjugués ainsi que dans les polymérisations pour

[6] L. Porri, A. Giarusso, G. Ricci, *Prog. Polym. Sci.*, **1991**, 16, p404.

[7] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, *Organometallics*, **1996**, 15, p3563.

[8] S. Tobisch, R. Taube, *Organometallics*, **1999**, 18, p5204.

[9] S. Tobisch, R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, p181.

[10] S. Tobisch, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, p96.

[11] S. Tobisch, *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, **2006**, 771, p171.

[12] A. Fischbach, F. Perdih, E. Herdtweck, R. Anwander, *Organometallics*, **2006**, 25, p1626.

[13] M. Zimmermann, N. Å. Frøystein, A. Fischbach, P. Sirsch, H. M. Dietrich, K. W. Törnroos, E. Herdtweck, R. Anwander, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, p8784.

[14] C. Meermann, K. W. Törnroos, W. Nerdal, R. Anwander, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p6508.

[15] C. Boisson, R. Spitz, V. Monteil, *Polym. Int.*, **2004**, 53, p576.

lesquelles la stéréospécificité est majoritairement *trans*. Jenkins¹⁶ et Monakov¹⁷ ont été les premiers à remarquer que le remplacement de l'aluminique par un magnésien change la stéréospécificité de la réaction, l'orientant majoritairement en *trans* plutôt qu'en *cis*.

La réaction de chlorures de lanthanides avec un réactif de Grignard tel que le $(C_3H_5)MgCl$ a permis à Wu *et al.* d'isoler des édifices de formule $(\eta^3-C_3H_5)_2LnCl_5Mg_2(tmed)_2$ ($tmed$ = tétraméthyléthylènediamine)¹⁸. Dans ces bimétalliques Nd/Mg, les atomes de chlore sont pontants.

Mortreux *et al.* ont utilisé des alcoolates et des phénates de lanthanides alkylés par des dialkylmagnésiens pour la polymérisation *trans*-stéréospécifique du butadiène¹⁹, mais aussi pour la polymérisation de l'éthylène²⁰, ainsi que diverses copolymérisations. Un bimétallique Nd/Mg est proposé pour justifier la transmétallation observée en polymérisation. Dans les schémas réactionnels supposés, le pont est assuré par les oxygènes des groupes alcoolates ou phénates, ou par les groupes alkyles introduits par le magnésien au départ. De nouvelles synthèses sont venues appuyer ces hypothèses²¹. La réaction de l'alcoolate $Nd_3(O^tBu)_9(THF)_2$ avec le magnésien $Mg(CH_2SiMe_3)_2(Et_2O)$ a permis d'isoler un bimétallique Nd/Mg, ainsi que le nouveau magnésien $(Me_3SiCH_2)Mg(O^tBu)(THF)$ (voir schéma 2).

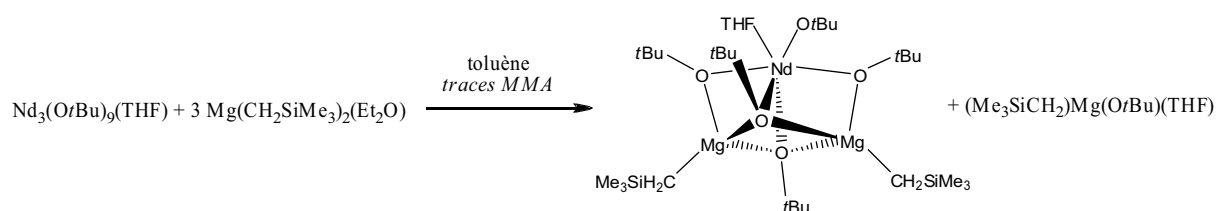


Schéma 2: Bimétallique Nd/Mg obtenu par métathèse entre [Nd]-O^tBu et [Mg]-CH₂TMS – Ref 21

Dans le cas des phénates encombrés, le complexe de néodyme obtenu ne se présente pas sous la forme d'un bimétallique, mais d'une espèce mononucléaire porteuse de deux ligands phénates, et un groupe alkyle (voir équation 1). Le magnésien correspondant a également été obtenu. Ceci prouve qu'il y a bien un transfert d'un groupe alkyle du magnésium au néodyme.

[16] D. K. Jenkins, *Polymer*, **1985**, 26, p147.

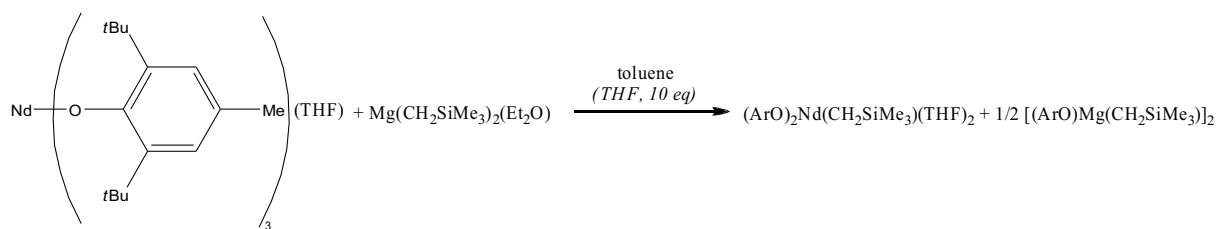
[17] Y. B. Monakov, Z. M. Sabirov, V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, *Kinet. Catal.*, **2001**, 42, p310.

[18] W. Wu, M. Chen, P. Zhou, *Organometallics*, **1991**, 10, p98.

[19] J. Gromada, L. le Pichon, A. Mortreux, F. Leising, J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 683, p44.

[20] J.-F. Carpentier, A. Mortreux, J. Gromada, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 16, p3773.

[21] J. F. Carpentier, J. Gromada, A. Mortreux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, p3247.



Equation 1: Métathèse entre le phénate et le dialkylmagnésien – Ref 21

En ce qui concerne les borohydrures, il a été montré au laboratoire, *via* une étude RMN qu'en présence d'un équivalent de magnésien, le trisborohydrure de néodyme (1) donne une nouvelle espèce comportant toujours trois ligands BH_4 qui résonnent sous la forme d'un signal typique d'échange. Cet échange ne peut pas être bloqué, même à basse température. En revanche pour l'hémi-métallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (2), on observe une décoalescence du signal lorsque la température diminue²², ce qui pourrait appuyer l'hypothèse d'une espèce pontée bimétallique Nd/Mg (voir schéma 3) pour les systèmes borohydrures/magnésiens également.

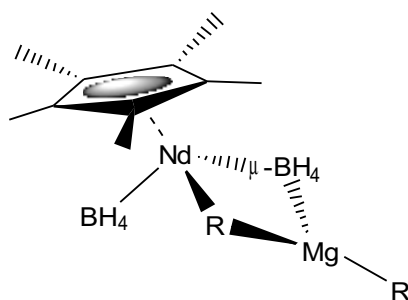


Schéma 3: Espèce bimétallique Nd/Mg proposée pour le système (2) / BEM. Les molécules de solvants (THF) sont omises pour des raisons de clarté.

Cette partie vient compléter les études effectuées dans les parties précédentes sur les systèmes (1) / BEM et (2) / BEM. Elle a pour but de soulever et d'éclaircir quelques points mécanistiques spécifiques apparus précédemment à propos de la polymérisation de l'isoprène par les systèmes borohydrures / MgR_2 ainsi que lors des synthèses qui ont été décrites.

[22] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolecules*, **2005**, 38, p3162.

2. Alkylation du borohydrure de néodyme

2.1. Variation de la quantité de BEM – Système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM

Nous avons déjà montré (cf. chap. 2) que les conditions optimales sont obtenues pour un équivalent de BEM par néodyme. La *trans*-stéréospécificité et le rendement après deux heures de polymérisation sont alors maximum, de même que le contrôle des valeurs molaires (M_p , M_n). Les masses molaires obtenues en chromatographie d'exclusion stérique correspondent aux valeurs calculées, lorsque l'on prend en compte deux chaînes en croissance par magnésien (et donc par néodyme).

Il semblerait que pour un demi-équivalent, une partie du borohydrure ne soit plus alkylée. Il est probable que le magnésien forme des entités polynucléaires avec certains atomes de néodyme.

Aucun transfert au magnésium n'a pu être mis en évidence, ni réfuté par les expériences mettant en jeu plusieurs équivalents de magnésien.

2.2. Utilisation du magnésien $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Même s'il est le dialkylmagnésien ayant donné les meilleurs résultats en polymérisation (voir chap. 2), le BEM a pour désavantage de laisser possible une éventuelle réaction de β -H élimination à l'amorçage (voir schéma 4). Cette réaction, qui se produit plus fréquemment à température plus élevée²³, peut être la cause de l'élargissement de la distribution des masses molaires observé dans le cas d'expériences à plus haute température. Nous avons donc remplacé le BEM par $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$. Ce dernier ne possédant pas de proton en position β , la réaction de β -H est rendue impossible.

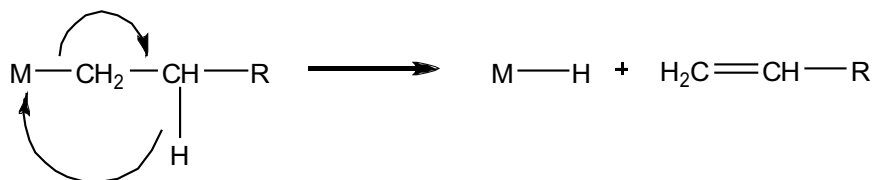


Schéma 4: Réaction de β -H élimination

[23] G. Odian, *Principes de la polymérisation*, 3ème édition; Wiley : New York, 1994.

Tableau 1: Variation de la quantité de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

N ^o ^a	[Mg]/[Nd]	Rdt (%)	<i>trans</i> ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	1	58	86,1	41,4	1,61	40,7	0,98
2	2	72	90,1	31,7	1,70	47,3	1,49
3	3	62	92,3	28,4	1,59	45,7	1,61
4	5	51	89,6	21,6	1,64	33,6	1,56
5	10	42	89,9	20,3	1,76	29,7	1,47

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$ b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur Nd})$

e) Maturation pendant 1 h à température ambiante, avant l'ajout du monomère

Le tableau 1 reprend les résultats obtenus avec ce magnésien et (1). Avec 1 équivalent (exp 1), l'efficacité calculée est de 1, ce qui indique qu'un seul des deux groupes alkyles du magnésien est actif en polymérisation. L'indice de polymolécularité est légèrement plus élevé que celui obtenu avec le BEM, ce qui peut être expliqué par un problème d'amorçage, avec une alkylation partielle en raison d'un équilibre entre les différentes espèces. La *trans*-stéréospécificité est également moins élevée, n'atteignant que 86 %.

Dans le cas du BEM, on pouvait concevoir d'obtenir un bimétallique Nd/Mg avec deux groupes alkyles pontants. Cette structure serait rendue possible par une bonne mobilité des différents groupes (voir schéma 5). Cette hypothèse est étayée par les observations RMN²¹ des mélanges (1) / BEM et (2) / BEM. Dans le cas du trisborohydrure, le signal BH_4 présente une forme typique d'échange. Une décoalescence des signaux a pu être observée pour l'hémimétallocène à basse température (*vide infra*). Cette flexibilité est peut-être réduite dans le cas du $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ en raison du fort encombrement lié au SiMe_3 . Seul un des groupes alkyle aurait donc accès au néodyme et pourrait ainsi être impliqué dans la polymérisation du diène.

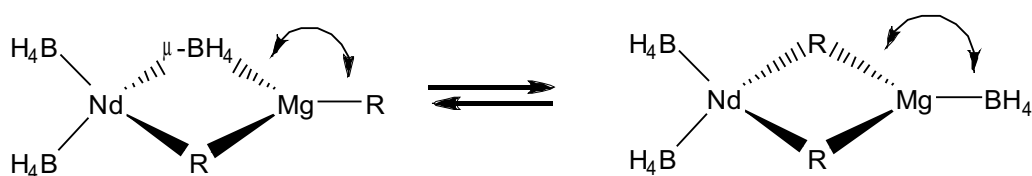


Schéma 5: Flexibilité possible du bimétallique Nd/Mg. Les molécules de solvants (THF) sont omises pour raison de clarté.

Le système semble donner de meilleurs résultats sur certains aspects (conversion et stéréospécificité) pour 2 équivalents de magnésien (exp 2), même si l'efficacité montre qu'à peine plus d'une chaîne est en croissance par néodyme. Pour une quantité plus importante de dialkylmagnésien (exp 3 à 5), la conversion baisse graduellement, tandis que la stéréospécificité plafonne autour de 90 %. Au niveau des masses molaires et de leur distribution, tout se passe comme si la quantité supplémentaire de magnésien ajouté n'avait pas d'influence. Le calcul de l'efficacité montre, comme dans le cas de 2 équivalents, qu'en moyenne 1,5 chaînes de polymères sont en croissance par néodyme.

Là encore, on peut penser que le $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ est trop encombré, et bloque rapidement l'accès au néodyme. Le premier bimétallique peut donc se former sans difficulté (exp 1), mais pour les magnésiens supplémentaires, l'accès est plus difficile, voir impossible.

2.3. Utilisation du magnésien $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Le magnésien précédent, même s'il empêchait la réaction de β -H élimination en début de polymérisation, ne permettait pas pour autant un gain en termes de performances du système catalytique. Au contraire, l'encombrement stérique important généré par le groupe SiMe_3 pourrait être à l'origine de sa moindre capacité à alkyler le borohydrure. Pour cette raison, nous avons envisagé un autre magnésien : le diallylemagnésium, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$. Ce dernier ne doit pas entraîner non plus de β -H à l'amorçage en raison de la formation très défavorisée de l'allène (schéma 6).

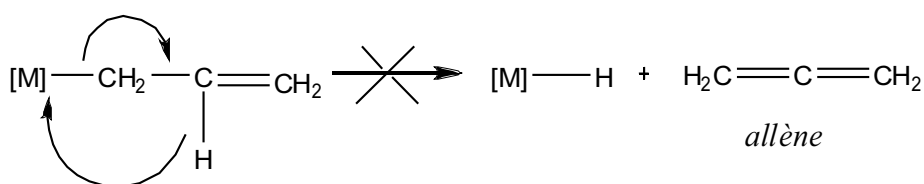


Schéma 6: β -H élimination à partir de [Mg]-allyle entraînant la formation d'un allène

Comme précédemment, nous avons examiné l'influence du rapport $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$. Le tableau 2 résume les principaux résultats obtenus.

Tableau 2: Variation de la quantité de $Mg(C_3H_5)(C_4H_8O_2)_{0,5}$

N ^{oa}	[Mg]/[Nd]	Rdt- t (% - h)	trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	0,5	72 % - 1 h	96,4	16,0	1,35	50,8	3,2
2	1	75 % - 1 h	95,4	26,2	1,38	51,0	1,9
3	2	41 % - 2 h	95,8	10,7	1,21	27,5	2,6
4	3	47 % - 24h	84,3	7,2	1,36	32,9	4,6
5	5	0 % - 24 h	-	-	-	-	-

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$ b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $Mn_{calc} = m(PI) / n(\text{catalyseur})$

Même si le contrôle des masses est correct ($Ip = 1,35$), l'expérience 1 montre une nouvelle fois le comportement complexe du système lors de l'ajout d'un demi-équivalent de magnésien. Comme cela avait été vu dans la première partie, les propriétés catalytiques du système $Nd(BH_4)_3(THF)_3 / 1 \text{ Mg}(C_3H_5)_2(C_4H_8O_2)_{0,5}$ sont identiques à celles du système avec un équivalent de BEM (exp 2). Au vu des masses molaires expérimentales et calculées, on peut affirmer que chacun des groupes allyles du magnésien amorce bien la croissance d'au moins une chaîne de polymère.

L'ajout de plusieurs équivalents de $Mg(C_3H_5)_2(C_4H_8O_2)_{0,5}$ (exp 3 à 5) entraîne comme pour le BEM une diminution importante de l'activité. Cette diminution est néanmoins légèrement moins marquée, le système avec 3 équivalents (exp 4) n'étant cette fois pas bloqué. Une différence majeure avec le BEM est que la distribution des masses reste tout à fait correcte ($Ip < 1.4$). L'autre différence majeure avec l'emploi du BEM est qu'on peut ici mettre en évidence le phénomène de transfert. Pour 3 équivalents de $Mg(C_3H_5)_2(C_4H_8O_2)_{0,5}$, le calcul de l'efficacité du système indique que près de 5 chaînes sont en croissance par néodyme. Si le contrôle des valeurs molaires reste bon, ce transfert au magnésium semble se faire au détriment de la *trans*-stéréospécificité, qui chute à moins de 85 %.

Les différences observées entre les deux magnésiens ($n\text{-BuMgEt}$ et $Mg(C_3H_5)_2(C_4H_8O_2)_{0,5}$) peuvent être expliquées de deux manières certainement complémentaires : (i) l'encombrement stérique du groupe allyle est légèrement plus faible que celui du groupe butyle et (ii) : comme cela a été mentionné plus haut, le groupe allyle ne subit que difficilement une β -H élimination une fois sur le néodyme.

Le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$ permet de mettre en évidence un transfert au magnésium relativement contrôlé, même si limité : le système étant inactif pour une quantité de 5 équivalents de magnésien. Ce transfert n'a pas pu être mis en évidence dans le cas de $n\text{-BuMgEt}$ et $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$. Pour ce dernier, malgré une impossibilité de dégradation de l'espèce $[\text{Nd-R}]$ par $\beta\text{-H}$ élimination, l'alkylation est probablement peu efficace, vraisemblablement gênée par l'encombrement stérique du groupe SiMe_3 .

2.4. Systèmes à base de $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$

Les mêmes expériences de variation du rapport $[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$ ont été effectuées avec l'hémimétallocène (2). Le ligand Cp^* étant très riche électroniquement, il pourrait avoir pour rôle de réduire l'électronégativité du métal, diminuant ainsi la probabilité de désactivation par élimination $\beta\text{-H}^{20,24}$. Le tableau 3 résume les résultats obtenus avec le BEM.

Tableau 3: Variation de la quantité de BEM - $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$

N ^o ^a	$[\text{Mg}]/[\text{Nd}]$ (eq / Nd)	Rdt- t (% - h)	trans ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	0,5	72 % - 2 h	97,1	42,0	1,57	48,1	1,2
2	1,0	80 % - 2 h	97,9	26,2	1,18	53,8	2,1
3	1,5	69 % - 2 h	97,0	17,8	1,26	54,3	3,1
4	2,0	75 % - 5 h	94,3	12,2	1,35	49,4	4,1
5	3,0	62 % - 5 h	88,1	8,4	1,46	41,6	5,0
6	5,0	79 % - 24 h	77,6	7,0	1,62	53,9	7,8
7	10,0	58 % - 24 h	57,5	3,7	1,53	40,4	11,1

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$

b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur})$

Plusieurs différences notables sont à remarquer entre ce système et le système trisborohydrure vu précédemment.

Tout d'abord, l'expérience avec un demi-équivalent de magnésien (exp 1) donne des résultats bien plus en accord avec une alkylation et un amorçage préalables des plus corrects : l'efficacité proche de 1 indique la croissance d'une chaîne de polymère par néodyme (1,5 dans le cas de (1) / BEM). Ceci indiquerait que les deux groupes alkyles du magnésien sont actifs,

[24] C. J. Schaverien, *Organometallics*, **1994**, 13, p69.

et impliquerait donc la présence d'une espèce trinuélaire, ou bien une alkylation sans formation de bimétallique (voir schéma 7).

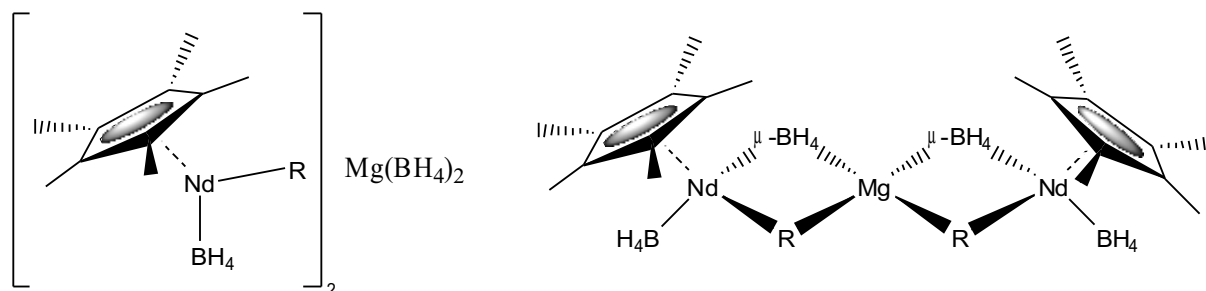


Schéma 7: Deux possibilités envisageables : à gauche, alkylation sans formation de bimétallique; à droite, espèce trinuélaire. Les molécules de solvants (THF) sont omises pour raisons de clarté.

Il serait toutefois hasardeux de généraliser les conclusions de cette unique expérience. En effet, il s'agit ici de conditions bien particulières, et il a été constaté à propos des synthèses organométalliques décrites dans la partie III que la cristallisation ou non de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ est fortement dépendante des conditions expérimentales. Il paraît envisageable, au vu de la *trans*-stéréospécificité qui reste bonne, de former l'espèce trinuélaire. Celle-ci, en présence d'une plus grande quantité de magnésien se dissocierait et donnerait naissance à deux espèces bimétalliques (schéma 8). L'espèce alkylée mononucléaire est nettement moins encombrée qu'un bimétallique, et ceci aurait certainement des répercussions sur la stéréospécificité du système, ce qui n'est pas le cas.

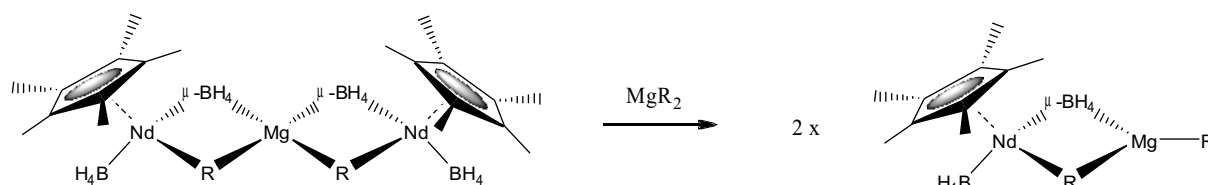


Schéma 8: Dissociation de l'espèce trinuélaire en présence de magnésien

Pour 1 et 1,5 BEM (exp 2 et 3), on observe la croissance de respectivement 2 et 3 chaînes par néodyme. Lorsque l'on ajoute 2 équivalents de BEM (exp 4), le calcul de l'efficacité indique que 4 chaînes sont en croissance pour chaque lanthanide. On peut là encore supposer une espèce de type bimétallique trinuélaire, comprenant deux atomes de magnésium pour un atome de néodyme (voir schéma 9). Les différents paramètres de la polymérisation restent bien contrôlés (Mn, Ip), excepté la *trans*-stéréospécificité qui chute au profit de la stéréospécificité 3,4 (plus de 10 %). L'encombrement stérique deviendrait tellement

important, qu'on favoriserait ainsi une coordination simple du diène sur le lanthanide. La deuxième double liaison n'entrant plus en jeu, on obtient alors des défauts 3,4.

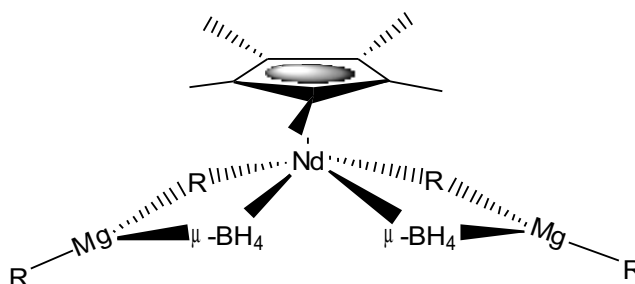


Schéma 9: Espèce trinucéaire envisageable dans le cas de deux équivalents de magnésien. Les molécules de solvant (THF) sont omises pour raison de clarté.

Pour plus de 3 équivalents (exp 5 à 7 du tableau 3), le transfert au magnésium est mis en évidence sans ambiguïté. L'efficacité atteint des valeurs de 8 et 11 pour respectivement 5 et 10 équivalents de magnésiens. Il est bien entendu qu'un tel nombre de chaînes ne peut pas croître sur le néodyme, et qu'il y a nécessairement un transfert. Seul le magnésium peut potentiellement récupérer les chaînes en croissance (schéma 10). Ce transfert semble rapide, et réversible, puisque la polymérisation reste contrôlée du point de vue des valeurs molaires (M_n et I_p). Le transfert de la chaîne de polymère en croissance passe, selon une grande probabilité, par l'espèce bimétallique postulée entre le néodyme et le magnésium. Ce mécanisme est apparenté à une réaction de type SN_2 , qui semble bien plus probable que celle de type SN_1 pour laquelle la chaîne de polymère en croissance se séparerait réellement du néodyme pour être récupérée par le magnésium. Ainsi la mise en évidence de ce transfert au magnésium vient appuyer l'hypothèse du bimétallique Nd/Mg.

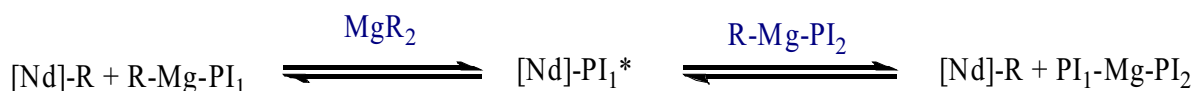


Schéma 10: Transfert des chaînes de polyisoprène (PI_1 , PI_2) au magnésium

Il est à noter que ce transfert se produit au dépens de la *trans*-stéréospécificité du système catalytique. Dans le cas des 10 équivalents (exp 7), l'analyse RMN (voir figure 1) montre que le polymère possède environ 50 % d'unités insérées en 1,4-*trans* et 50 % d'unités insérées en 3,4, les défauts *cis* étant décelables mais non quantifiables (traces).

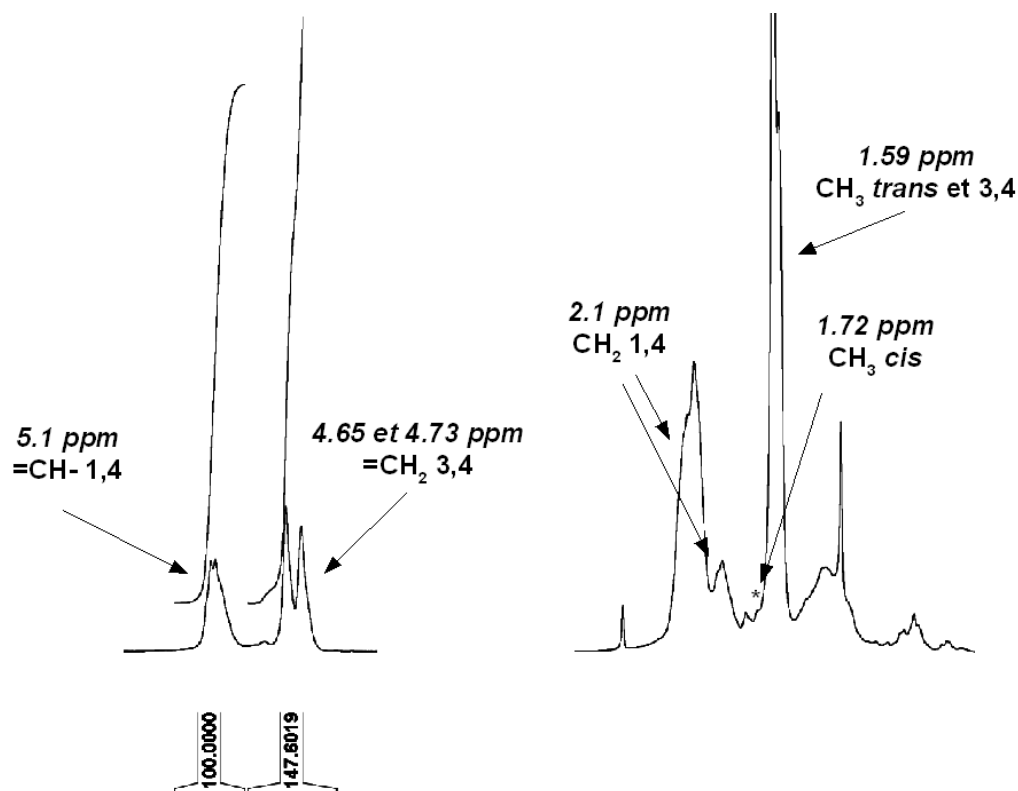


Figure 1: RMN ^1H dans CDCl_3 du polyisoprène de l'exp 7. Les défauts 3,4 (4.7 ppm) sont présents en grande quantité, tandis que les défauts 1,4-cis (1.72 ppm) sont à peine visibles.

On peut parler ici de défauts d'insertion 3,4, et non d'un mélange de polyisoprènes 1,4-*trans* et 3,4 (schéma 11), car la courbe CES (figure 2) reste monomodale, n'indiquant la présence que d'une seule population de polymère. De plus les signaux observés en RMN ^{13}C correspondent à des défauts d'insertion plus qu'au polyisoprène-3,4. Cet aspect de l'analyse des polymères a été discuté de manière plus détaillée dans le chapitre 2.

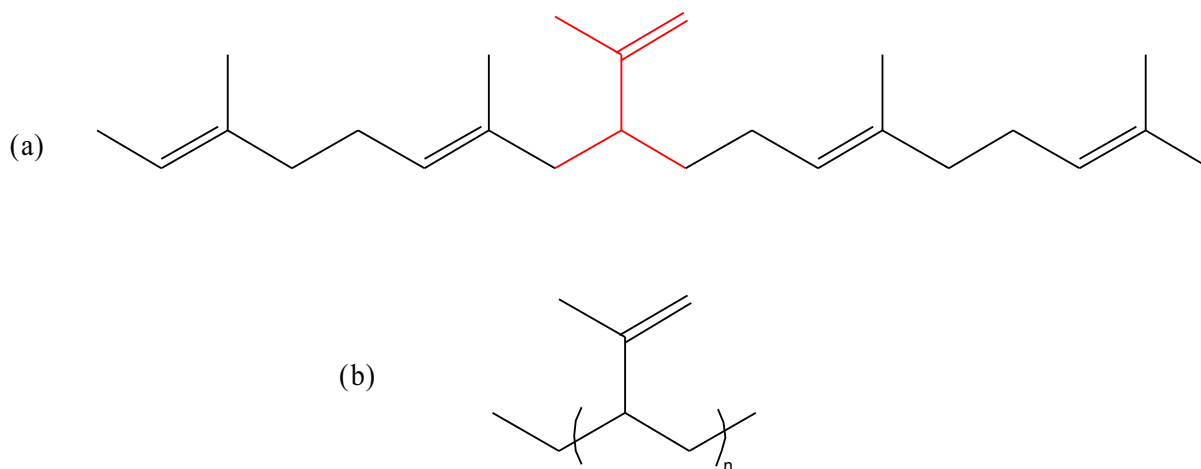


Schéma 11: Défauts 3,4 dans un PI-1,4-*trans* (a) et PI-3,4 (b)

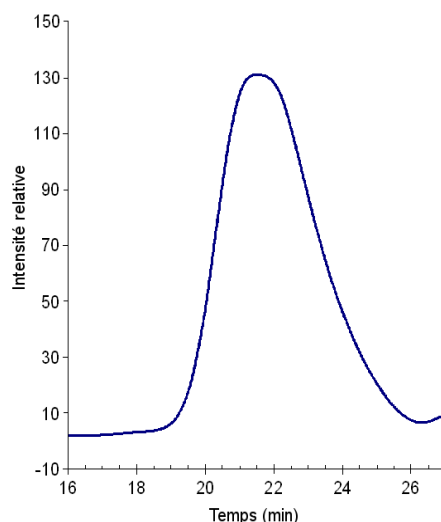


Figure 2: Courbe CES du polymère obtenu avec 10 BEM

Ces insertions 3,4 témoignent indirectement du fait que la croissance du polymère se poursuit bien sur le lanthanide, et non sur le magnésium. Dans le cas contraire, on aurait alors une polymérisation de type anionique, caractérisée par une vitesse bien plus rapide mais aussi et surtout peu stéréospécifique, entraînant la création de défauts *cis* dans le polymère.

L'agent alkylant $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$ ayant donné de meilleurs résultats que le BEM avec (1), il nous a paru intéressant d'essayer aussi ce magnésien en combinaison avec (2). Le tableau 4 regroupe les principaux résultats.

Tableau 4: Variation de la quantité de $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 - \text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$

N ^{oa}	[Mg]/[Nd]	Rdt- t (% - h)	<i>trans</i> ^b (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	1,0	73 % - 2 h	96,8	15,8	1,35	45,5	2,9
2	2,0	87 % - 3 h	98,2	22,8	1,76	58,6	2,6
3	3,0	65 % - 3 h	95,1	9,8	1,41	43,9	4,5
4	5,0	71 % - 24 h	77,5	6,7	1,56	46,9	7,0
5	10	48 % - 24 h	60,8	3,4	1,49	33,7	9,9

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$

b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur})$

De manière générale, les mêmes observations que pour le système avec le BEM peuvent être faites : le transfert a bien lieu avec le magnésium (efficacité de 10, exp 5), mais toujours au détriment de l'activité et de la *trans*-stéréospécificité. La distribution des masses molaires,

sans dépasser 1,8, est légèrement plus large que pour le BEM.

Il semblerait donc que dans le cas de l'hémimétallocène, le BEM est le magnésien le plus adapté en terme de possibilités de transfert et de contrôle du nombre de chaînes en croissance.

2.5. Autres agents alkylants – Stéréospécificité de la polymérisation

Comme indiqué en partie II, différents co-catalyseurs avaient déjà été testés²⁵ : le méthylaluminoxane (MAO), le bromure d'allylmagnésium (AllylMgBr), le chlorure de diéthylaluminium (AlEt₂Cl) et le triisobutylaluminium (Al^{*i*}Bu₃). Tous combinés au trisborohydrure de néodyme (Nd(BH₄)₃(THF)₃) ne présentaient aucune activité en polymérisation de l'isoprène. Les résultats de l'utilisation du butyllithium (BuLi) sont typiques d'une polymérisation anionique (peu stéréospécifique). Seule l'utilisation d'un magnésien (MgBu₂ en l'occurrence) donnait un système *trans*-stéréospécifique, laissant à penser que cette propriété du système catalytique est liée en grande partie à la présence du magnésien.

Peu d'exemples de polymérisation présentant cette *trans*-stéréospécificité sont connus dans la littérature (cf. bibliographie). Les systèmes les plus connus sont ceux à base de vanadium^{26,27}, et ceux de Taube, basés sur des allyles de néodyme^{28,29}. Ces derniers sont extrêmement intéressants d'un point de vue mécanistique en raison du changement de stéréospécificité intervenant lorsqu'un agent aluminique est ajouté au milieu réactionnel. Le polymère obtenu dans ce cas est en effet majoritairement 1,4-*cis* alors que les complexes allyliques de néodyme utilisés seuls polymérisent les diènes conjugués de manière *trans*-stéréospécifique.

Nous avons testé d'autres agents alkylants en combinaison avec le trisborohydrure de néodyme, afin de compléter l'étude citée précédemment, et de déterminer si la présence du magnésium est strictement nécessaire ou non. Le tableau 5 résume les résultats obtenus avec le lithien LiCH₂SiMe₃.

[25] F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, F. Bouyer, D. Barbier-Baudry, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2004**, 25, p873.

[26] Y. B. Monakov, I. R. Mullagaliev, E. Y. Kharitonova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, p596.

[27] I. R. Mullagaliev, E. Y. Kharitonova, Y. B. Monakov, *Kinetics and Catalysis*, **2005**, 46, 3, p368.

[28] R. Taube, H. Windisch, H. Weißenborn, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 548, p229.

[29] S. Maiwald, H. Weißenborn, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 640, p1.

Tableau 5: Utilisation du $\text{Li}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)$

N^{oa}	$[\text{Li}]/[\text{Nd}]$	Rdt (%)	<i>trans</i> ^b (%)	$\text{Mn}_{\text{exp}}^{\text{c}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	$\text{Mn}_{\text{calc}}^{\text{d}}$ ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	1	0	-	-	-	-	-
2	2	0	-	-	-	-	-
3	3	43	82,3	54,1	1,97	31,9	0,59
4	5	59	91,8	37,2	1,90	42,7	1,15
5	10	38	91,0	nd	nd	nd	nd
6	50	8	28,1	nd	nd	nd	nd

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$ b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur})$

De même qu'il fallait plusieurs équivalents de BuLi avant d'obtenir des résultats, il faut ici aussi au moins 3 équivalents de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ pour amorcer une polymérisation (exp 1 à 3). Ce résultat souligne la faible capacité des lithiens à alkyler $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$. Entre 3 et 10 équivalents (exp 3 à 5), la polymérisation est majoritairement 1,4-*trans*-stéréospécifique (jusqu'à 92 %), avec cependant un mauvais contrôle des grandeurs molaires (Mn, Ip), et une faible efficacité : à peine une chaîne de polymère en croissance par lanthanide pour 5 équivalents de lithiens.

Pour un grand excès (exp 6, 50 équivalents) de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, le comportement du système devient celui d'un système anionique, avec une perte complète de stéréorégularité du polymère obtenu. Par comparaison, la polymérisation effectuée avec 5 équivalents de BuLi donne un polymère dont la microstructure est 21 / 45 / 34 (% *trans* / *cis* / 3,4). Dans le cas du BuLi, la polymérisation est extrêmement rapide, et la distribution des masses est bien contrôlée ($\text{Ip} < 1,3$). La faible efficacité souligne le fait que les lithiens, et le $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ plus encore que le BuLi, sont de mauvais agents alkylants.

Nous avons également testé l'allyllithium $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, qui a été utilisé par R. Taube pour obtenir ses complexes allyliques de néodyme³⁰. L'encombrement stérique est plus faible que pour le $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, ce qui pouvait permettre d'espérer une légère amélioration de l'efficacité. Le tableau 6 regroupe les résultats obtenus avec ce lithien.

[30] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, p37.

Tableau 6: Utilisation de $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)$ pour la polymérisation de l'isoprène

N^{oa}	$[\text{Li}]/[\text{Nd}]$	Rdt- t (% - h)	trans^b (%)	Mn_{exp}^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn_{calc}^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	1	12 %	85,7	18,0	2,42	8,4	0,5
2	2	11 %	90,0	7,6	2,41	8,1	1,1
3	2 ^e	28 %	95,6	8,3	1,76	19,8	2,1
4	2 ^f	6 %	95,6	7,4	1,68	3,6	0,5

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ h}$ b) Déterminé par RMN ^1H

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur})$

e) Ajout de 3 eq de THF / Nd

f) Ajout de 5 eq de THF / Nd

Ces résultats sont proches de ceux obtenus avec le lithien précédent, avec toutefois une efficacité légèrement meilleure, et cela malgré une faible solubilité du LiC_3H_5 dans le solvant de polymérisation (toluène) qui peut expliquer le faible taux de conversion. En effet, l'efficacité calculée est de 1 pour deux équivalents de LiC_3H_5 , alors qu'elle était nulle pour la même quantité de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$. La large distribution des masses molaires reflète le manque de solubilité du lithien, et donc le mauvais amorçage. Si on ajoute 3 équivalents de THF dans le milieu réactionnel (exp 3), la conversion est plus élevée (28 % contre 11 % dans l'exp 2 sans THF), la distribution des masses se resserre nettement (I_p passant de 2,4 à 1,8). L'efficacité devient alors idéale, avec 2 chaînes en croissance par néodyme. Pour une quantité plus importante de THF (5 équivalents, exp 4), l'effet inhibiteur du THF est alors prépondérant, la conversion et l'efficacité du système chutant brutalement. Les mêmes conséquences ont été observées dans le cas du BEM (cf. partie II). Il est à noter que ce système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5) / 3 \text{ THF}$ est aussi *trans*-stéréospécifique que le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{BEM}$.

La différence fondamentale entre les lithiens et les magnésiens (alkyles ou allyles) d'une part, et les aluminiques d'autre part, est leur capacité à diminuer la densité électronique sur le lanthanide (et donc à le rendre d'une certaine manière pseudo-cationique)^{31,32}. Il est en effet courant d'utiliser des dérivés de l'aluminium comme activateurs de réactions en raison de leur

[31] W. J. Evans, T. M. Champagne, J. W. Ziller, *Chem. Commun.*, **2005**, p5925.[32] M. U. Kramer, D. Robert, Y. Nakajima, U. Englert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, p665.

acidité de Lewis³³. Mais si les espèces de type AlR_4^- sont chose courante, ce n'est pas le cas pour MgR_3^- ou LiR_2^- .

Comme il a été rappelé en introduction de cette partie, les espèces amorçantes des polymérisations 1,4-*cis*-stéréospécifiques sont supposées être des dérivés alkyles monocationiques (voir schéma 12). La polymérisation avec des lithiens ou des magnésiens ne peut raisonnablement pas passer par de telles espèces. Ces derniers co-catalyseurs se limitent à effectuer l'échange d'un groupement présent sur le métal (dans notre cas BH_4) par un alkyle, et non de l'extraire afin de créer une lacune électronique. Les lithiens sont peu efficaces, tandis que les magnésiens le sont plus. L'espèce ainsi générée n'étant pas cationique est donc plus encombrée.

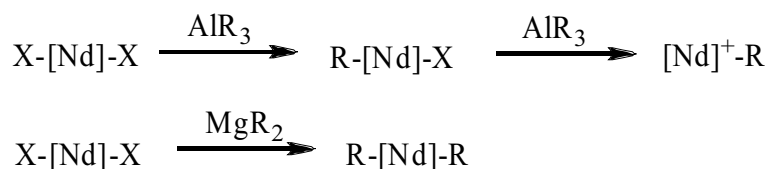


Schéma 12: Comparaison de l'alkylation par un aluminique (en haut) et par un magnésien (en bas)

Un agent chloré est souvent ajoutée dans les polymérisations *cis*-stéréospécifiques^{34,35}. Ce chlore est transféré au lanthanide, rendant ainsi le métal plus électronégatif, et permet d'atteindre de meilleures activités, ainsi qu'un plus haut taux d'enchaînement *cis* dans le polydiène³⁶. Kwag *et al.*³⁷ ont postulé qu'un autre effet du chlore est d'augmenter la coordination par back-biting de l'avant-dernière double-liaison du polymère sur le lanthanide. En conséquence, l'isomérisation *syn-anti* est bloquée, améliorant là encore le taux de 1,4-*cis* dans le polymère.

Dans ces considérations, on peut difficilement faire la part des choses entre l'aspect électronique et l'aspect stérique. En effet, la cationisation libère un espace non-négligeable autour du métal en même temps qu'elle le rend plus électrophile. Ces deux effets ont pour conséquence de favoriser la double coordination du diène. Le magnésien ne cationisant pas, le lanthanide s'en retrouve plus encombré stériquement.

[33] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, p99.

[34] W. J. Evans, D. G. Giarikos, J. W. Ziller, *Organometallics*, **2001**, 20, p5751.

[35] W. J. Evans, D. G. Giarikos, *Macromolecules*, **2004**, 37, p5130.

[36] L. Friebe, O. Nuyken, W. Obrecht, *Adv. Polym. Sci.*, **2006**, p1.

[37] G. Kwag, P. Kim, S. Han, H. Choi, *Polymer*, **2005**, 46, p3782-3788.

2.6. Conclusion

Pour le pré-catalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, seul le magnésien $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0.5}$ a permis de mettre en évidence un transfert au magnésium relativement contrôlé, même si limité : le système restant bloqué pour une quantité supérieure à 3 équivalents. Ce transfert n'a pas pu être mis en évidence, ni même infirmé dans le cas de l'utilisation de $^n\text{BuMgEt}$ et $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ comme cocatalyseurs. Pour ce dernier, malgré une impossibilité de dégradation de l'espèce $[\text{Nd-R}]$ par $\beta\text{-H}$ élimination, l'alkylation est peu efficace, vraisemblablement gênée par l'encombrement stérique du groupe SiMe_3 .

Dans le cas de l'hémimétallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$, deux magnésiens permettent un transfert : BEM et $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, celui-ci étant bien mieux contrôlé dans le cas du BEM. Les expériences réalisées dans le cadre de ces variations de quantité de magnésien ont permis de conforter l'hypothèse de la formation d'une entité bimétallique Nd/Mg, sans pour autant qu'il soit possible de le prouver à ce jour.

Le constat que, de manière générale, l'utilisation d'un aluminique donne un système 1,4-*cis*-stéréospécifique alors que le magnésien donne un système 1,4-*trans*-stéréospécifique pourrait donc s'expliquer principalement par cette différence d'acidité de Lewis de ces agents alkylants. Cet effet principal est bien évidemment à nuancer par les modifications stéréo-électroniques apportées par les ligands et/ou l'agent alkylant. Ainsi le bimétallique entre le magnésium et le lanthanide, de même que la présence d'un grand excès de magnésien, ou encore la présence de ligands volumineux (Cp^* par exemple) dans la sphère de coordination du métal, créent un encombrement supplémentaire qui mène à une augmentation du taux d'enchaînement 1,4-*trans* dans le polymère, ou même à des défauts d'insertion 3,4. De ce point de vue, la plus haute *trans*-stéréospécificité obtenue avec les borohydrures par rapport aux chlorures pourrait être due à l'encombrement stérique plus important induit par le groupe BH_4 .

3. Etape de propagation de la polymérisation

Une étude RMN a été menée dans le laboratoire, afin de préciser le mécanisme d'addition du monomère. Cette étude a été effectuée sur des polyisoprènes de faible masse molaire de sorte que les bouts de chaîne soient visibles. Ces polymères ont été obtenus avec le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{Mg}(\text{Hex})_2$. Ce magnésien permet de n'obtenir qu'un seul type de bout de chaîne.

Si l'on considère que la polymérisation a un caractère quasi-vivant, alors la majeure partie du processus de terminaison a lieu lors de l'étape d'hydrolyse avec le méthanol. On peut alors obtenir 4 types principaux de bouts de chaînes suivant le carbone sur lequel se fait l'hydrolyse et le type de propagation : 1,4 ou 4,1. Seuls deux de ces bouts de chaînes (schéma 13) sont détectés par RMN ^{13}C (figures 3 et 4).

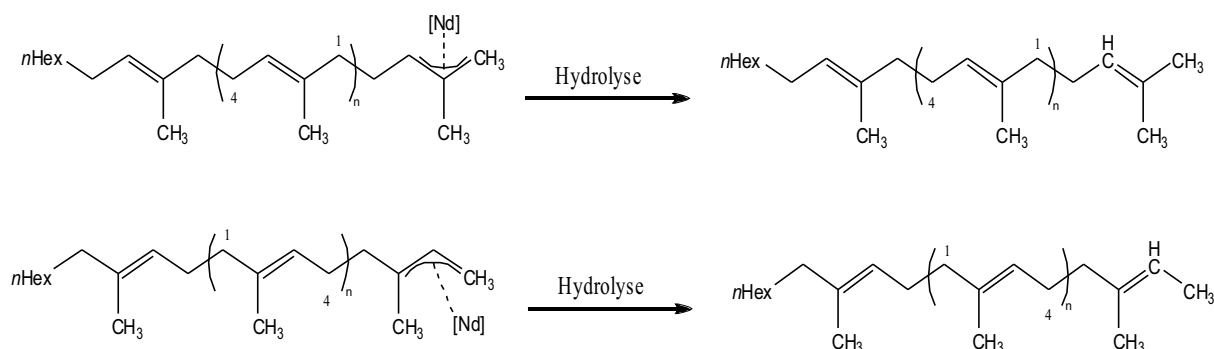


Schéma 13: Bouts de chaînes résultant de l'hydrolyse après une addition de type 1,4 (en haut) et 4,1 (en bas)

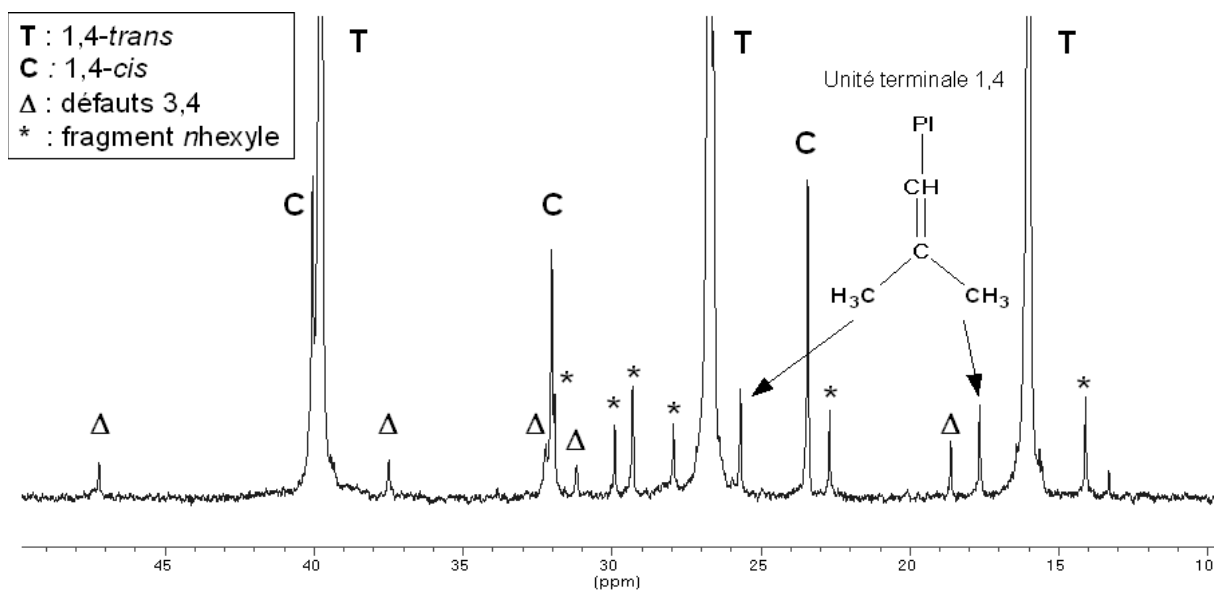


Figure 3: Spectre de RMN ^{13}C dans CDCl_3 d'un polyisoprène de faible masse molaire ($M_n = 2300 \text{ g/mol}$) – Zone 10-50 ppm

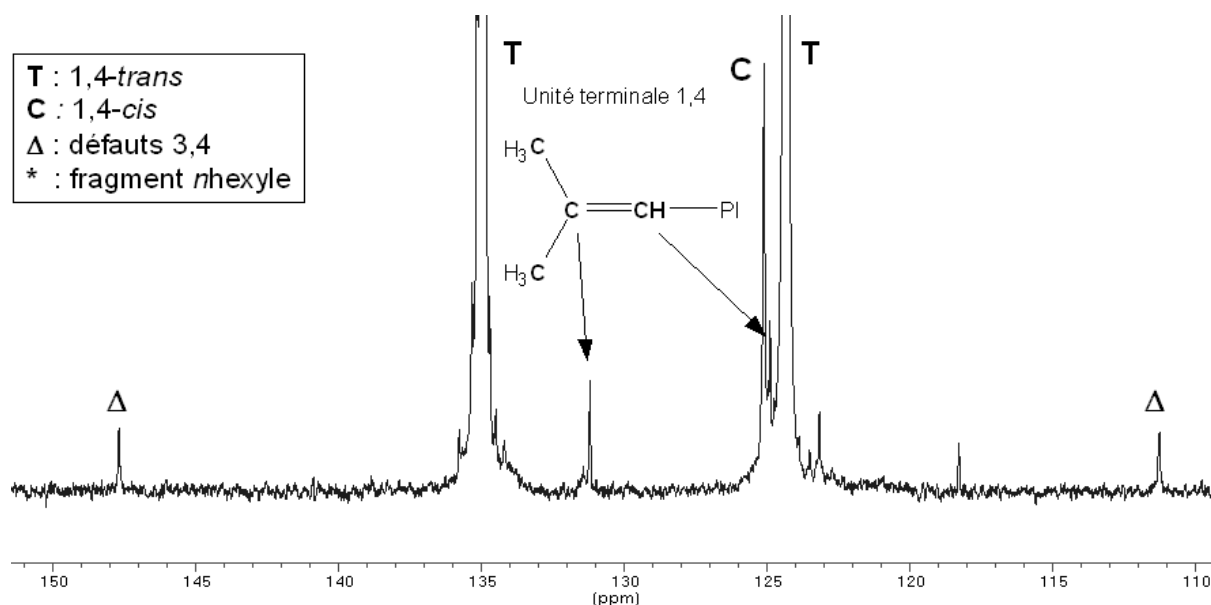


Figure 4: Spectre de RMN ^{13}C dans CDCl_3 d'un polyisoprène de faible masse molaire ($M_n = 2300 \text{ g/mol}$) – Zone 110-150 ppm

Les résonances situées à 17,7 et 25,7 ppm correspondent aux groupes méthyles vicinaux Z et E de l'espèce résultant d'une propagation 1,4 (schéma 13, en haut). On retrouve les carbones quaternaire et tertiaire de la dernière double liaison à respectivement 131,2 et 124,8 ppm. Ce type de chaîne est majoritaire (environ 80 %) et est caractéristique d'une addition 1,4-*trans* avec hydrolyse sur le carbone terminal.

La présence d'un second type de bouts de chaînes (environ 20 % d'après les intégrations) correspondant à un motif terminal $=\text{CH}-\text{CH}_3$ (schéma 13, en bas) est démontrée par les signaux à 13,3 et 118,3 ppm. Ce type de bout de chaîne est caractéristique d'une addition 4,1-*trans* avec hydrolyse du dernier carbone.

Ainsi cette étude RMN a permis de montrer que le mécanisme de propagation est de type 1,4 et que l'hydrolyse se fait préférentiellement sur le dernier carbone de la chaîne.

4. Etape de terminaison de la polymérisation

Nous nous sommes intéressés de manière plus précise aux courbes CES des polymères obtenus. Certaines présentaient un épaulement correspondant à une deuxième population de polymère (figure 5). Assez curieusement, la masse au pic de cette deuxième population semble être systématiquement le double de la masse au pic de la population principale.

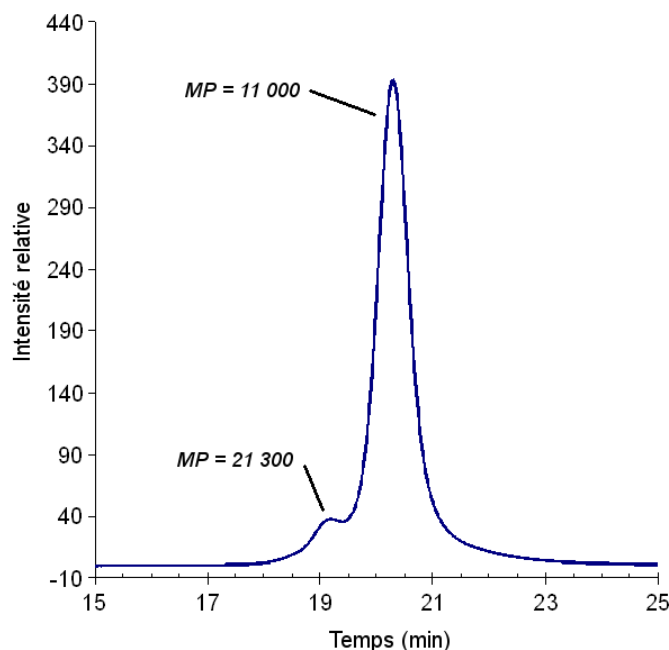


Figure 5: Courbes CES avec épaulement à masse double

L'évolution de cet épaulement peut être suivie lors d'une étude cinétique : on arrête à des temps différents des polymérisations réalisées dans des conditions identiques. Chaque polymère est analysé en chromatographie d'exclusion stérique, et on reporte la valeur de la masse au pic pour la population principale, ainsi que pour la population correspondant à l'épaulement (voir figure 6).

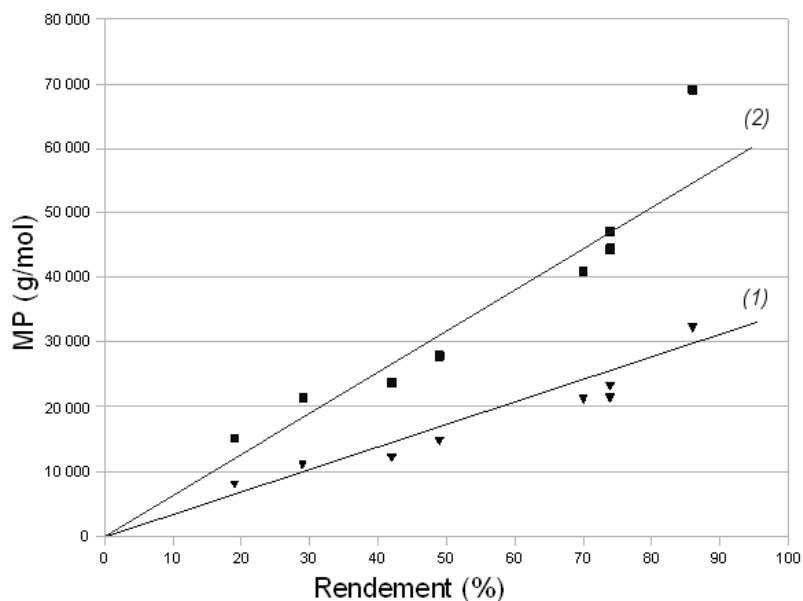


Figure 6: Suivi cinétique de l'épaulement : (1) masse au pic de la population principale, (2) masse au pic de l'autre population de polyisoprène

Cette étude confirme tout d'abord la masse double de l'épaulement par rapport au pic principal. La question qui se pose ensuite est de savoir si le milieu catalytique ne contiendrait pas, dans certaines conditions opératoires une deuxième espèce active. En effet, s'il s'agissait d'une désactivation ou d'un couplage intervenant en cours de réaction, on observerait une courbe CES qui traînerait sur les petites masses, et non un pic bien défini et de distribution relativement fine comme ici. L'espèce éventuelle responsable de cette deuxième population est donc nécessairement active tout le temps de la polymérisation. Il semble toutefois fort peu probable qu'une deuxième espèce active ait une vitesse qui soit exactement le double de celle de l'espèce active majoritaire.

Cet épaulement apparaît pareillement avec d'autres dialkylmagnésiens, et avec le système (2) / BEM. En analysant les conditions opératoires, il nous a été possible de trouver une différence entre les expériences présentant cette deuxième population de polymère, et celles où il n'apparaît pas : il s'agit de la manière de stopper la réaction. Les polymérisations sont classiquement stoppées (« quenchées ») par l'ajout d'un composé protique. La chaîne de polymère est alors séparée du métal (équation 2). Ce composé ajouté en fin de réaction est souvent le méthanol que l'on a acidifié avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique.



Equation 2: Lors du quench, le proton acide sépare la chaîne de polymère du métal

Dans le cas du système (1) / MgR_2 , l'utilisation de méthanol, même non acidifié, donne un polymère présentant une courbe CES monomodale, alors qu'une deuxième population est observée dans le cas d'une terminaison effectuée avec de l'eau ou de l'isopropanol. La figure 7 montre les courbes CES obtenues pour deux polymérisations effectuées simultanément, dans les mêmes conditions. La seule différence est l'étape de terminaison, réalisée avec de l'eau dans le premier cas (a), et avec du méthanol dans le second (b). La déconvolution de la courbe (a) permet de confirmer une fois encore le doublement des masses. Cette expérience vient confirmer que le paramètre expérimental influençant ce phénomène est bien l'étape de terminaison. On peut donc rejeter l'hypothèse de deux espèces actives lors de la polymérisation, l'une ayant une vitesse double de l'autre. Il s'agit plutôt d'un phénomène de couplage venant doubler la taille des chaînes, et intervenant au moment de l'étape de terminaison.

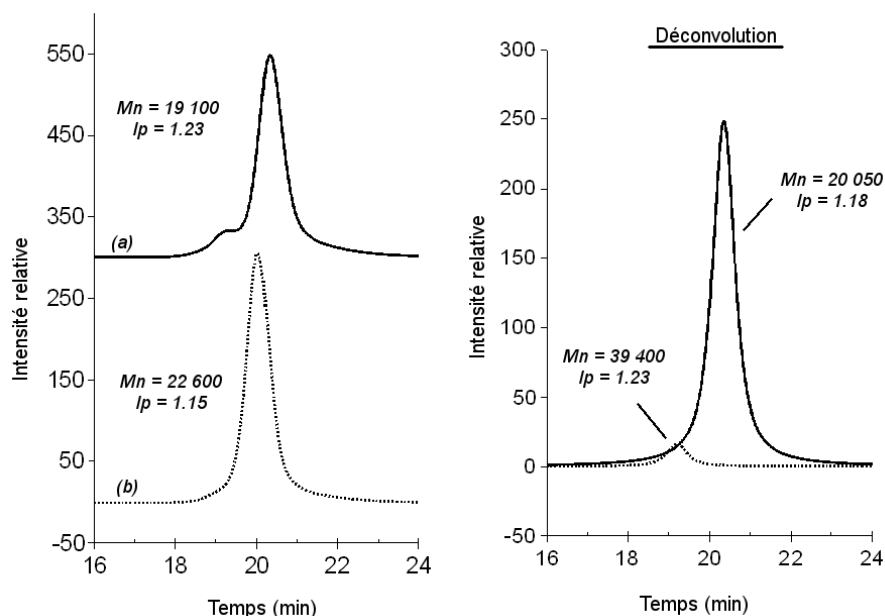


Figure 7: Courbes CES de polymères : (a) quench avec H_2O ; (b) quench avec MeOH . A droite, déconvolution de la courbe (a)

L'origine de ce doublement des masses n'a pas pu être déterminée. Tout au plus les conditions expérimentales permettant de l'observer : le méthanol est le seul agent de terminaison ne provoquant pas ce doublement des masses. L'utilisation de l'isopropanol, de l'eau, ou de l'acide chlorhydrique donne lieu à ce couplage de manière faible, tandis que le dioxyde de carbone, et l'oxygène le favorisent (figure 8).

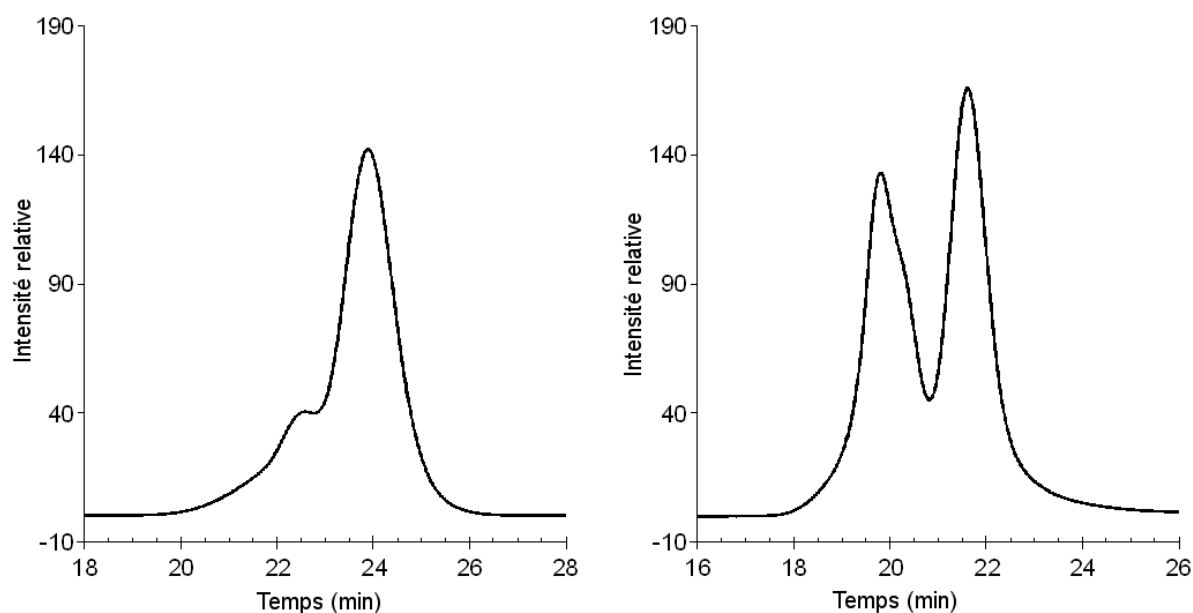


Figure 8: Courbes CES de polymères dont le quench a été fait par l' O_2 (à gauche) et le CO_2 (à droite)

La température du milieu réactionnel au moment du quench semble n'avoir que peu ou pas d'influence sur la quantité de cette population secondaire, mais une étude approfondie n'a pas été réalisée. Curieusement, l'analyse MALDI-TOF d'un polymère quenché avec H_2O ne montre aucune différence avec celle d'un polymère quenché avec $MeOH$, et surtout ne présente pas de population de polyisoprène à masse double.

Il reste ainsi deux hypothèses. La première est que la population à masse double est un simple artefact venant de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique. Une partie des polymères pourraient avoir des extrémités de chaîne différentes, lui conférant des propriétés physiques en solution différente, et modifiant ainsi son temps de passage dans les colonnes de la chromatographie et donc sa masse calculée. Cela expliquerait pourquoi on ne voit pas de population à masse double en MALDI. Cette population de polymère, présente en faible quantité pourrait aussi s'ioniser moins bien que la population principale, la rendant non détectable par cette technique.

La seconde hypothèse est qu'il y a effectivement un couplage. Celui-ci peut avoir lieu sur le magnésium ou sur le lanthanide. On peut invoquer la même raison que précédemment quant à l'absence de la population à masse double en MALDI : faible quantité, et masse plus élevées rendant plus difficile l'ionisation.

Ce phénomène reste donc à étudier. Ce type de couplage n'est pas décrit dans la littérature. Sa maîtrise est rendue d'autant plus intéressante qu'on double ainsi artificiellement la vitesse totale de polymérisation.

5. Espèce active de la polymérisation

Le mécanisme des polymérisations passe très probablement par une étape alkyle, puis par une étape allyle de néodyme. Il nous a donc paru indispensable de synthétiser de telles espèces, afin de pouvoir en étudier la structure et la réactivité. Obtenir des alkyles ainsi que des allyles de néodyme permettrait de conforter les hypothèses mécanistiques proposées.

5.1. Tentatives de synthèses d'alkyles lanthanides

Les alkyl lanthanides sont connus depuis déjà de nombreuses années, mais demeurent des composés relativement rarement étudiés. En effet, la grande acidité de Lewis des lanthanides combinée à leur grand rayon ionique (et donc leur sphère de coordination étendue) fait de leurs alkyles des espèces extrêmement réactives puisque celles-ci sont coordinativement insaturées. Si cela est un avantage pour la catalyse, cela devient un grand inconvénient lorsque l'on s'intéresse à leur synthèse. Harder³⁸ a extrêmement bien résumé les difficultés liées à ces synthèses.

Malgré la grande sensibilité à l'oxygène, à l'eau et même à la chaleur, un bon nombre de composés ont quand même pu être isolés. Deux ligands cyclopentadiényle aidant fortement à la stabilisation de ces espèces, les alkyles de métallocènes sont parmi les plus stables^{39,40}. En présence d'un seul ligand de type cyclopentadiényle, les redistributions de ligands, les dimérisations et oligomérisations viennent déjà réduire la stabilité des complexes alkyles⁴¹. L'utilisation de groupes alkyles ne possédant pas de protons en β (afin d'éviter toute réaction de β -H élimination) a été la condition nécessaire à l'obtention des composés homoleptiques de

[38] S. Harder, *Organometallics*, **2005**, 24, p373.

[39] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics*, **1982**, 1, p1194.

[40] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics*, **1991**, 10, p134.

[41] P. G. Hayes, W. E. Piers, L. W. M. Lee, L. K. Knight, M. Parvez, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Organometallics*, **2001**, 20, p2533.

type LnR_3 ^{42,43}. Des ligands de type O_3 ont également permis d'isoler une famille relativement complète de trisalkyles de terres rares de type $\text{O}_3\text{-Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ (avec O_3 un éther couronne de type 12-crown-4, et $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)⁴⁴.

Deux revues^{45,46} soulignent également la faible stabilité des complexes alkyles de lanthanides, et indiquent que la grande majorité des synthèses de tels alkyles a lieu *via* la réaction d'un chlorure de lanthanide avec un alkyllithium (voir équation 3).



Equation 3: Schéma général de synthèse des alkyles de lanthanides

Nous avons donc réalisé une réaction similaire avec le trisborohydrure de néodyme en présence de 3 équivalents de $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$. La synthèse n'a permis d'isoler que le trisborohydrure de départ (rendement : 58 %) et une huile bleue. Cette huile bleue n'a pas pu être identifiée par RMN ^1H . Elle est insoluble dans le C_6D_6 , mais l'est dans le THF- d_8 . Le spectre de RMN ^1H est ininterprétable (voir figure 9) : les signaux paramagnétiques sont trop nombreux et d'intensité très faible. Comme nous l'avons vu précédemment, les lithiens sont bien moins réactifs que les magnésiens, ce qui peut expliquer l'échec de cette synthèse, et l'obtention du $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ de départ.

[42] M. F. Lappert, R. Pearce, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, p126.

[43] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p7711.

[44] S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, M. Honda, K. Tatsumi, *Dalton Trans.*, **2003**, p3622.

[45] F. T. Edelman, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p1851.

[46] S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, p1953.

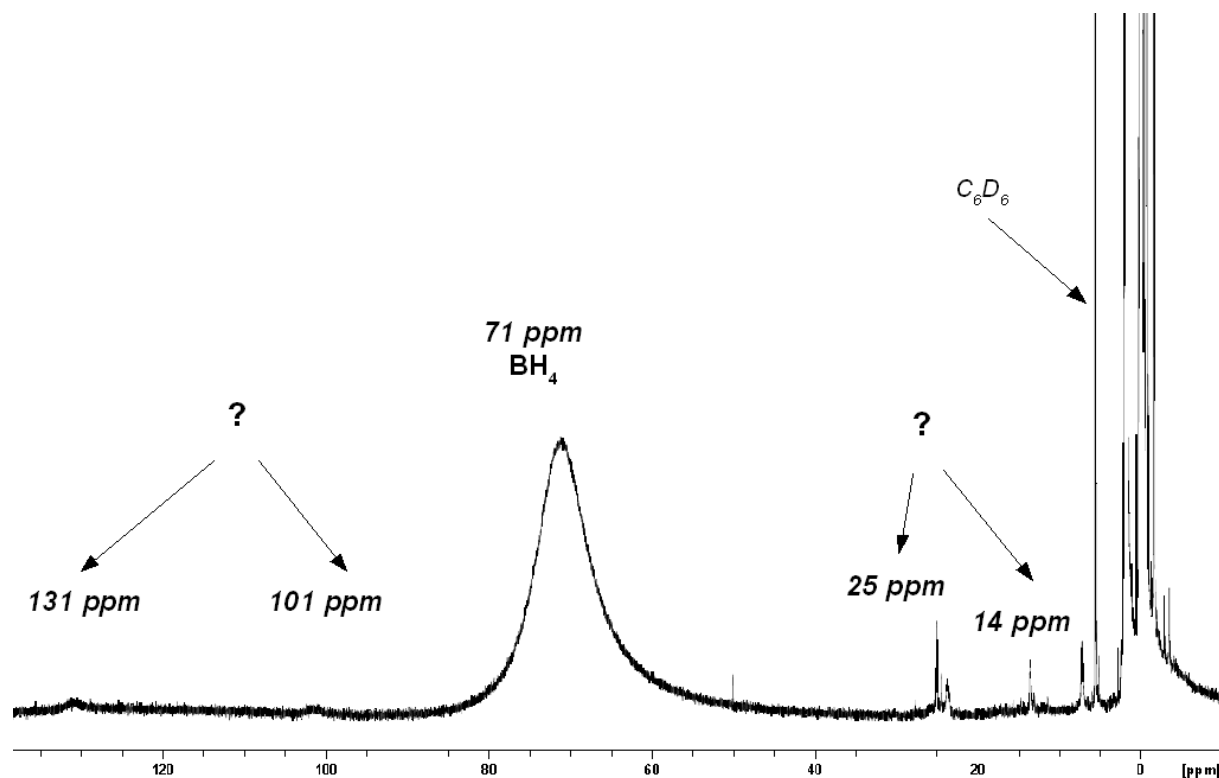


Figure 9: RMN ^1H dans THF-d_8 du produit de la réaction $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 + \text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$

Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation d'un magnésien ne pouvant pas subir de réaction d'élimination $\beta\text{-H}$, le $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3$. La réaction de ce réactif de Grignard avec le trisborohydrure de néodyme ne semble se produire ni dans le C_6D_6 ni dans le THF-d_8 en tube de RMN. L'ajout de dioxane, censé aider le MgCl_2 à précipiter pour former $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ *in situ*, n'apporte rien de plus.

Au vu de l'efficacité de $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ en combinaison avec le trisborohydrure pour la polymérisation de l'isoprène, nous avons décidé d'étudier la réaction entre ces deux composés par RMN ^1H .

Dans le C_6D_6 , seule la diminution et le déplacement du signal BH_4 sont observables au fur et à mesure de l'ajout du magnésien sur le trisborohydrure de néodyme. Entre 0,5 et 1,5 équivalents du magnésien, le signal se déplace de 97 à 67 ppm, son intensité diminuant régulièrement. Pour plus de 2 équivalents de magnésien, un insoluble se forme et le signal BH_4 n'est plus visible. Les signaux du THF coordonné au néodyme, et du magnésien libre ne subissent aucun changement, et aucun pic supplémentaire n'apparaît.

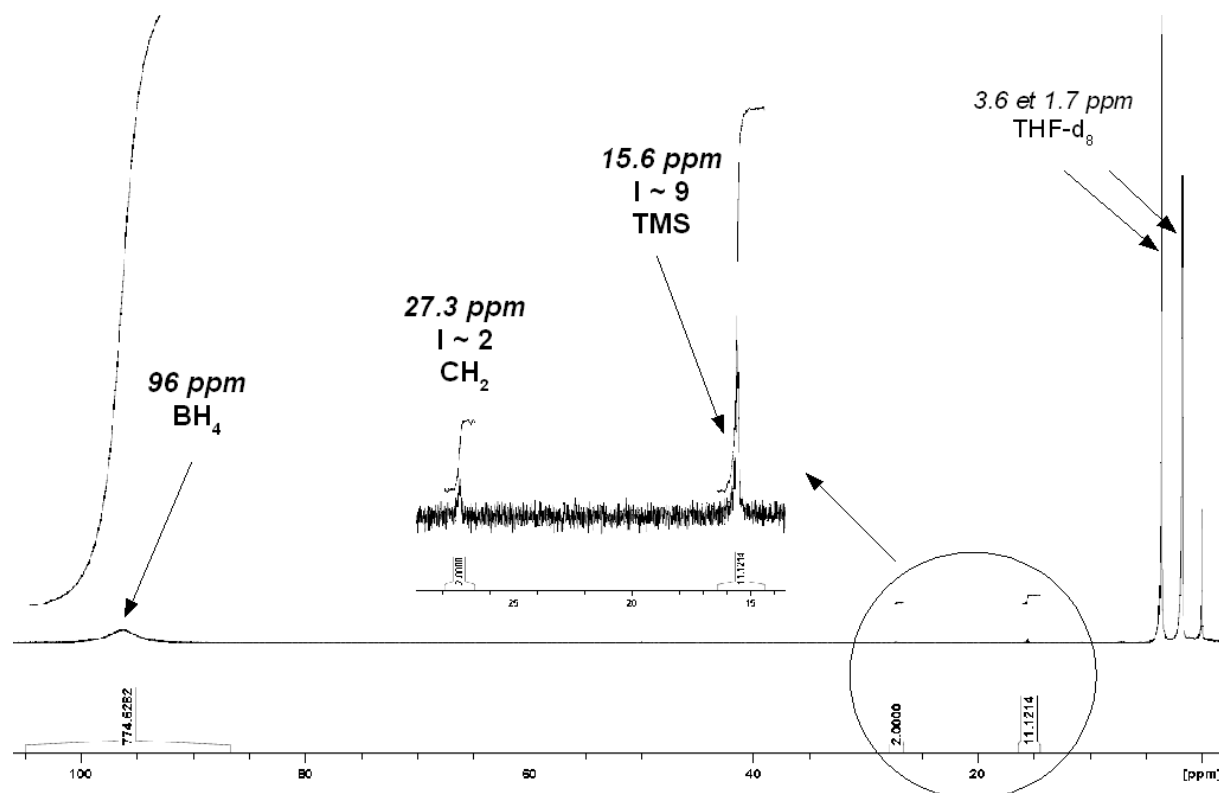


Figure 10: RMN ^1H dans le THF- d_8 de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 + 1 \text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$

Dans le THF- d_8 , deux signaux de très faible intensité apparaissent vers 15 et 27 ppm (voir figure 10). Leurs intensités relatives sont de l'ordre de 2 et 9, ce qui pourrait correspondre à un motif CH_2SiMe_3 . Ces signaux disparaissent lorsque l'on ajoute plus de 3 équivalents de magnésien. Dans le même temps, un deuxième signal BH_4 apparaît vers 68 ppm. Ces observations sont compatibles avec la formation d'une espèce bimétallique (voir schéma 14), pour laquelle les ligands borohydrures peuvent se retrouver sur le magnésium. Ceci explique la largeur du signal BH_4 . De même les groupes alkyles restent majoritairement portés par le magnésium, même si une petite partie peut venir se coordonner au néodyme (pics à 11 et 16 ppm). Tout ceci est très certainement en échange, cet échange n'étant pas déplacé par un excès du dialkylmagnésien, mais pouvant l'être par le diène lors d'une polymérisation.

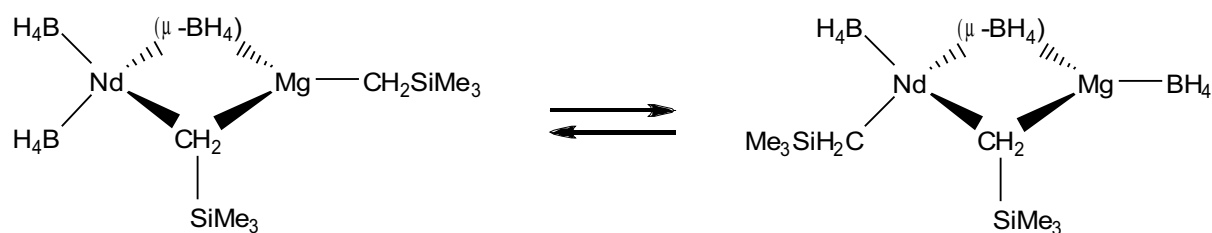


Schéma 14: Equilibre traduisant l'échange entre les ligands.

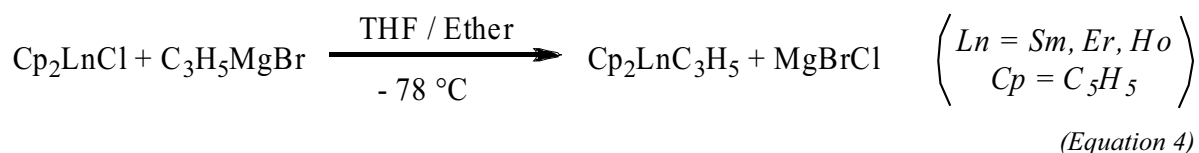
Des essais de synthèses entre le trisborohydrure $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ ou l'hémi-métallocène $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ et 1 équivalent du dialkylmagnésien $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ ont été réalisés, sans qu'il soit possible d'isoler un produit quelconque. Des huiles bleues non-cristallisables et peu stables (elles jaunissent rapidement) ont pu être obtenues, mais là encore aucun produit solide n'a pu être isolé. Il pourrait s'agir de « ates complexes » non cristallisables.

Nous n'avons donc pas réussi à isoler une espèce alkylée, quelque soit l'agent alkylant utilisé ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, $\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3$ et $\text{Mg}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$). Les magnésiens semblent entrer en jeu dans un équilibre dans lequel se forme des espèces bi- ou poly-métalliques. Les conditions expérimentales sont à optimiser pour parvenir à définir et isoler ces composés.

5.2. Synthèses d'allylnéodymes

5.2.1. Introduction

Les complexes allyliques de lanthanides ne sont pas beaucoup moins rares que les alkyles. Les premiers complexes de ce type ont été obtenus par Tsutsui⁴⁷ en 1975. Il s'agit de complexes de samarium, d'erbium et d'holmium obtenu par l'ajout de $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$ sur les chlorures de métallocènes Cp_2LnCl suivant l'équation 4.



Les tétraallyles lanthanides n'ont été obtenus que bien plus tard^{48,49}. L'équipe de Taube fit un important travail sur les allyles lanthanides ioniques³⁰, puis neutres⁵⁰. Le mode opératoire a été plusieurs fois simplifié. Pendant longtemps, la synthèse passait par l'ajout d'allyllithium sur le trichlorure de lanthanide. Le complexe tétraallyle ionique a été obtenu, mais l'ajout de

[47] M. Tsutsui, N. Ely, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, p3551.

[48] M. Brunelli, S. Poggio, U. Pedretti, G. Lugli, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 131, p281.

[49] R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, p85.

[50] R. Taube, H. Windisch, S. Maiwald, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 513, p49.

BEt₃ a permis l'abstraction d'un groupe allyle, et l'obtention du complexe neutre (schéma 15).

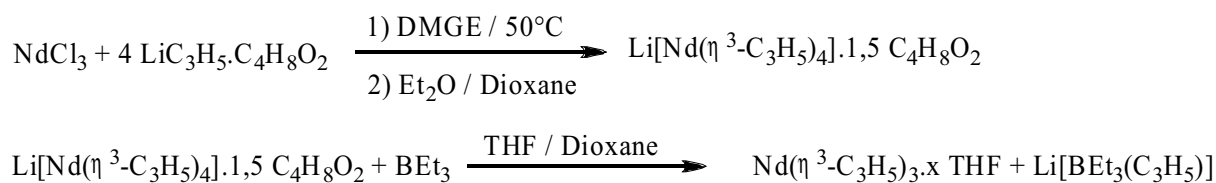
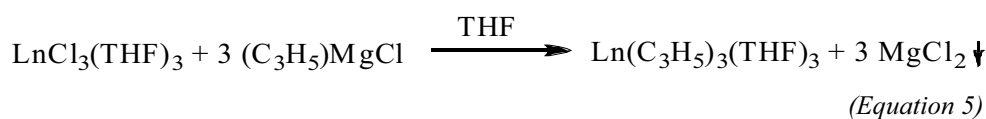


Schéma 15: Obtention du trisallylnéodyme neutre par Taube – refs 49 et 50

Une nouvelle synthèse a récemment été publiée⁵¹, passant cette fois-ci par le réactif de Grignard (voir équation 5).



Des dérivés mono- et bis-allyles peuvent être obtenus par réaction de disproportionation avec le trichlorure⁵². Ces complexes sont pour la plupart actifs en polymérisation du butadiène. Le polybutadiène obtenu est *trans*-stéréorégulier en l'absence de cocatalyseur^{28,29}, mais *cis*-stéréorégulier lorsqu'un co-catalyseur aluminique (MAO par exemple) est ajouté au complexe allylique^{53,54}.

Suivant les conditions expérimentales utilisées, des composés bimétalliques Nd/Mg peuvent être préparés (voir schéma 16) : Zhou *et al.* obtiennent¹⁸ le complexe $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ln}(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^3\text{-Cl})_2\text{Mg}(\text{tmed})(\mu_2\text{-Cl})\text{Mg}(\text{tmed})$, tandis que Bochmann a pu isoler⁵⁵ les composés $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Sm}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_6(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2 \cdot \text{toluene}$ et $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Nd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4]_2 \cdot 2\text{THF}$. Il est à noter qu'il s'agit de rares exemples de complexes bimétalliques Nd/Mg.

[51] R. Taube, S. Maiwald, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 621, p327.

[52] S. Maiwald, R. Taube, H. Hemling, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 552, p195.

[53] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, p1446.

[54] S. Maiwald, C. Sommer, G. Müller, R. Taube, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, p1029.

[55] L. F. Sánchez-Barba, D. L. Hughes, S. M. Humphrey, M. Bochmann, *Organometallics*, **2005**, 24, p5329.

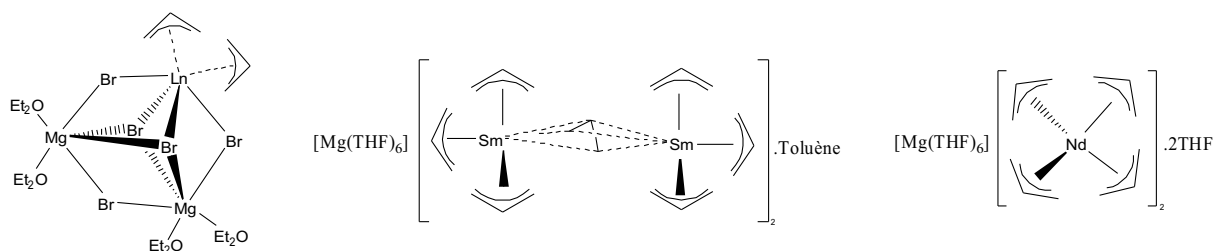


Schéma 16: Bimétalliques Ln/Mg obtenus par Zhou (à gauche) et Bochmann (au centre et à droite)

– Refs 18 et 55

D'autres complexes allyliques sont décrits dans la littérature^{56,57}, certains catalysant la polymérisation de l'isoprène⁵⁸, la copolymérisation statistique de l'isoprène avec diverses α -oléfines^{59,60}, la copolymérisation bloc de l'isoprène et de monomères polaires⁶¹, ou bien encore la polymérisation isospécifique du styrène⁶² et la copolymérisation statistique de l'éthylène avec le styrène⁶³.

[56] W. P. Kretschmer, B. t. Brummelhuis, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, p1933.

[57] T. J. Woodman, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics*, **2003**, 22, p2938.

[58] D. Baudry-Barbier, N. André, A. Dormond, C. Pardes, P. Richard, M. Visseaux, C. J. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p1721.

[59] M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, A. Dormond, *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, p2485.

[60] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, A. Dormond, *Macromolecules*, **2002**, 35, p1143.

[61] D. Barbier-Baudry, F. Bonnet, A. Dormond, E. Finot, M. Visseaux, *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, p1194.

[62] A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, B. Vuillemin, J.-F. Carpentier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, p7240.

[63] A.-S. Rodrigues, E. Kirillov, C. W. Lehmann, T. Roisnel, B. Vuillemin, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, p5548.

5.2.2. Utilisation du BEM et de l'isoprène

Voulant obtenir une espèce allyle qui représente le plus fidèlement possible l'espèce active de notre système catalytique, nous avons essayé d'isoler le produit de la réaction entre le trisborohydrure de néodyme, un équivalent de BEM, et quelques équivalents d'isoprène suivant l'équation 6.



Des essais en tube de RMN n'ont pas permis d'observer des signaux attribuables à une espèce allyle néodyme, mais nous ont toutefois montré que le THF semblait permettre de stabiliser, au moins temporairement, l'espèce active. En effet, la réaction effectuée dans le toluène donne un produit vert intense caractéristique de la formation d'un dérivé allylique de néodyme¹. La solution se dégrade en quelques secondes, cela se traduisant visuellement par un noircissement de la solution et par la formation d'un précipité noir. Ce noircissement pourrait indiquer la formation d'un hydrure métallique et la réduction du lanthanide.

Aucune synthèse n'a permis d'isoler un complexe, que ce soit avec (1) ou (2). Toutes se sont soldées par une dégradation du composé en solution, le THF ne permettant que de retarder l'échéance par rapport au toluène (quelques minutes).

5.2.3. Utilisation de (C₃H₅)MgCl

Au vu de la littérature, les agents allylants les plus utilisés sont LiC₃H₅, (C₃H₅)MgCl et (C₃H₅)MgBr. L'ajout de 3 équivalents de (C₃H₅)MgCl sur le trisborohydrure de néodyme dans le C₆D₆ permet d'observer des signaux de très faibles intensités à – 9,1 et – 27,4 ppm dans un rapport approximatif de 2 / 2. Ces valeurs se rapprochent de ce qui est observé par Taube *et al.* pour un tétrallylnéodyme ionique (tableau 7, entrée 1). Cependant, Taube observait 3 signaux d'intensités relatives 2 / 2 / 1, alors que dans notre cas seuls 2 signaux sont présents. Une étude de RMN avec variation de température permettrait de lever l'incertitude d'un éventuel troisième signal.

Tableau 7: Déplacement chimique de groupes allyles portés par un atome de néodyme en RMN du ^1H / THF- d_8

N°	Complexe	δ (ppm)	Ref.
1	$\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4].1,5 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-8,4 / -19,7 / -29,2	30
2	$\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3].2,0 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-8,3 / -10,3 / -21,2	30
3	$\text{Li}[\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_3].3,0 \text{ DMGE}$	-7,3 / -11,1 / -20,4	30
4	$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3.\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	-0,9 / -2,8 / -16,8	50
5	$\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2.\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	+13,1 / -2,2 / -18,9	51
6	$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}.1,5 \text{ THF}$	-1,8 / -4,0 / -18,1	52
7	$\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2.2 \text{ THF}$	+25,5 / -0,6 / -7,8	52

Une synthèse a donc été entreprise en ajoutant un équivalent du chlorure d'allylmagnésium au trisborohydrure de néodyme dans le toluène (équation 7).



Une grande partie de la solution s'est dégradée rapidement (coloration brune apparue en quelques minutes), mais des cristaux verts ont tout de même été obtenus. L'analyse RX a montré qu'il s'agissait de l'homologue chloré du complexe décrit par Zhou *et al.*¹⁸ : $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_5\text{Mg}_2(\text{THF})_4$ (voir figure 11). Chose assez surprenante, ce complexe ne contient aucune fonction borohydrure, probablement éliminée sous la forme d'un sel $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_x$ (comme décrit au chapitre 3). En tout état de cause, l'objectif d'obtenir une espèce comportant à la fois des ligands borohydrure et allyle ne peut être atteint par cette voie.

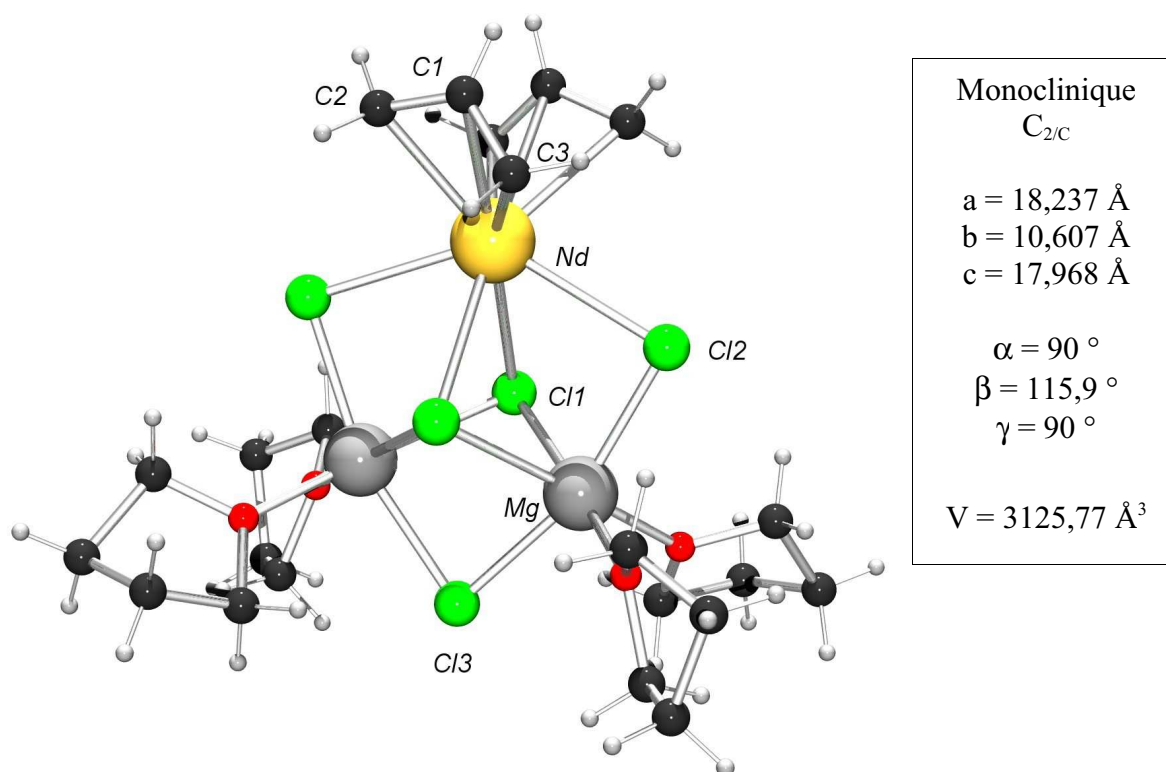


Figure 11: Structure du $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Cl}_3\text{Mg}_2(\text{THF})_4$. Distances interatomiques : $\text{Nd}-\text{Cl1} = 2,723 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C2} = 2,655 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C3} = 2,637 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{Cl1} = 2,927 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{Cl2} = 2,896 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Cl1} = 2,572 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Cl1} = 2,593 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Cl2} = 2,436 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Cl3} = 2,476 \text{ \AA}$, $\text{Cl1}-\text{Cl1} = 3,443 \text{ \AA}$, $\text{Mg}-\text{Mg} = 3,288 \text{ \AA}$.

5.2.4. Utilisation de $\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

D'autres essais ont été effectués avec l'allyllithium, adduit dioxane. Le produit de la réaction entre le trisborohydrure de néodyme et l'allyllithium (équation 8) est peu soluble dans le C_6D_6 .



Equation 8: Synthèse possible d'un allylnéodyme à partir du trisborohydrure de néodyme et de l'allyllithium

Pour 1 équivalent d'allyllithium le signal BH_4 est déplacé à 74 ppm et les signaux THF à – 0,66 et – 1,41 ppm (figure 12). Deux signaux très aplatis et larges d'intensités relatives 1 / 2 sont visibles à 19 et 9 ppm. Le troisième signal est probablement masqué par ceux du THF. Ces déplacements ne correspondent pas à ceux observés pour des complexes allylnéodymes (voir références de R. Taube : [50-52] et tableau 7).

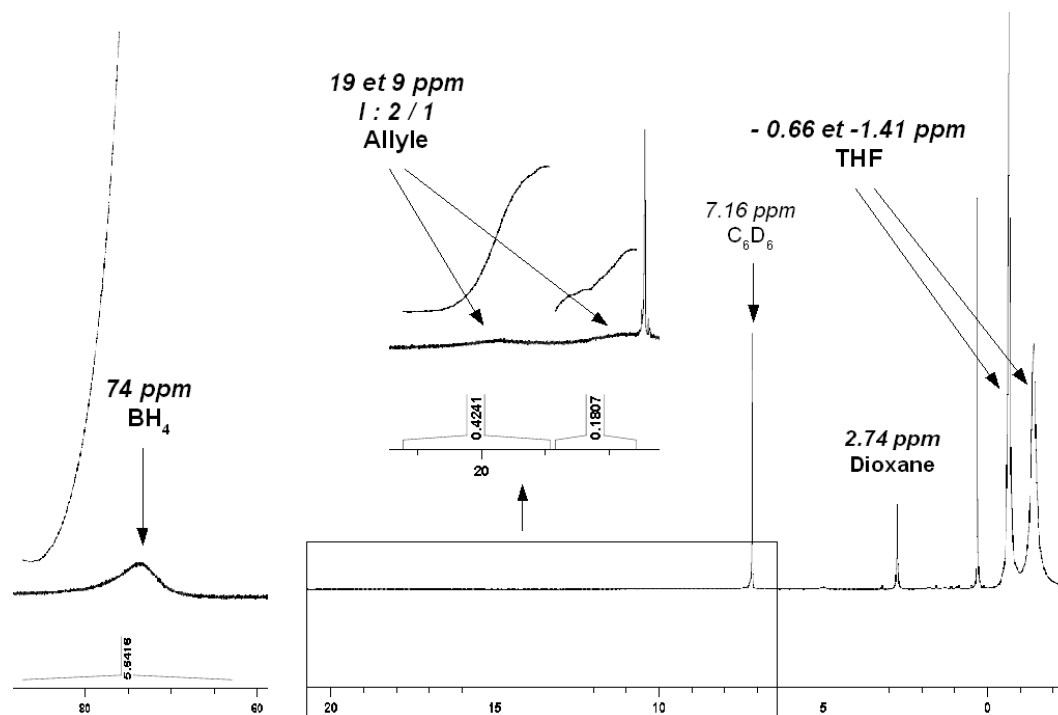


Figure 12: RMN ^1H dans C_6D_6 du produit de la réaction entre le trisborohydride de néodyme et 1 équivalent d'allyllithium.

Pour deux équivalents de LiC_3H_5 les signaux THF sont déplacés à 1,1 et 2,6 ppm, et les signaux allyles sont visibles à -7,8, -9,2 et -20,7 ppm. Ces déplacements sont dans la gamme de ceux observés par Taube³⁰ pour les complexes ioniques de type $\text{Li}[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ avec $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_5$ ou C_5Me_5 (voir tableau 7, entrées 2 et 3).

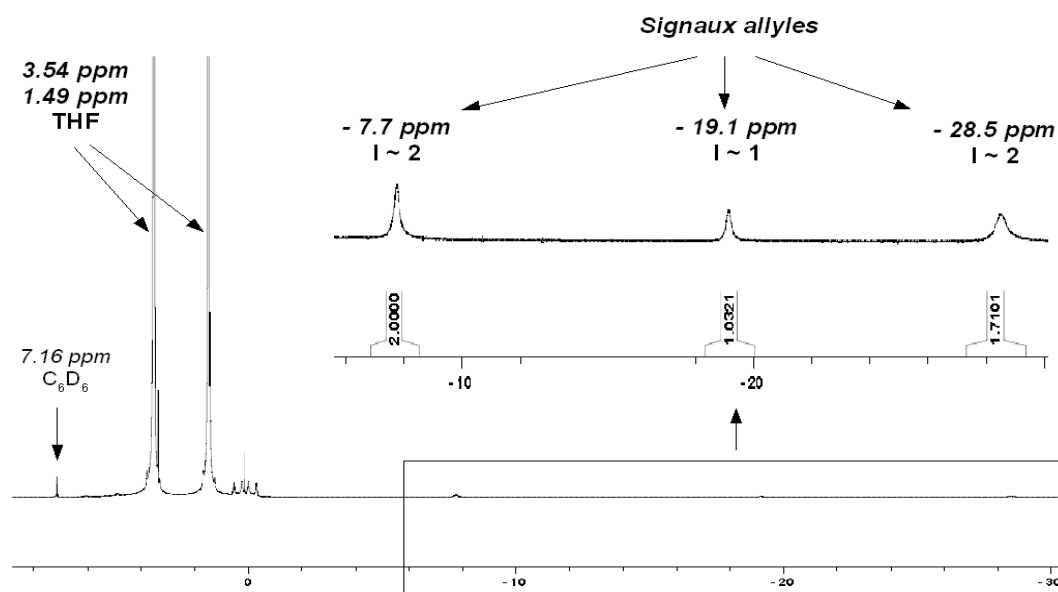


Figure 13: RMN ^1H dans C_6D_6 du produit de la réaction entre le trisborohydride de néodyme et 3 équivalents d'allyllithium

Pour trois équivalents d'allyllithium le produit de la réaction est très peu soluble dans le C_6D_6 . En lui ajoutant un peu de THF, on augmente sa solubilité. 3 signaux allyles (2 / 1 / 2) sont alors clairement visibles à $-7,7$, $-19,1$ et $-28,5$ ppm (figure 13). Ces signaux sont caractéristiques d'un tétraallylnéodyme³⁰ (tableau 7, entrée 1 : $-8,4$ / $-19,7$ / $-29,2$).

Ces expériences RMN ont également été réalisées dans le THF- d_8 , meilleur solvant pour ces espèces. Pour un seul équivalent d'allyllithium le signal du BH_4 se présente sous la forme d'un pic extrêmement large ($\nu_{1/2} \approx 300$ Hz) et aplati, vers 35 ppm (figure 14). Des signaux dans un rapport 1 / 2 sont visibles à 26,4 et 10,3 ppm. Un troisième signal est certainement présent sous d'autres signaux diamagnétiques vers 1 ppm. Les trois signaux observés appartiennent vraisemblablement à une espèce allyle néodyme. L'intégration du signal BH_4 ne permet pas de déterminer de quel type d'allyle il s'agit (ionique, ou neutre). Des signaux correspondants au prop-1-ène sont observables à 5,8 et 5,0 ppm, signes que l'espèce allylique formée est sensible et peut se dégrader par hydrolyse.

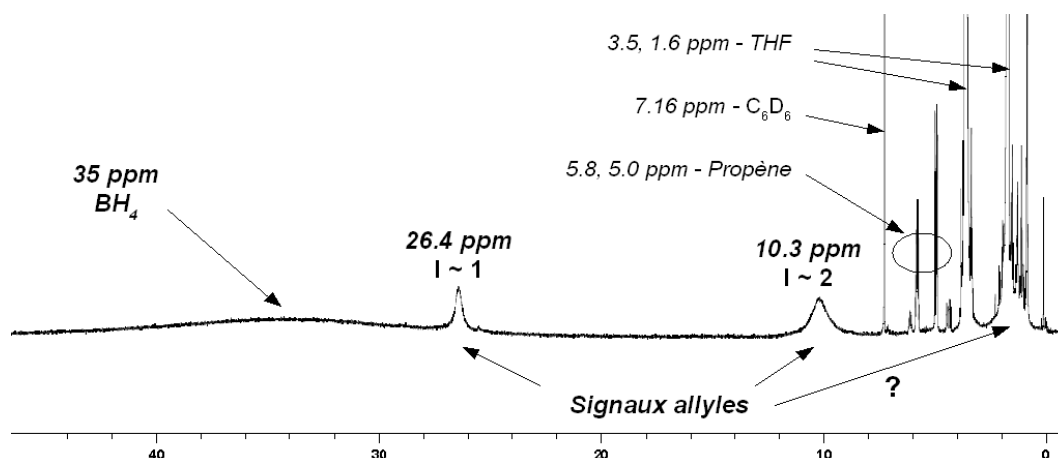


Figure 14: RMN 1H dans THF- d_8 du produit de la réaction entre le trisborohydrure de néodyme et 1 équivalent d'allyllithium

Pour 3 équivalents de LiC_3H_5 les signaux observés ($-15,7$ / $-19,3$ / $-28,8$, figure 15) correspondent globalement à ceux du tétraallylnéodyme décrit par Taube (tableau 7 p 205, entrée 1). Deux autres signaux de forte intensité sont visibles à 0,56 et à $-7,9$ ppm. Le premier peut correspondre à $LiBH_4$. Vu l'intensité du second, il s'agit certainement d'un signal borohydrure. Comme son déplacement chimique est bien en dehors de la zone diamagnétique, on peut penser qu'il s'agit d'un groupe BH_4 proche d'une manière ou d'une autre du centre paramagnétique néodyme. D'après ces éléments, on peut penser que le complexe obtenu est un complexe anionique allylique du type $Li[Nd(C_3H_5)_4]$ ou $Li[Nd(C_3H_5)_3(BH_4)]$.

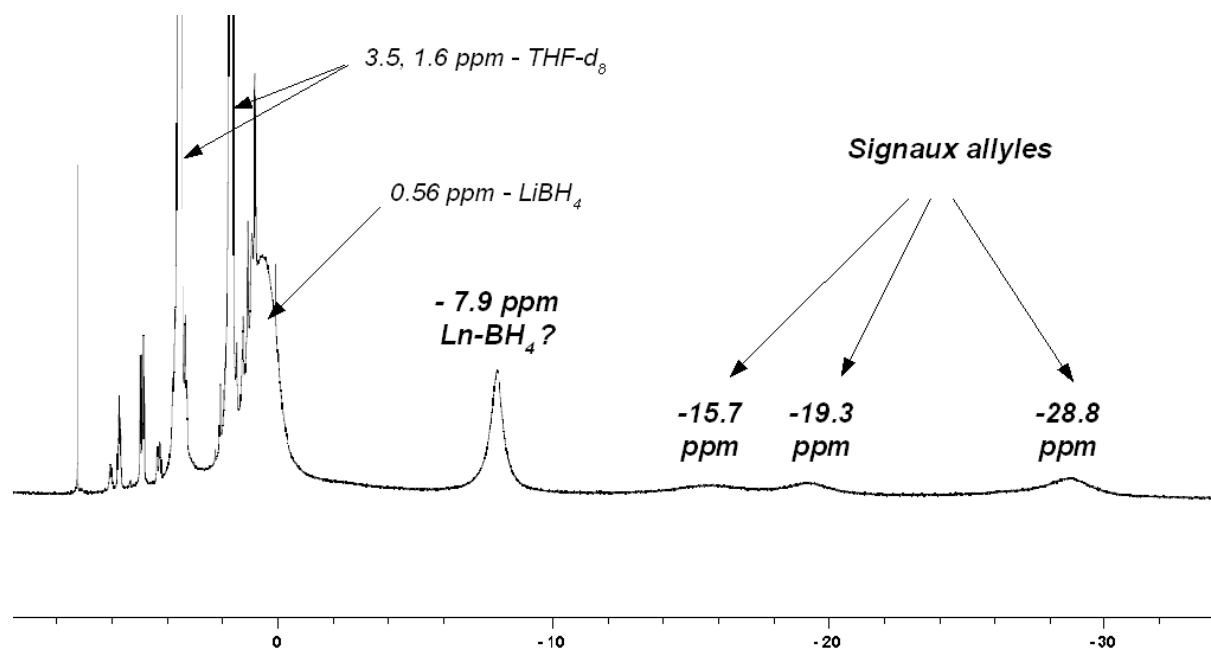


Figure 15: RMN ^1H dans le THF- d_8 de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 + 3 \text{LiC}_3\text{H}_5$

Nous avons entrepris les synthèses correspondant à ces essais, c'est-à-dire la combinaison du trisborohydrure de néodyme avec 1 et 2 équivalents d'allyllithium. Le produit formé prend toujours la couleur vert intense caractéristique des espèces allyles néodyme. Aucun produit n'a pu être isolé pour l'instant, les tentatives de cristallisation menant toutes à des huiles vertes qui ne se solidifient pas.

Même s'il n'est pas possible de déterminer avec exactitude la nature des espèces formées, le nombre de signaux et leur déplacement chimique ne laisse aucun doute sur leur caractère allylnéodyme. On remarquera également que dans C_6D_6 comme dans THF- d_8 , l'ajout de 2 équivalents d'allyllithium semble entraîner la formation d'un complexe anionique trisallyle, alors que pour 3 équivalents c'est un complexe anionique tétraallyle qui semble se former. La formation de ces complexes suppose des échanges de ligands allyles entre les différentes espèces de néodyme. Toutefois le réarrangement d'un trisallylnéodyme en tétraallylnéodyme par exemple entraînerait la création d'espèce de type bisallyle néodyme (voir équation 9) qu'à priori nous n'observons pas.



Equation 9: Réarrangement possible d'un trisallylnéodyme en tétraallylnéodyme

5.2.5. Utilisation de $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$

Parallèlement, des travaux ont été effectués avec un dernier agent d'allylation : le bisallylmagnésium. L'ajout de ce magnésien au trisborohydrure de néodyme dans le THF- d_8 a été suivi par RMN ^1H (figure 16). Pour un demi-équivalent de $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$, le signal du BH_4 n'est pas observé, mais des signaux correspondant au groupe allyle sont présents à 29,3 et 9,6 ppm (intensités respectives 1 et 2). Un troisième pic peut être aperçu autour de 1 ppm, même s'il est masqué en grande partie. La solution est de couleur vert pomme, et aucun précipité n'est apparu. Les pics observés à 29,3 et 9,6 ppm sont dans la zone déjà observée lors de l'ajout d'un équivalent d'allyllithium sur le trisborohydrure de néodyme (26,4 et 10,3 ppm). Les déplacements chimiques des complexes paramagnétiques sont fortement dépendants de la géométrie de ces complexes. Des déplacements chimiques positifs ont été observés par Taube dans le cas des complexes neutres monomériques $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2\cdot 2\text{THF}$ (tableau 7 p 205, entrées 5 et 7). Ainsi, les déplacements chimiques positifs observés dans notre cas et l'absence de formation de précipité nous amènent à penser que le complexe formé est neutre et qu'il se présente sous une forme monomérique.

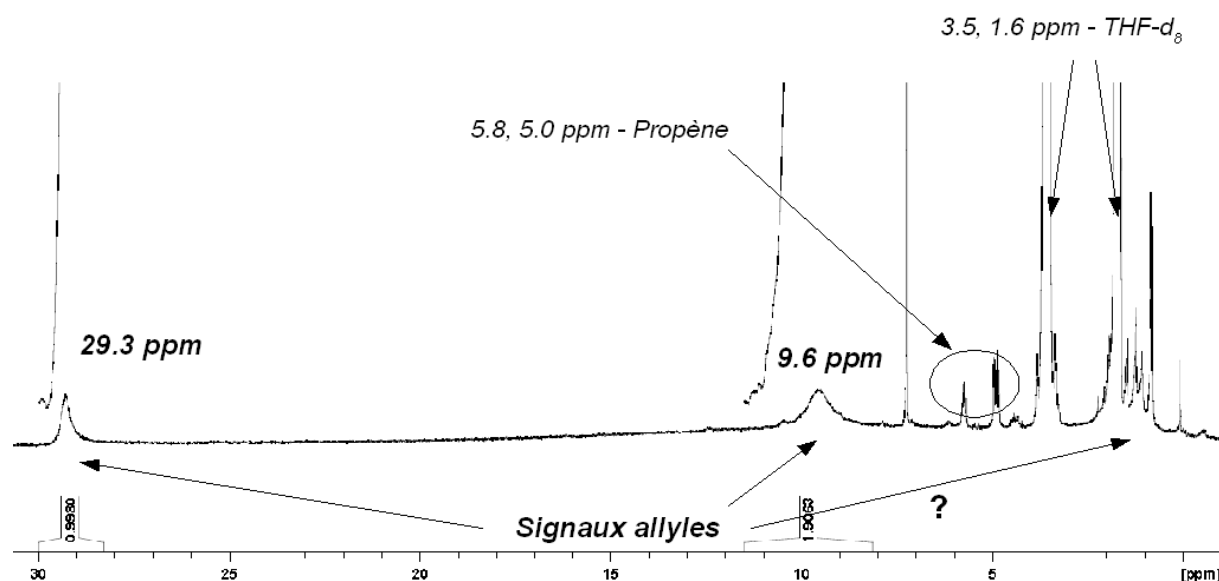


Figure 16: RMN ^1H dans THF- d_8 du produit de la réaction entre le trisborohydrure de néodyme et un demi-équivalent de bisallylmagnésium.

Ces observations nous ont conduit une fois de plus à envisager la synthèse à plus grande échelle. Au trisborohydrure de néodyme, on ajoute 0,5 équivalent de bisallylmagnésium. Les deux solides sont mis en solution dans le THF, et une réaction immédiate se produit : la

solution prend une couleur vert pomme. Après concentration de la solution, un solide vert apparaît au fond du ballon. Le solide est isolé, et la solution restante placée à basse température. Cette solution donne des cristaux verts qui seront analysés par rayons X (voir figure 17). Une partie du produit sera encore récupéré par diverses étapes de concentration et d'ajouts de pentane. Le rendement total de la synthèse est de 60 % tous solides confondus. Le complexe a été caractérisé par analyse élémentaire.

La structure cristalline du produit (figure 17) montre qu'il s'agit d'un bisborohydrure monoallyle de néodyme : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ (9). A notre connaissance, il s'agit du premier complexe de lanthanide comportant à la fois des ligands borohydrures et allyles. Il est à noter également que ce complexe est cristallisé sous la forme d'un monomère, alors qu'en série chlorure $[\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2]_2$ est un dimère, et $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}_2(\text{THF})_n$ n'a pas pu être cristallisé¹¹. Les distances Nd-O du THF sont en moyenne de 2,523 Å, ce qui est plus court que les distances observées pour des molécules de dioxane-1,4 des complexes $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3.\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ et $\text{Nd}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_3\text{H}_5)_2.\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ de Taube^{50,51} (respectivement 2,609 et 2,583 Å), mais correspond aux 2,555 Å du complexe⁵² $\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2$. La distance moyenne Nd-B est de 2,696 Å, ce qui rentre dans la gamme attendue^{64,65,66} pour un BH_4 coordonné de manière η^3 . Les trois carbones du groupe allyle ne sont pas équidistants du néodyme : l'atome de carbone central est à 2,742 Å, tandis que les deux autres sont à une distance de 2,700 et 2,719 Å. Cette distance correspond toutefois parfaitement à ce qui est observé par Taube et Bochmann sur les complexes : $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{50}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{51}$, $\{\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}(\text{THF})_2\}_2^{52}$ et $[\text{Mg}(\text{THF})_6][\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]_2.2\text{THF}^{55}$ (respectivement 2,740 Å, 2,722 Å, 2,717 Å et 2,721 Å). Les deux groupes borohydrures forment avec le néodyme un angle de 171,7° orienté vers la molécule de THF. Cela traduit l'espace plus important occupé par le groupe allyle par rapport à la molécule de THF.

[64] D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, p2333.

[65] H. Schumann, *Acta Crystallogr.*, **2000**, C56, p48.

[66] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p2193.

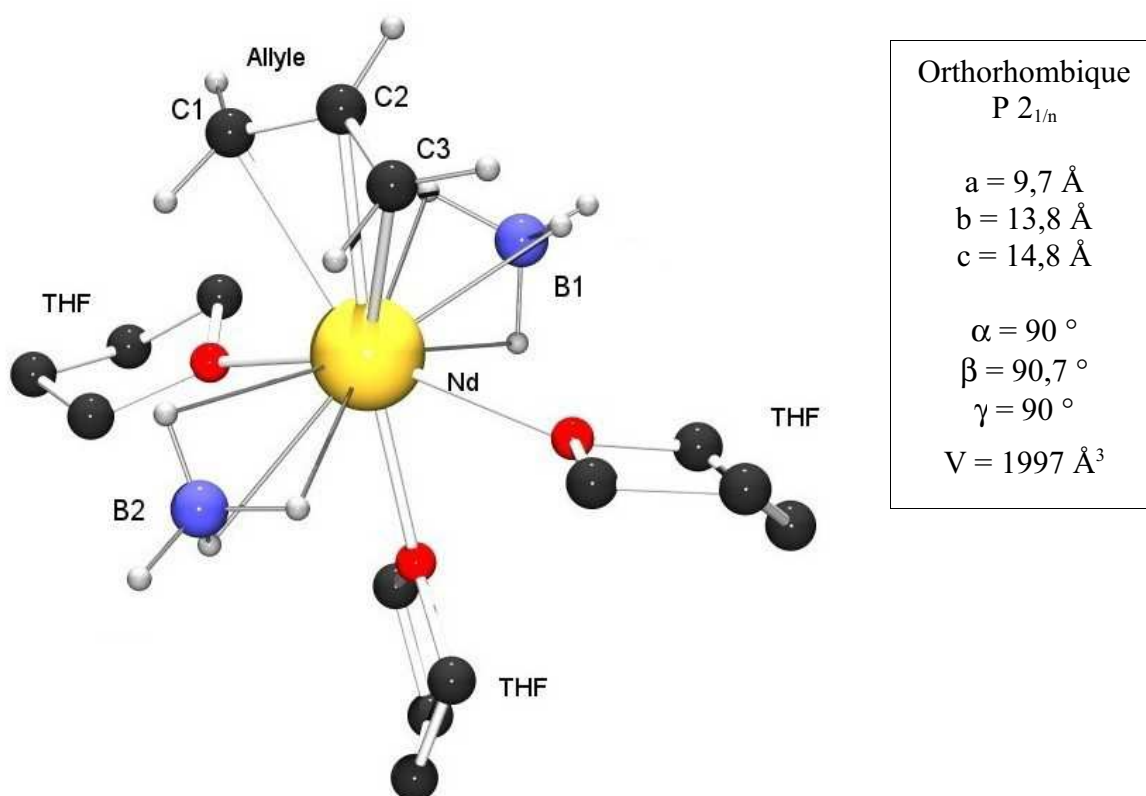


Figure 17: Structure du $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ (9). Les hydrogènes appartenants au solvant (THF) ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : $\text{Nd-C1} = 2,719 \text{ Å}$, $\text{Nd-C2} = 2,742 \text{ Å}$, $\text{Nd-C3} = 2,700 \text{ Å}$, $\text{Nd-B1} = 2,665 \text{ Å}$, $\text{Nd-B2} = 2,726 \text{ Å}$, $\text{Nd-O1} = 2,492 \text{ Å}$, $\text{Nd-O2} = 2,553 \text{ Å}$, $\text{Nd-O3} = 2,525 \text{ Å}$. Angle : $\text{B1-Nd-B2} = 171,7^\circ$.

Le néodyme n'est ni à la verticale, ni dans le plan du groupe allyle (voir schéma 17). Les angles Nd-C1-H1a et Nd-C3-H3a sont de $77,1^\circ$ et $77,8^\circ$, tandis que les angles Nd-C1-H1b et Nd-C3-H3b sont de $116,8^\circ$ et $116,5^\circ$. L'angle Nd-C2-H2 est de $128,47^\circ$. L'inclinaison de ce groupe allyle est donc plus proche de l'angle droit que de l'angle à 180° , une position proche de celle occupée par ce groupe dans la quasi totalité des complexes décrits par Taube *et al.*

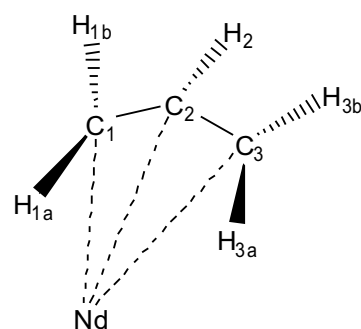


Schéma 17: Vue schématique du groupe allyle

Le complexe $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ (9) est bien soluble dans C_6D_6 , la RMN ^1H (figure 18) étant proche de celle qui était obtenue pour la même réaction à l'échelle RMN. Le signal BH_4 – très large – est à 92 ppm, les signaux allyles sont à 22,6, 13,1 et 1,3 ppm (intensités relatives 1 / 2 / 2) et les signaux THF sont à – 2,4 et – 5,8 ppm. L'intégration des pics n'est pas

incompatible avec la formule du complexe en minimisant l'erreur faite sur l'intégrale du signal BH_4 très large : 12 pour les BH_4 , 1 / 2 / 2 pour les signaux allyles. Dans notre cas, la RMN dans le THF-d_8 ne donne même pas les mêmes intégrations que la RMN dans le C_6D_6 (voir figure 19).

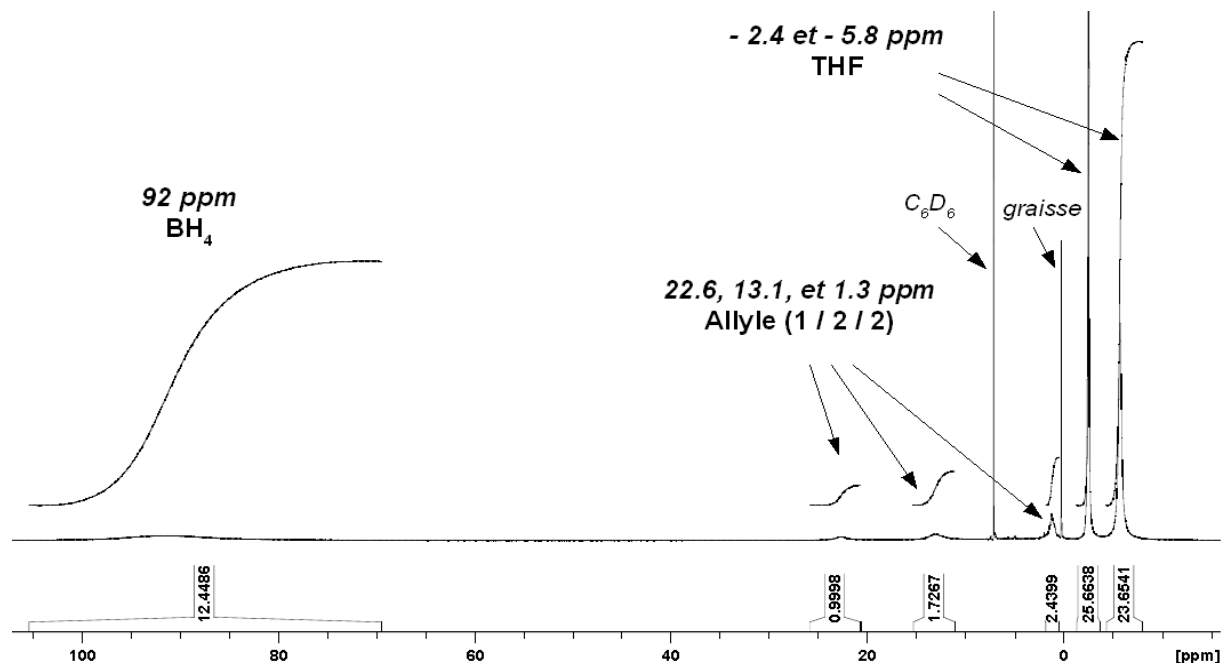


Figure 18: RMN ^1H dans C_6D_6 de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ (9)

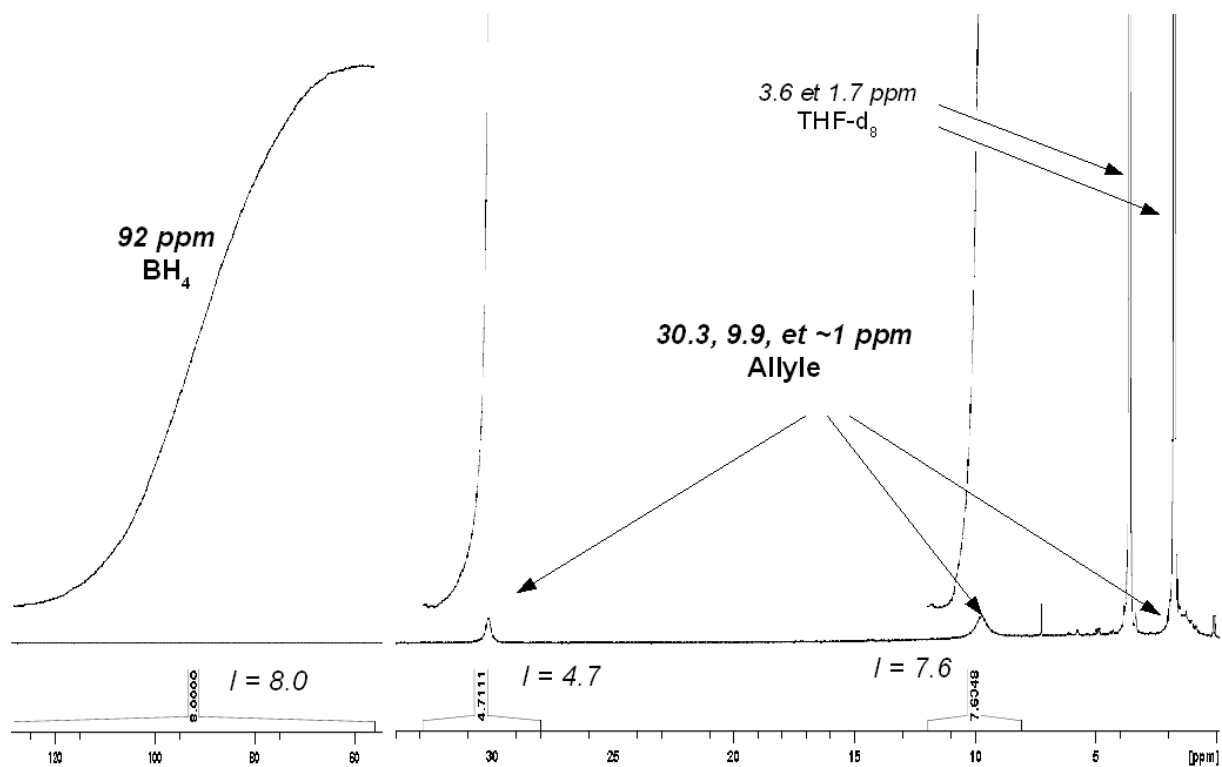


Figure 19: RMN ^1H dans le THF-d_8 de (9)

La réaction entre le trisborohydrure de néodyme et un équivalent de bisallylmagnésium n'a permis d'isoler qu'une faible quantité du complexe (9).

5.2.6. Utilisation du complexe (9) pour la polymérisation de l'isoprène

Puisqu'il comporte un ligand allylique, le complexe (9) est à priori actif en polymérisation de l'isoprène. Il a donc été testé en polymérisation seul et en combinaison avec divers agents alkylants. Le tableau 8 regroupe les principaux résultats.

Le complexe $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ seul (exp 1) polymérise l'isoprène. L'efficacité proche de 1 confirme la croissance d'une seule chaîne de polymère par néodyme. L'activité de ce catalyseur est légèrement plus faible que celle du système (1) / 1 BEM (87 % en 2 h, cf. chap. 2), de même que la *trans*-stéréospécificité. Le contrôle des masses molaires est légèrement moins bon. Ce résultat donne plusieurs indications concernant le mécanisme de la polymérisation :

- L'activité plus faible pour (9) peut s'expliquer par l'absence du magnésium. Celui-ci pourrait avoir pour rôle de faciliter le déplacement des THF qui occupent des sites de coordination nécessaires pour la polymérisation. Plusieurs des structures RX de bimétalliques Nd/Mg (ioniques ou neutres) précédentes montraient que le magnésium était plus oxophile que le lanthanide (cf. chap. 3). La totalité des molécules de THF se retrouvaient ainsi sur le magnésium, plutôt que sur le néodyme. Nous avons par ailleurs montré précédemment que la présence de THF excédentaire avait un effet inhibiteur, réduisant l'activité sans affecter toutefois les autres propriétés du système catalytique.
- Les légères différences observées par rapport au système trisborohydrure / dialkylmagnésien indiquent que ce complexe pourrait représenter, bien qu'imparfaitement l'espèce active. Le magnésien ne joue pas uniquement le rôle d'alkylant, mais reste probablement dans la sphère de coordination du lanthanide, influençant l'activité ainsi que la stéréospécificité de la réaction : la légère baisse de *trans*-régularité du polyisoprène observée peut être due à l'absence de bimétallique formé entre le néodyme et le magnésium. L'encombrement stérique est alors amoindri, entraînant une baisse relative du taux d'enchaînement *trans*, au profit de défaut de type 1,4-*cis*. Ainsi, même si le magnésien n'est pas nécessaire pour obtenir un polydiène 1,4-*trans*, il est un facteur qui y contribue de par la formation du bimétallique Nd/Mg.

Tableau 8: Utilisation de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ (9) pour la polymérisation de l'isoprène

N^{oa}	Co-catalyseur (eq / Nd)	Rdt - t (% - h)	Trans ^b (cis) (%)	Mn _{exp} ^c ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Ip	Mn _{calc} ^d ($\times 10^{-3}$ g/mol)	Eff (calc / exp)
1	-	53 % / 3 h	92,2 (6,4)	29,6	1,54	35,3	1,19
2	1 BEM	58 % / 2 h	95,5 (2,7)	16,9	1,54	40,9	2,43
3	1 $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0,5}$	27 % / 2 h	92,7 (1,0)	5,3	1,23	18,4	3,50
4	10 Al^iBu_3	100 % / 1 h	78,7 (20,1)	20,3	2,23	67,7	3,34
5	30 MAO	97 % / 1 h	68,2 (28,6)	41,6	2,23	68,7	1,65

a) Conditions expérimentales : $V(\text{isoprène}) = 1 \text{ mL}$, $V(\text{toluène}) = 1 \text{ mL}$, $[\text{isoprène}]/[\text{Nd}] = 1000$, $T = 50^\circ\text{C}$ b) Déterminé par RMN ^1H . Entre parenthèse, le taux d'enchaînements 1,4-cis

c) Déterminé par CES, et corrigées (voir annexes)

d) $\text{Mn}_{\text{calc}} = m(\text{PI}) / n(\text{catalyseur})$

L'ajout d'un équivalent de BEM sur (9) (exp 2) tend à donner un système identique à (1) / BEM. L'activité augmente de manière significative par rapport au bisborohydrure monoallyle seul, et la *trans*-stéréospécificité de la polymérisation est de 95,5 %. La valeur de l'efficacité (environ 2,5) montre qu'il y a plus de 2 chaînes en croissance : les deux amorcées par le BEM, et celle amorcée par le groupe allyle. La courbe CES monomodale indique qu'il n'y a pas de différence entre les chaînes issues du groupe allyle présent initialement, et celles provenant du BEM.

Le diallylmagnésium ($\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$) permettait, dans le cas du pré-catalyseur $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, d'obtenir un système plus actif lors de la croissance de plusieurs chaînes par néodyme (paragraphe p 179). Dans le cas du composé $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ l'ajout d'un équivalent de $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ (exp 3) augmente bien l'efficacité, mais au détriment de l'activité (rendement de 27 % en 2 h). La microstructure du polyisoprène obtenu présente une proportion plus importante de défauts 3,4 (plus de 6 %), ce qui était déjà observable dans le cas des polymérisations avec plusieurs équivalents de magnésien, et indique un encombrement stérique très important du centre actif.

Selon Taube on change totalement la stéréospécificité de la polymérisation en ajoutant à un complexe allylique de lanthanide un agent alkylant aluminique^{53,54}. Les expériences 4 et 5 du tableau 8 ont donc été réalisées en ajoutant du triisobutylaluminium (Al^iBu_3) ou du

méthylaluminoxane (MAO) au pré-catalyseur allylnéodyme. L'activité de ces combinaisons catalytiques est excellente (conversion totales après 1 h). On observe bien une augmentation du taux d'enchaînements 1,4-*cis* dans les polyisoprènes obtenus (respectivement 20,1 et 28,6 % dans les expériences 4 et 5), mais le contrôle des masses molaires est mauvais ($IP > 2$). Il ne s'agit que de quelques tests isolés, et les conditions expérimentales idéales restent à déterminer, mais on peut penser que le groupe borohydrure est plus difficile à déplacer que le groupe chlorure. Un argument à cela est que le borohydrure est synthétisé à partir du chlorure, et qu'il est multidentate.

Nous souhaitons également revenir sur la question des grandeurs molaires évoquées au paragraphe 3 p 193. Lors de la terminaison de la réaction avec un agent de terminaison autre que le méthanol, un épaulement correspondant à un doublement des masses en CES était observé. Le magnésium était supposé jouer un rôle dans un éventuel couplage. Une polymérisation réalisée avec le complexe $Nd(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_3$ et terminée avec de l'eau vient infirmer cette hypothèse : même en l'absence de magnésien, la population à masse double est toujours présente (voir courbe CES, figure 20). Il reste donc l'hypothèse d'un couplage sur le néodyme, même si les lanthanides sont connus pour ne pas changer facilement de degré d'oxydation, le degré +III étant le plus stable dans le cas du néodyme.

Dans le cas d'une polymérisation amorcée avec le complexe (9) et terminée avec le méthanol, il n'y a toujours pas d'épaulement.

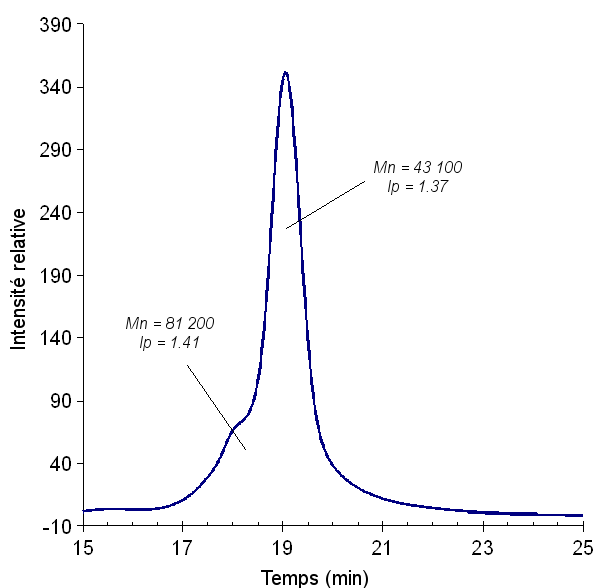


Figure 20: Courbe CES du polymère obtenu avec le $Nd(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_3$ et quenché avec H_2O

La courbe CES du polyisoprène obtenu par une polymérisation en double-ajout de monomère présente un caractère bimodal (voir figure 21), indiquant que ce système catalytique n'est pas totalement vivant. La présence du magnésium dans le système (1) / BEM n'est donc pas la cause de la désactivation du système en l'absence de diène.

De même l'ajout de PhSiH_3 , $\text{Si}(\text{OBu})_4$, ou le TDI-2,4 en fin d'une polymérisation amorcée par $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ n'a pas permis de fonctionnaliser les polymères obtenus. Les analyses RMN ^1H et MALDI-TOF ne mettent pas en évidence la fonction en bout de chaîne. L'absence de réactivité de l'espèce active envers ces agents de terminaison n'est donc pas non plus imputable à la présence du magnésium.

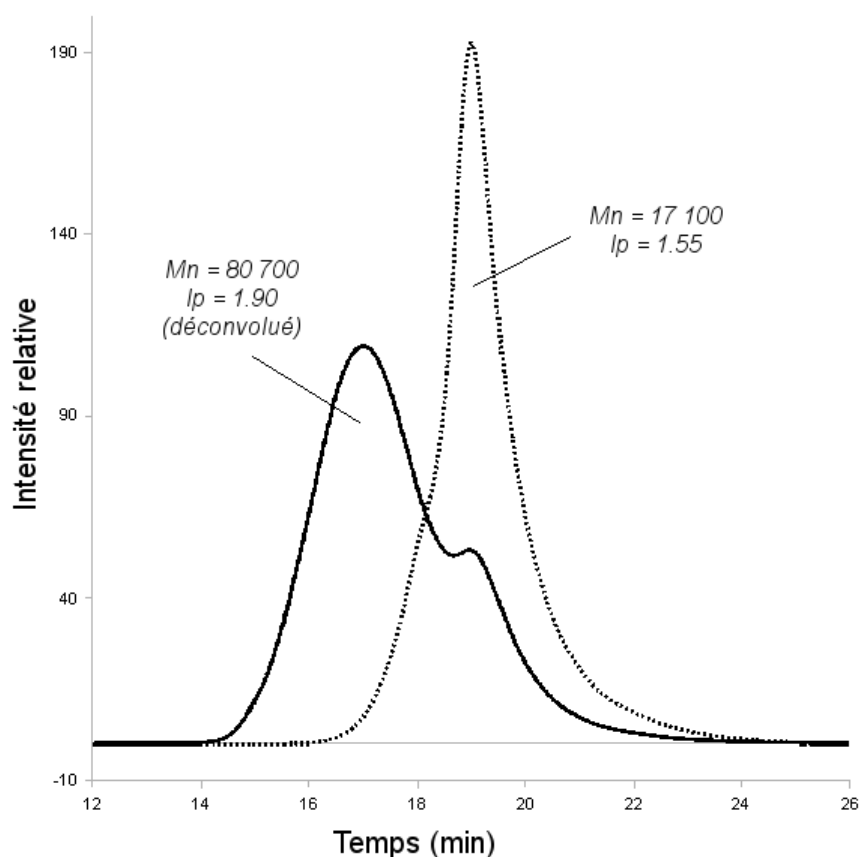


Figure 21: Courbe CES de la polymérisation en double-ajout avec le $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ – L'ajout du deuxième monomère est réalisé après une première étape de polymérisation de 1 h à 50 °C (25 % de conversion)

5.3. Conclusion

La polymérisation de l'isoprène par le système catalytique $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM passe vraisemblablement par une étape alkyle néodyme, puis par une étape allyle néodyme. C'est dans la liaison néodyme-allyle que vient s'insérer le diène, l'allyle étant reformé à chaque étape du cycle catalytique. Nous avons donc tenté d'isoler, ou parfois juste de mettre en évidence ces différentes espèces.

Aucun alkyle néodyme n'a pu être synthétisé. L'analyse par RMN ^1H du mélange réalisé suivant entre le trisborohydruure de néodyme et un équivalent de bis(méthyltriméthylsilyl)magnésium permet d'observer quelques signaux pouvant appartenir à une espèce de type alkyle, mais pas de manière irréfutable. Les difficultés rencontrées viennent très certainement du peu de stabilité des alkyles de lanthanides (particulièrement pour le début de la série), ainsi que de la difficulté à déplacer le groupe borohydruure.

Des données plus précises et nombreuses ont pu être obtenues dans le cas des allyles. Les signaux de RMN ^1H d'un dérivé monoallyle ont pu être observés lors de l'utilisation de l'allyllithium ou du diallylmagnésium. Les synthèses à partir du trisborohydruure de néodyme et de l'allyllithium n'ont conduit à l'isolement d'aucun complexe, tandis que la synthèse mettant en jeu le trisborohydruure de néodyme avec un demi-équivalent de bisallylmagnésium a permis d'isoler le premier complexe borohydruure allyle de néodyme : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$. Ce complexe a pu être caractérisé par cristallographie et RMN ^1H et a permis de tirer des conclusions indirectes à propos de l'absence de magnésium :

- Le magnésium est bien présent dans la sphère de coordination du néodyme, entraînant des différences d'activité et de stéréospécificité;
- L'augmentation de l'activité peut être expliquée par la coordination des molécules de THF par le magnésium;
- La légère augmentation du taux de *trans*-1,4 prouve le rôle indirect du magnésium sur la sélectivité;
- Le magnésium n'est ni responsable de la désactivation du catalyseur en fin de polymérisation, ni du couplage observé lors de l'utilisation de certains agents de terminaison, ni des échecs rencontrés en fonctionnalisation des polymères.

Il serait intéressant de pouvoir isoler un bimétallique Nd/Mg porteur d'un groupe allyle afin de confirmer de manière directe les différentes hypothèses avancées lors de notre travail.

6. Apports des calculs *ab initio*

6.1. Introduction

Le calcul *ab initio* est un outil intéressant pour aider à la détermination de mécanismes réactionnels. Pourtant, malgré l'importance de la catalyse par coordination des diènes par les métaux, les études mécanistiques sont longtemps restées rares. Depuis quelques années, leur nombre est allé en augmentant de manière importante^{10,67,68}.

Monakov et al. ont postulé⁶⁹ la structure des centres actifs de la polymérisation du butadiène par les systèmes NdCl_3 / AlR_3 , émettant les premiers l'hypothèse d'un contrôle cinétique lors de la polymérisation *cis*-stéréospécifique⁷⁰. L'équipe de Peluso^{71,72,73} a étudié la polymérisation du butadiène par le système catalytique CpTiCl_3 / MAO. Taube et Tobisch ont étudié de manière complète le mécanisme de polymérisation du butadiène par des catalyseurs de type allylnickel^{7,74,75}. Un mécanisme réactionnel extrêmement complet de la polymérisation du butadiène a pu être écrit¹¹.

Un défaut de ces études est qu'elles se sont focalisées sur un mécanisme *cis*-stéréospécifique, et n'envisage les enchaînements 1,4-*trans* que comme des défauts provenant de l'isomérisation *syn-anti*. Si cela peut suffire pour expliquer des défauts, cela devient insuffisant lorsque le polymère obtenu est majoritairement 1,4-*trans*, comme dans le cas la polymérisation par nos systèmes $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM et $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM.

De plus, ces études portent sur des métaux de transition, et non sur des lanthanides. Elles ne permettent donc pas d'étudier l'influence des électrons et des orbitales « f » de ces métaux sur la réaction. Certains estiment qu'il y a peu de recouvrement orbital entre ces électrons « f » et les atomes voisins, et qu'il y a pas ou peu d'influence de ces électrons sur la géométrie et la

[67] G. Guerra, L. Cavallo, P. Corradini, R. Fusco, *Macromolecules*, **1997**, 30, p677.

[68] Y. Luo, Z. Hou, *Int. J. Quant. Chem.*, **2007**, 107, p374.

[69] V. N. Urazbaev, V. P. Efimov, Z. M. Sabirov, Yu. B. Monakov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89, p601.

[70] Z. M. Sabirov, Yu. B. Monakov, *Inorganica Chimica Acta*, **1990**, 169, p221.

[71] A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, *Macromolecules*, **1997**, 30, p2219.

[72] R. Improta, C. Garzillo, A. Peluso, *THEOCHEM*, **1998**, 426, p249.

[73] A. Peluso, R. Improta, A. Zambelli, *Organometallics*, **2000**, 19, p411.

[74] S. Tobisch, H. Bögel, R. Taube, *Organometallics*, **1998**, 17, p1177.

[75] S. Tobisch, R. Taube, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, p3681.

réactivité des liaisons associées des molécules^{76,77,78}. Dans ce cas et pour les calculs *ab initio*, les orbitales « f » sont gelées dans un pseudopotentiel permettant de gagner du temps de calcul. D'autres avancent⁷⁹ que les orbitales « f » possèdent des énergies qui peuvent devenir proches des orbitales correspondantes des ligands (corrélacion entre les électrons d et f), et qu'elles peuvent donc être impliquées dans la réactivité des complexes de lanthanides, comme postulé par certains auteurs^{80,81,82}.

Pour finir, aucune étude n'a été effectuée sur les borohydrures, exceptées celles de l'équipe de Lledos^{83,84,85} portant uniquement sur des méthodes de comptage d'électrons pour des borohydrures de métaux de transition (V et Ti).

6.2. Bases théoriques du calcul *ab initio*

L'énergie d'une molécule peut être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger (considérée ici comme indépendante du temps).

$$H(\Psi) = E \Psi$$

E est l'énergie du système et Ψ la fonction d'onde relative à la position des électrons et des noyaux. H représente l'opérateur Hamiltonien, qui, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (B. O.) (découplage des mouvements des électrons-noyaux), peut être décomposé en quatre termes d'énergie :

$$H = T + V_{en} + V_{ee} + V_{nn}$$

T représente l'énergie cinétique des électrons.

V_{ii} représente respectivement l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux

[76] L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, p7140.

[77] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *Dalton Trans.*, **2002**, p534.

[78] R. Poli, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, p6682.

[79] S. Schinzel, M. Bindl, M. Visseaux, H. Chermette, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, p11324.

[80] S. Kaita, E. Kobayashi, S. Sakakibara, S. Aoshima, J. Furukawa, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **1996**, 34, p3431.

[81] C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.*, **1994**, 36, p283.

[82] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuery, T. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekhine, M. Ephritikhine, *Organometallics*, **2005**, 24, p4940.

[83] A. Lledos, M. Duran, Y. Jean, F. Volatron, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, p4440.

[84] F. Volatron, M. Duran, A. Lledos, Y. Jean, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p951.

[85] A. Jarid, A. Lledos, Y. Jean, F. Volatron, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, p4695.

(V_{en}), les électrons entre eux (V_{ee}), et les noyaux entre eux (V_{nn}). Ce dernier terme est une constante quand l'approximation de B. O. est utilisée.

En unités atomiques, ces opérateurs ont les formes suivantes :

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad V_{en} = \sum_i \sum_A \frac{Z(A)}{r(iA)}, \quad V_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r(ij)}$$

La résolution exacte de cette équation est inaccessible (sauf pour les systèmes hydrogénéoidés et H_2^+).

6.2.1. La méthode Hartree-Fock

Pour un système comprenant n électrons, la fonction d'onde exacte Ψ_0 est une fonction qui dépend des $3n$ coordonnées électroniques et qui sera approximée par un produit antisymétrisé de n fonctions d'onde monoélectroniques : les spins-orbitales (déterminant de Slater Φ_{SD}). Le système d'équations de Hartree-Fock permet de résoudre l'équation de Schrödinger, en introduisant un opérateur monoélectronique appelé opérateur de Fock, F . Cet opérateur dépend des spins-orbitales des autres électrons du système.

$$F = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z(A)}{R(iA)} + V_{HF}$$

Le potentiel V_{HF} d'interaction électronique sera pris comme le potentiel moyen subi par un électron vis à vis de tous les autres électrons et peut être décomposé en un terme de type Coulomb et un terme dit d'échange. La méthode de Hartree-Fock ne prend en compte qu'une partie des interactions entre électrons. Par définition, la partie manquante est appelée corrélation électronique (voir plus loin). Ce terme augmente en même temps que le nombre d'électrons par unité de volume et est donc important pour les métaux de transitions (électrons d).

Les équations de Hartree-Fock sont en fait un jeu d'équations couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. La résolution s'effectue de façon auto-cohérente par itérations successives appelées cycle SCF (Self Consistent Field). Les orbitales moléculaires dépendent des coefficients devant chaque orbitale atomique.

- On pose une hypothèse de départ sur les coefficients des orbitales moléculaires et on construit la matrice densité correspondante.
- On résout l'équation dite de « Roothan-Hall » : cette équation relie la matrice densité à

la matrice de recouvrement, à la matrice des coefficients des orbitales moléculaires et à la matrice des énergies des orbitales, ainsi qu'à la matrice de « Fock » contenant elle-même la matrice densité.

- On obtient un nouveau jeu d'orbitales. Le critère de convergence est atteint si le champ ressenti par un électron reste stationnaire. Sinon, l'itération est reprise à partir du nouveau jeu d'orbitales.

6.2.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est développée depuis la parution de l'article de Hohenberg et Kohn⁸⁶ en 1964, article qui montre que l'état fondamental d'un système électronique ne dépend que de sa seule densité ρ et que celle-ci est stationnaire pour l'état fondamental. Mais, il ne devient possible de faire les calculs qu'en utilisant la méthode proposée par Kohn et Sham. Tout d'abord, l'énergie cinétique est obtenue à partir d'un système d'orbitales représentant des électrons sans interactions entre eux, mais ayant la même densité que le système étudié. D'autre part, l'énergie d'interaction électronique est divisée en trois termes : un terme d'interaction coulombienne, un terme d'échange E_x qui est associé à la nature quantique des électrons, et un terme de corrélation électronique E_c qui traduit la non-indépendance des mouvements des électrons ainsi que la différence entre l'énergie cinétique calculée à partir des orbitales et l'énergie cinétique réelle du système où les électrons interagissent entre eux. Dans ce cadre, la densité est exprimée à partir d'orbitales monoélectroniques.

L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho) = E_x + E_c$ doit être calculée à partir de la densité. L'obtention d'une bonne fonctionnelle est l'objet de nombreuses recherches. Les propriétés que doit vérifier la fonctionnelle sont connues et servent de guide à l'élaboration de nouvelles fonctionnelles. Plusieurs générations de fonctionnelles ont été décrites. Elles utilisent différentes approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) où, pour un système donné, la contribution de la densité à l'énergie ne dépend que de la valeur en ce point du système. On néglige toute influence de l'inhomogénéité du système. On améliore ces fonctionnelles en les rendant dépendantes de la densité et du gradient de celle-ci. C'est la théorie de l'approximation du gradient généralisé (GGA). En 1986, apparaît la fonctionnelle de Perdew-Wang (PW86)⁸⁷ ou de Becke pour l'interaction d'échange E_x , et celle de Perdew

[86] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, B136, p864.

[87] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p8800.

(P86)⁸⁸ pour la corrélation E_c . Les propriétés des fonctionnelles imposent des contraintes sur certaines inconnues et les paramètres manquants sont ajustés au vu des résultats obtenus pour les molécules de références.

La méthode de résolution présentée pour la méthode Hartree-Fock peut être utilisée ici, puisque les opérateurs monoélectroniques ont des formes analytiques semblables. Il s'agit toujours d'une méthode auto-cohérente où un jeu d'orbitales de départ est choisi pour construire l'opérateur de Kohn-Sham. Les équations de Kohn-Sham sont résolues de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales jusqu'à atteindre le critère de convergence.

6.2.3. La méthode des fonctionnelles hybrides

La théorie de la fonctionnelle de densité estime mal la contribution d'échange E_x , qui était décrite exactement par la méthode Hartree-Fock. En revanche, la méthode Hartree-Fock ne prenait pas en compte le terme de corrélation. En 1993, Becke propose des fonctionnelles hybrides. L'énergie d'échange et corrélation s'écrit alors comme la somme de trois termes :

$$E_{xc} = a E_x (\text{HF}) + b E_x (\text{DFT}) + c E_c (\text{DFT})$$

$E_x (\text{HF})$ est un terme d'échange « vrai » calculé par la méthode Hartree-Fock.

$E_x (\text{DFT})$ est un terme d'échange DFT en approximation de la densité locale et corrigé par le gradient en échange.

$E_c (\text{DFT})$ est un terme de corrélation DFT en approximation de la densité locale corrigé par le gradient en échange.

L'ajustement des paramètres sur un jeu de molécules tests permet d'améliorer la description des interactions électronique pour ces molécules, mais aussi pour l'ensemble des autres molécules testées sans pour autant augmenter le temps de calcul.

6.2.4. Les différents paramètres des calculs

Nous avons choisi d'utiliser le logiciel ADF (Amsterdam Density Functionnal), qui permet de prendre en compte les orbitales « f » des lanthanides dans les calculs, un des objectifs étant de déterminer le rôle de la nature du lanthanide sur le mécanisme réactionnel. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées sont PBE⁸⁹ et RevPBE⁹⁰.

[88] J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **1986**, B33, p8822.

[89] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, p3865.

[90] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Letters*, **1998**, 80, p890.

Les orbitales moléculaires sont prises en compte comme la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation CLOA). Le choix des orbitales de base pour les atomes est donc un paramètre important dans les calculs. Dans le cas du programme ADF que nous avons utilisé, les orbitales sont de type Slater (exponentielles décroissantes). Les bases employées sont des bases TZP : triple zéta (ζ) polarisées. Afin de réduire les temps de calculs et les effets relativistes, les orbitales de cœur ont été gelées et ne participent donc pas aux combinaisons linéaires impliquant les orbitales de valence. Nous avons cependant gardé les orbitales f dans les orbitales de valence. Les calculs ont été effectués pour un spin nul dans les complexes du lanthane et un spin de 3/2 pour ceux du néodyme. De plus les effets relativistes sont pris en compte (Zero Order Regular Approximation)⁹¹.

6.2.5. La procédure de calcul

Deux types de cycles s'imbriquent l'un dans l'autre. L'optimisation de la géométrie et le calcul de l'énergie s'opère de la façon suivante :

- A partir de la géométrie de départ choisie par l'expérimentateur, un calcul d'énergie totale et des forces du système est effectué.
- La position des atomes est alors légèrement modifiée en prenant en compte la valeur du gradient et du hessien (dérivé seconde) d'énergie.
- Les forces et l'énergie du système sont à nouveau calculées.
- Le test de convergence indique si l'énergie est minimale, sinon une nouvelle itération commence à partir d'une géométrie modifiée.

Par cette méthode, il est possible de calculer, en plus de l'énergie, la dérivée de l'énergie par rapport aux positions des atomes (donnant accès aux forces et modes de vibration). Cela permet d'obtenir la géométrie d'équilibre, qui n'est pas forcément la géométrie obtenue par diffraction des rayons X.

^[91] E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, p8943.

6.3. Résultats

Le système $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM est actif pour la polymérisation de l'isoprène. Le lanthane ne possédant pas d'électrons f, nous avons choisi de réaliser tous les calculs avec ce métal, afin de gagner en temps de calcul. Une fois les structures obtenues, il suffit alors de les reprendre en néodyme. Les changements en termes de géométrie sont faibles, et l'optimisation se fait très rapidement.

Pour diminuer le nombre d'atomes, et donc à nouveau le temps de calcul, nous avons réduit les groupes alkyles du magnésium au groupe $-\text{CH}_3$, et le diène au butadiène-1,3 (C_4H_8).

6.3.1. Validation du modèle employé

Nous avons vérifié que notre méthode était valide en comparant la géométrie obtenue après optimisation de la structure obtenue par rayons X. De manière générale, l'accord entre les géométries expérimentales (rayons X) et théoriques (DFT) est bon, et au moins aussi bon que les calculs effectués avec Gaussian, qui sont considérés comme valables. Ces vérifications ont été effectuées de manière systématique en lanthane, et pour certains cas en néodyme.

On pourra citer par exemple le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$, qui permet de vérifier que non seulement les longueurs Ln-B sont conservées, mais aussi les longueurs Ln-C (environ 2,70 Å, valeur habituellement observée pour ce type de liaisons).

La plupart des structures de complexes allyliques ont pris pour point de départ le complexe $\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ décrit au paragraphe 5.2.5 de ce chapitre. La structure de ce complexe est conservée inchangée après optimisation de géométrie dans notre logiciel de calcul ADF.

Enfin, il est à noter que le complexe $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{La}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_4$ (voir paragraphe 3.3 du chapitre 3) est maintenu sous la forme d'un bimétallique hétéronucléaire dans lequel pour chaque lanthanide, un BH_4 est terminal, et l'autre pontant avec le magnésium. La distance Mg-B reste de 5,5 Å environ, la distance $\text{La}-(\eta^3\text{-BH}_4)$ de 2,7 Å. Seule la distance $\text{La}-(\eta^2\text{-BH}_4)$ augmente de manière significative, passant d'environ 2,8 à 3,1 Å.

6.3.2. Composé hétérobimétallique Nd/Mg

L'hypothèse avancée lors de nos travaux est que le dialkylmagnésien forme avec le néodyme une espèce hétérobimétallique associant le néodyme avec le magnésium.

L'encombrement créé par cette association serait à l'origine de la *trans*-stéréospécificité. Nous avons donc cherché à obtenir un bimétallique qui reflète au mieux l'espèce active de la polymérisation, et qui permet d'insérer les molécules de diènes de manière 1,4-*trans*.

Les 3 molécules de THF présentes initialement sur le trisborohydrure de lanthanide ont été réparties de telle sorte que le lanthanide soit hexacoordonné, et le magnésium tétracoordonné. Cette géométrie est obtenue en plaçant un THF sur le magnésium, et deux THF sur le lanthanide. Différents isomères sont possibles en fonction de la position relative des deux THF coordonnés sur le lanthanide, mais aussi en fonction des positions relatives des THF sur le lanthanide et sur le magnésium (schéma 18).

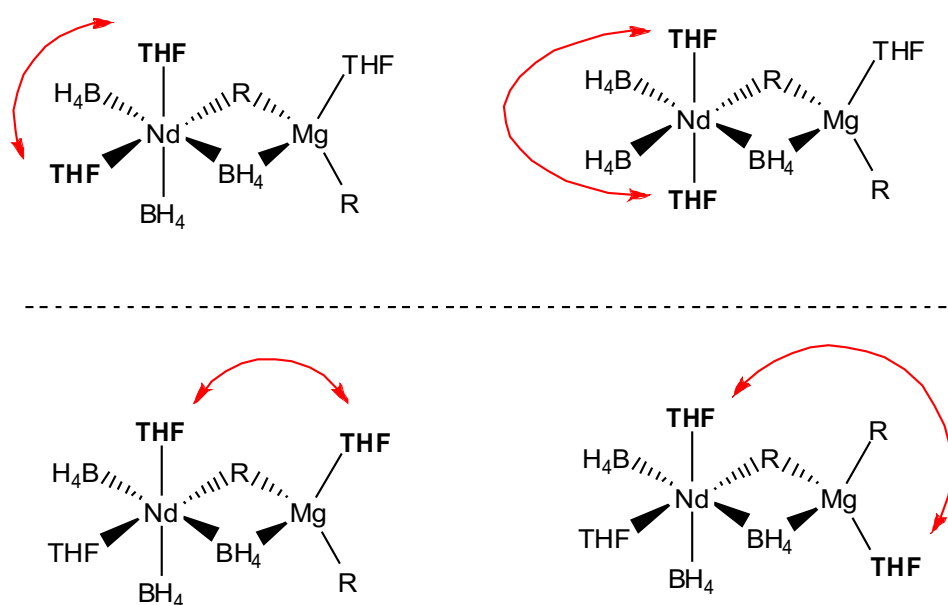


Schéma 18: Isomères possibles en fonction de la position relative des deux THF sur le lanthanide (en haut) ou des THF sur le lanthanide et sur le magnésium (en bas). R = Me

De la même manière, plusieurs isomères sont possibles en fonction de la position des deux groupes alkyles provenant du magnésien et des groupes borohydrures. Les bimétalliques peuvent être pontés par 2 R, par deux BH₄, ou par un de chaque, tandis que le groupe restant sur le magnésium peut être un R ou un BH₄.

Au total, 38 structures différentes ont été calculées. L'écart énergétique entre la structure la plus stable, et celle la moins stable est de 74,1 kJ.mol⁻¹. L'énergie des structures est notée en prenant pour référence (0 kJ.mol⁻¹) la structure de plus basse énergie. Nous avons considéré comme stables les structures pour lesquelles l'écart énergétique avec la plus stable est inférieur à 10 kJ.mol⁻¹, ce qui représente l'imprécision de la méthode⁹². Quatre structures plus

[92] W. Koch, M. C. Holthausen, « *A chemist's guide to functional theory* », 2000, Wiley-VCH editor.

stables que les autres ont été trouvées dans le cas du lanthane (schéma 19, pour des raisons de commodité, nous avons conservé la nomenclature utilisée tout au long du travail plutôt qu'une nouvelle numérotation).

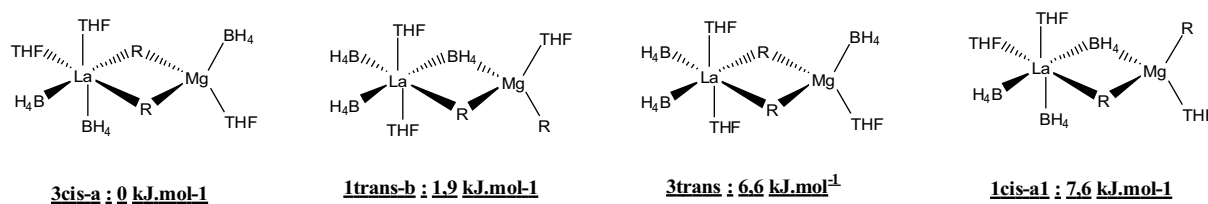


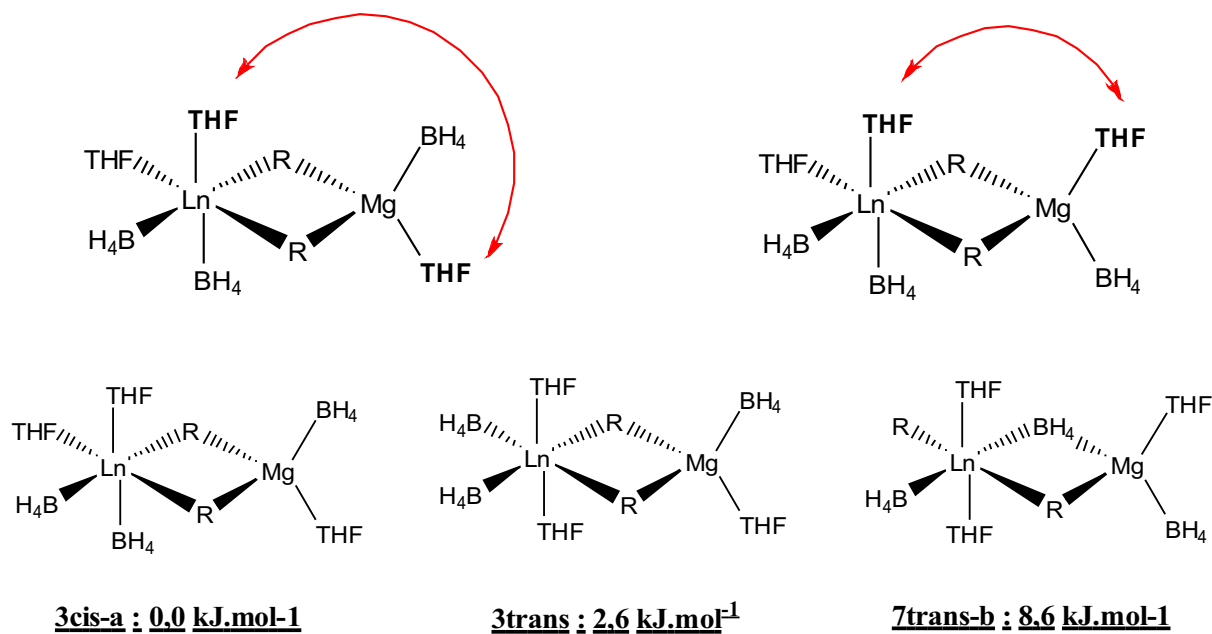
Schéma 19: Bimétalliques La/Mg les plus stables

La première conclusion de ce travail est que l'hypothèse d'un composé bimétallique est acceptable d'un point de vue théorique, aucune structure n'ayant été rejetée. Ensuite, la différence d'énergie entre ces quatre structures est faible et ne permet pas de dire qu'une seule d'entre elles seulement est présente. En revanche, ces faibles écarts énergétiques traduisent le fait que la mobilité des différents groupes BH_4 et R est grande et qu'à l'équilibre thermodynamique le milieu est constitué d'un mélange de molécules reflétant les échanges de chaînes entre le lanthane et le magnésium.

La structure la plus stable est celle pour laquelle le pont entre le lanthane et le magnésium est constitué par les deux groupes alkyles (3cis-a). Nous avons pu constater qu'à l'inverse, les structures pour lesquelles le pont est assuré par deux groupes BH_4 sont les moins stables. D'après les calculs, le BH_4 apparaît donc comme moins pontant que le groupe R , ce qui contredit ce qu'on peut trouver dans la littérature^{66,95}. La structure avec deux R pontants reflète cependant bien l'espèce active qui donne deux chaînes de polymère en croissance par lanthanide.

Les calculs ont permis de mettre en évidence le rôle important du THF. Suivant les positions prises par le THF, les énergies varient de manière importante. On a pu observer par exemple l'effet négatif de deux THF en position *cis* plutôt qu'en *trans* par rapport au plan du bimétallique (schéma 20), avec une différence d'énergie pouvant atteindre 19 kJ.mol⁻¹. Ces écarts sont dus aux répulsions stériques entre les deux groupement THF.

Des observations similaires ont été faites en néodyme, même si les espèces les plus stables ne sont pas toutes les mêmes (schéma 21), et que les écarts énergétiques sont globalement plus faibles.

*Schéma 21: Bimétalliques Nd/Mg les plus stables*

L'isomère le plus stable reste celui noté 3cis-a, avec 2 groupes alkyles pontants. La structure de cet isomère est décrite figure 22.

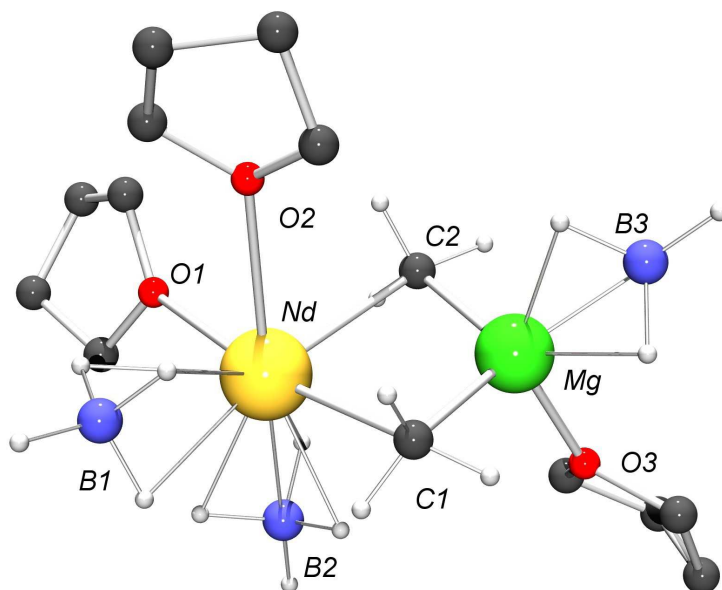


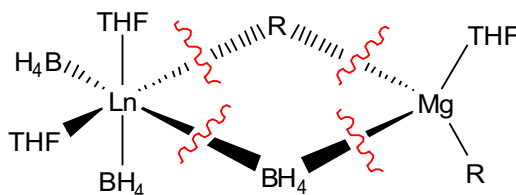
Figure 22: Structure du bimétallique 3cis-a obtenu par le calcul. Distances interatomiques : Nd-C1 = 2,647 Å, Nd-C2 = 2,715 Å, Mg-C1 = 2,265 Å, Mg-C2 = 2,248 Å, Nd-B1 = 2,622 Å, Nd-B2 = 2,599 Å, Mg-B3 = 2,237 Å, Nd-O1 = 2,712 Å, Nd-O2 = 2,826 Å, Mg-O3 = 2,141 Å, Nd-Mg = 3,265 Å. Angles : C1-Mg-C2 = 108,1°, C1-Nd-C2 = 85,9°.

Les distances mesurées correspondent globalement à ce qui peut être déterminé par cristallographie :

- Nd-B1 = 2,622 Å, et Nd-B2 = 2,599 Å sont dans la fourchette attendue pour un BH₄ coordonné en $\eta^{3[70,66]}$, ces valeurs étant légèrement inférieures à la moyenne de 2,696 Å observé dans le cas du complexe Nd(BH₄)₂(C₃H₅)(THF)₃ (9).
- Les liaisons Nd-O sont légèrement plus longues (moyenne de 2,769 Å) que celles observées pour le bisborohydrure monoallyle de néodyme monomérique (moyenne de 2,523 Å), ce qui peut s'expliquer par l'encombrement stérique plus important créé par le bimétallique. De plus, les deux THF présents sur le néodyme sont proches l'un de l'autre (en *cis*).
- La longueur de la liaison Mg-O (2,141 Å) est proche de celle observée pour Mg(BH₄)₂(THF)₃ (moyenne de 2,079 Å). De manière surprenante, la liaison Mg-B est quant à elle significativement plus courte (2,237 Å) que celle du bisborohydrure de magnésium (2,462 Å). Une explication à cela pourrait être le manque d'interactions entre les groupes méthyles pontants et le magnésium.
- Les distances Nd-C (2,647 et 2,715 Å) sont bien plus courtes que les distances Mg-C (2,265 et 2,248 Å), ce qui a pour conséquence un angle plus fermé au niveau du néodyme (C1-Nd-C2 = 85,9°) qu'au niveau du magnésium (108,1°).
- Enfin, les atomes Nd et Mg sont extrêmement proches l'un de l'autre : 3,265 Å. Cette distance est bien plus faible que ce qui était observé pour les structures bimétalliques monoliées comme [(C₅H₅)₂Nd(BH₄)₂]Mg(THF)₄ (5,529 et 5,963 Å) ou [((C₅H₄CMe₂)₂)Nd(BH₄)₂]Mg(THF)₃ (4,216 et 4,889 Å). Cette valeur peut s'expliquer par le fait que ce bimétallique calculé est bilingue. On retrouve ainsi une valeur plus proche de celles que nous observons, dans le cas du complexe Nd(C₃H₅)₂Cl₅Mg₂(THF)₄ où 2 atomes de chlore pontent entre chaque néodyme (Nd-Mg = 3,749 Å).

6.3.3. Bimétallique monolié

L'étape suivante est d'ouvrir le pont entre les deux métaux afin de laisser la possibilité au diène de venir se coordonner au lanthanide. Nous avons donc envisagé l'ouverture des structures d'énergie les plus basses obtenues précédemment. Une fois de plus, plusieurs possibilités sont envisageables, suivant que le pont est ouvert du côté du lanthanide, du côté du magnésium, au niveau du premier ou du deuxième groupement pontant (voir schéma 22).



*Schéma 22: Les 4 possibilités d'ouvrir le pont
entre le lanthanide et le magnésium*

Aucune des quatre possibilités pour chacun des isomères les plus stables n'a permis d'obtenir une structure de type bimétallique monoliée. Soit le bimétallique de départ est obtenu, soit ce sont deux molécules séparées : $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_2 + \text{MgR}_2(\text{THF})$ ou $\text{LnR}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2 + \text{MgR}(\text{BH}_4)(\text{THF})$.

Ces résultats tendent donc à montrer qu'une espèce bimétallique monoliée telle que celles postulées a une probabilité d'existence faible. Les metallocènes $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]\text{Mg}(\text{THF})_4$ (4) et $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]\text{Mg}(\text{THF})_3$ (5) qui présentaient ce genre de ponts (chap. 3) doivent sans doute leur stabilité à la présence des ligands cyclopentadiényles qui présentent un encombrement stérique important. Les espèces que nous avons postulées ici dans le cas des trisborohydrures de lanthanides sont nettement plus insaturées, stériquement et/ou électroniquement.

6.3.4. Coordination du diène

L'ouverture du pont entre le lanthanide et le magnésium n'étant pas satisfaisante, nous avons cherché à coordonner directement le diène en lieu et place d'un THF, comme postulé par Carpentier⁹³. Les divers essais effectués n'ont pas permis d'obtenir un résultat pour lequel le diène est à une distance raisonnable du lanthanide. Dans tous les cas testés, les liaisons lanthanide-carbone sont d'une longueur supérieure à 3 Å, avec dans certains cas, des distances pouvant aller jusqu'à 5 Å. Une distance supérieure à 3 Å ne permet pas le recouvrement des orbitales du diène et du lanthanide, et on ne peut donc pas considérer qu'il y ait une liaison entre ces deux entités. Dans la littérature, les liaisons Nd-C (carbone d'un allyle ou d'un cyclopentadiényle) ont toujours une longueur d'environ 2,7 Å. On peut tout au plus parler d'un complexe de type van der Waals, mais ce type de liaison est mal décrit par les méthodes DFT. On peut noter que ce résultat est en accord avec les calculs de L. Maron pour l'addition de

^[93] E. Kirillov, C. W. Lehmann, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, p12240.

C_2H_2 sur des lanthanidocènes⁹⁴.

L'échange d'une ou de deux molécules de THF par une molécule de diène a également été testé dans le cas d'espèces monométalliques de type LnR_3 ou $Ln(BH_4)_xR_{3-x}$, et même pour l'élimination de deux molécules de THF. Plus on retire des ligands de la sphère de coordination du métal, moins le diène est éloigné du lanthanide, mais sans que les distances Ln-C ne deviennent pourtant inférieures à cette limite de 3 Å.

Ces « échecs » pour coordonner le monomère peuvent signifier que le diène ne se coordonne pas au lanthanide dans les conditions envisagées, mais il se contente de demeurer à une distance raisonnable avant de s'insérer dans la liaison $[Ln]-R$. Le produit de cette insertion est une espèce de type σ -allyle, qui peut se réarranger en espèce de type π -allyle (voir schéma 23). L'optimisation de structures π -allyles par le calcul n'ayant quant à elle posé aucun souci, l'incertitude demeure donc sur l'état de transition permettant d'insérer le diène dans la liaison $[Ln]-R$.

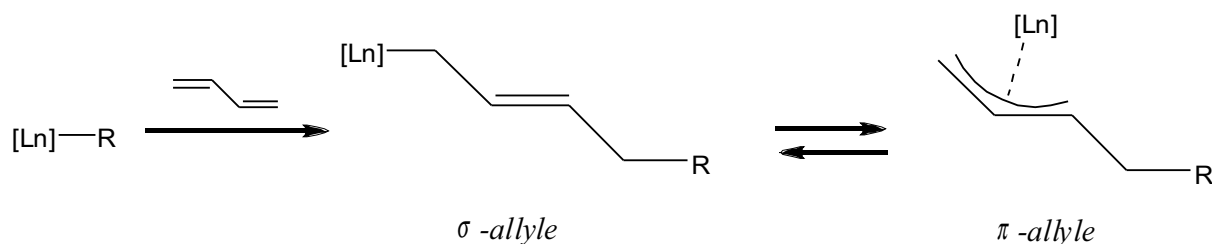


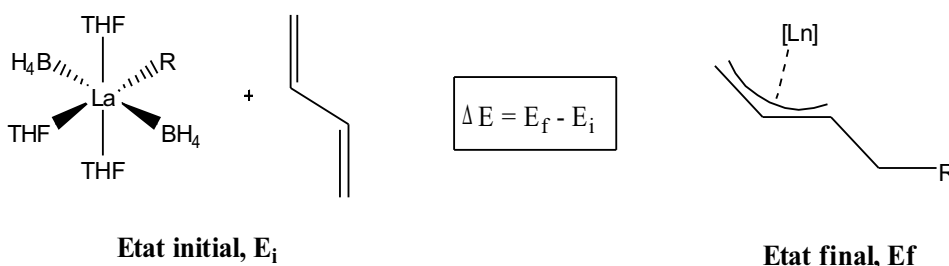
Schéma 23: Insertion du diène dans la liaison $[Ln]-R$ conduisant à un σ -allyle qui peut se réarranger en π -allyle

6.3.5. Structure du π -allyle

Nous avons vérifié la thermodynamique de l'étape d'insertion du diène, en commençant par des molécules simples, sans bimétalliques, pour limiter le temps de calcul. En effet, la *trans*-stéréospécificité de la réaction reste élevée même pour le catalyseur $Nd(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_3$ utilisé seul.

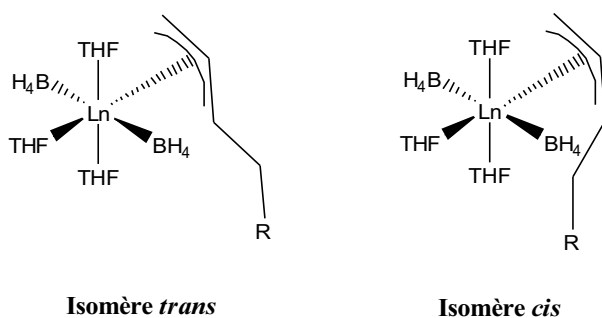
L'énergie de l'état final (π -allyle) a donc été comparée avec celle de l'état initial ($Nd(BH_4)_2R(THF)_3$ + diène) (schéma 24). Cette comparaison est à faire pour le diène en conformation *trans*, et en conformation *cis*.

^[94] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, D. J. Schwarz, C. J. Burns, R. A. Andersen, *Organometallics*, **2003**, 22, p5447.

Schéma 24: Etat initial et final pour le diène en configuration *trans*

Dans le cas du lanthane, le diène étant en conformation *cis*, le gain d'énergie est $\Delta E(\text{La}, \text{cis}) = 117,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour le diène en conformation *trans*, on trouve une valeur proche de la précédente : $\Delta E(\text{La}, \text{trans}) = 115,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ainsi les deux réactions sont nettement favorisées d'un point de vue thermodynamique.

Si l'on compare directement les énergies des complexes allyliques *cis* et *trans* (schéma 19), on obtient une différence de $14,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en faveur du complexe *trans* dans le cas du lanthane. Cette différence n'est que légèrement supérieure à l'imprécision de l'outil que nous utilisons, mais donne cependant une orientation claire sur le mécanisme même si elle ne permet pas de calculer la constante d'isomérisation. Dans le cas du néodyme, l'isomère *trans* est cette fois favorisé de manière plus nette, avec une énergie inférieure de $25,2 \text{ kJ}$ par rapport à l'isomère *cis*.

Schéma 25: Espèces allyliques *cis* et *trans*

Ainsi, si l'insertion du diène dans la liaison $[\text{Ln}]\text{-R}$ est favorisée quelle que soit la conformation du diène, les espèces allyliques *cis* et *trans* obtenues n'ont pas le même niveau d'énergie. Les configurations *trans* sont systématiquement favorisées du fait de l'encombrement autour du centre métallique.

6.3.6. Conclusion

L'hypothèse de la formation d'un dérivé bimétallique Ln/Mg s'est révélée acceptable d'un point de vue théorique. Les faibles différences d'énergies observées entre les différents isomères montrent que les groupes formant le pont entre le néodyme et le magnésium sont extrêmement mobiles, et peuvent s'échanger avec les autres groupes présents sur la structure. La structure la plus stable est celle pour laquelle le pont est constitué par deux groupes alkyles, ce qui rejoint les résultats expérimentaux. Toutefois, il conviendrait de vérifier ces résultats avec $R = Et$ ou Bu . Ces groupes occupant un volume plus important dans l'espace, les structures avec un BH_4 pontant pourraient être favorisées.

L'insertion du diène dans la liaison $[Ln]-R$ est thermodynamiquement favorisée, mais l'état de transition n'a pas encore été trouvé. Le diène ne semble pas se coordonner au lanthanide.

La forme *trans* de l'allyle obtenu est favorisée par rapport à la forme *cis*, en majeure partie pour des raisons stériques. Si la différence n'est pas nette dans le cas du lanthane, elle est beaucoup plus évidente dans le cas du néodyme. Il s'agit là d'une première différence entre ces métaux, qui confirme la tendance expérimentale observée.

7. Conclusion

Différents points mécanistiques ont été abordés dans cette partie. En faisant varier les conditions d'alkylation du trisborohydrure de néodyme, nous avons pu déterminer les conditions pour lesquelles un transfert au magnésium est possible. Nous avons également proposé une explication à la *trans*-stéréospécificité des systèmes à base de magnésien, en opposition à la *cis*-stéréospécificité des systèmes où entrent en jeu des co-catalyseurs aluminiques. La principale raison de cette différence pourrait être l'absence d'action cationisante d'un magnésien (mais aussi d'un lithien) contrairement à ce qui se produit dans le cas d'un aluminique.

Aucune espèce alkyle n'a pu être synthétisée, ni même mise en évidence de manière claire par analyse de RMN ^1H . Les dérivés allyles de néodyme se sont révélés être plus stables. L'ajout d'un demi équivalent de $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ a permis d'obtenir le premier complexe borohydrure allyle de néodyme : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$. Les résultats des polymérisations utilisant ce complexe ont montré que la présence du magnésien n'est pas nécessaire à la *trans*-stéréospécificité du système catalytique, mais qu'elle l'améliore, probablement en raison de la formation d'une espèce bimétallique Nd/Mg. Le magnésium pourrait avoir pour rôle de faciliter la décooordination des molécules de THF du néodyme, améliorant l'activité du système catalytique.

Un phénomène de couplage a été observé en fin de réaction, lorsque la polymérisation est stoppée avec un agent de terminaison autre que le méthanol. Ce couplage demeure à ce jour inexpliqué.

Les calculs *ab initio* ont confirmé la faisabilité théorique de l'espèce bimétallique formée entre le trisborohydrure de néodyme et le dialkylmagnésien. Les différents éléments de ce bimétallique sont très mobiles, avec de faibles différences d'énergie entre les différents isomères. La forme isomère pour laquelle le pont est constitué de deux groupes alkyles est légèrement plus stable, ce qui correspond au résultat expérimental de deux chaînes de polymère en croissance par néodyme.

Le diène ne semble pas se coordonner au lanthanide. Il pourrait rester à proximité de celui-ci avant de s'insérer dans la liaison $[\text{Ln}]\text{-R}$. Cette étape est thermodynamiquement favorisée, mais un état de transition satisfaisant n'a pas encore été déterminé.

La forme *trans* de l'allyle est favorisée par rapport à la forme *cis* dans le cas d'une espèce monométallique du type $\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\text{R}(\text{THF})_3$. Ceci s'explique en grande partie par des raisons d'encombrement stérique. La différence d'énergie entre les formes *cis* et *trans* est beaucoup plus importante pour le néodyme.

De nombreux points restent à éclaircir, dont l'état de transition entre l'espèce alkyle et l'espèce allyle, et l'influence de la formation du dérivé bimétallique sur les géométries *cis* et *trans*. Un travail plus théorique consistera également à déterminer quels sont les facteurs à l'origine des différences entre lanthane et néodyme.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans un premier temps, le système catalytique simple $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / MgR_2 a été optimisé et étudié en détail. Cette étude nous a permis de déterminer l'influence des différents composants intervenant dans la réaction. Il apparaît que la nature du métal est l'un des éléments les plus importants, le système basé sur le néodyme donnant les meilleurs résultats. Le butyléthylmagnésium et le bisallylmagnésium sont les magnésiens pour lesquels le contrôle des masses est le meilleur. Le toluène est le solvant le plus adapté. L'influence de la température est « classique » : une augmentation de celle-ci entraîne une augmentation conséquente de la vitesse de réaction au détriment de la *trans*-stéréospécificité du système. Les paramètres cinétiques de la réaction ont été déterminés, et le caractère quasi-vivant de la polymérisation a pu être mis en évidence.

Dans un deuxième temps, ce système catalytique a été modifié par la voie que nous avons appelée « borohydride / alkyle route ». Cette route fait intervenir l'alkylation *in situ* par un dialkylmagnésien, puis l'ajout du ligand protoné. Elle permet de conditions expérimentales beaucoup plus souples que celles d'une métathèse de liaison σ à laquelle elle est équivalente.

Cette route ouvre un accès simplifié aux borohydrures d'hémi-métallocènes. Les complexes obtenus se présentent sous la forme de bimétalliques ioniques. Les hémi-métallocènes peuvent être générés directement dans le milieu de polymérisation, permettant ainsi de déterminer l'impact de la nature du ligand.

La « borohydride / alkyle route » est également généralement applicable aux métallocènes. Plusieurs complexes ont ainsi pu être obtenus : $\text{Cp}^*_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})$, $[\text{Cp}_2\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_4$, $[\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2)_2\}\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{Mg}(\text{THF})_3$, et $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-N(Ph)})\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ avec l'isolement de complexes inaccessibles par métathèse ionique. Ces complexes sont tous faiblement actifs en polymérisation de l'isoprène.

En dehors de la « B/A route », une nouvelle famille de borohydrures porteurs de ligands azotés (triméthyltriazacyclononane) a été obtenue.

La copolymérisation statistique de l'isoprène avec le styrène a été réalisée avec les systèmes $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM et $\text{Cp}^*\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ / BEM. Ces derniers permettent la monoinsertion d'unités de styrène (jusqu'à 32 %) dans un polyisoprène-1,4-*trans* (96%). Ce

nouveau type de copolymère est obtenu de manière contrôlée. Un point intéressant est que la *trans*-stéréospécificité du système pour la polymérisation du diène ne dépend pas de la quantité de styrène dans le milieu réactionnel.

Les résultats de copolymérisation séquencée isoprène-ε-caprolactone et les essais de fonctionnalisation n'ont pas donné les résultats espérés.

Enfin, nous avons étudié plus en détail l'étape d'alkylation, avec la mise en évidence d'un transfert au magnésium dans certaines conditions opératoires. Cette étude nous a permis de conforter l'hypothèse du bimétallique Nd/Mg, et de proposer une explication à la différence de sélectivité entre les systèmes à base de magnésien, et ceux à base d'aluminiques : l'absence d'action cationisante d'un magnésien contrairement à l'aluminique. Un mécanisme a également été proposé pour expliquer les synthèses organométalliques utilisant la « borohydride / alkyle route ».

La synthèse du bisborohydure monoallyle $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ et son utilisation en polymérisation ont montré que le magnésien n'est pas nécessaire à la *trans*-stéréospécificité du système catalytique, mais contribue à son amélioration.

Enfin un travail théorique a été conduit grâce à l'outil de calculs *ab initio* afin de mieux cerner les différentes étapes et intermédiaires de la polymérisation. Ces calculs confortent une fois encore l'hypothèse d'un dérivé bimétallique Ln/Mg. Une espèce comportant deux groupes alkyles pontants entre le lanthanide et le magnésium a été trouvée la plus probable en lanthane comme en néodyme, ce qui correspond au résultat expérimental de deux chaînes de polymère en croissance par néodyme.

L'étape de coordination est thermodynamiquement favorisée, mais il reste à en déterminer l'état de transition. La forme *trans* de l'allyle est favorisée par rapport à la forme *cis* dans le cas d'une espèce monométallique du type $\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\text{R}(\text{THF})_3$, la différence d'énergie entre les formes *cis* et *trans* étant beaucoup plus importante pour le néodyme.

En termes de perspectives, le travail effectué au cours de cette thèse amène de nouvelles expériences dans les trois domaines abordés : polymérisation, synthèses organométalliques et chimie théorique.

Si la polymérisation par les systèmes $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3 / \text{MgR}_2$ est maintenant bien connue et optimisée, un gros point d'interrogation demeure sur l'étape de fonctionnalisation. La cause de l'échec de cette étape reste à déterminer afin de pouvoir mettre en oeuvre une solution

efficace. La copolymérisation séquencée avec d'autres monomères est également à poursuivre, avec là encore l'objectif d'obtenir un système catalytique parfaitement vivant, permettant ainsi de ne plus obtenir d'homopolyisoprène en mélange avec le copolymère bloc. La polymérisation d'autres monomère diéniques (entre autre le butadiène) déterminera également l'influence du monomère sur la nature de l'espèce active et donc les performances du catalyseur.

La « borohydride / alkyle route » doit permettre d'élargir considérablement l'éventail des complexes borohydrures de type hémi-métallocènes disponibles afin d'établir plus clairement l'impact du ligand sur les propriétés catalytiques du système, et de poursuivre la recherche d'un catalyseur toujours plus performant. Il est, en théorie, possible de coordonner tout ligand protique sur le lanthanide.

Enfin un travail conséquent reste à effectuer en calculs *ab initio* afin de déterminer les différents états de transition et de tracer la totalité du chemin réactionnel. Des études comparatives avec des systèmes à base de chlore et d'aluminiques pourraient également être menées.

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériel et analyses

1.1. Matériel expérimental

Toutes les synthèses organiques et organométalliques ont été effectuées sous atmosphère inerte à l'aide d'une boîte à gants, et d'une rampe vide/argon. Celle-ci est constituée d'une rampe en verre connectée à une source de vide (pompe à palettes, 10^{-2} mmHg) et une arrivée d'argon (alphagaz, Air Liquide). Une colonne de mercure permet de contrôler en continu la qualité du vide de la rampe. La verrerie comporte des connexions verre-verre (de type Solvseal®) sans tuyau en caoutchouc. L'étanchéité entre les deux parties en verre est réalisée par un joint en plastique comprenant deux anneaux de téflon. Cette verrerie est stockée dans une étuve à 120 °C en-dehors de toute utilisation.

1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ont été effectués à 20°C sur un spectromètre BRUCKER AVANCE 300 muni d'une sonde QNP multinoyaux. Les spectres de RMN ^1H (300,13 MHz), ^{13}C (75,47 MHz) ainsi que les expériences particulières (DEPT135, COSY, HSQC ...etc.) sont référencés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) en utilisant le signal résiduel de divers solvants deutériés comme référence interne. Les déplacements chimiques (δ) des signaux sont exprimés en ppm. Les analyses et les caractéristiques spectroscopiques sont présentées comme suit : RMN X (Y) (ppm) où X est le noyau étudié et Y le solvant utilisé pour l'analyse : (m : multiplicité, attribution, nombre de noyaux, J : constante de couplage (en Hz)).

1.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées au laboratoire de chimie organique et macromoléculaire (LCOM, UMR CNRS 8009). Le THF sert d'éluant. Les analyses sont réalisées à 20 °C, avec un débit de 1 mL / min. L'appareil chromatographique est équipé d'une pompe Waters SIS HPLC, d'un réfractomètre Waters 410, et de colonnes de styragel Waters HR2, HR3, HR4 et HR5E. La calibration est faite par 18

échantillons de polystyrène, de masses comprises en 820 et 2 146 000.

2. Produits commerciaux

2.1. Solvants

Les différents solvants (toluène, 1,4-dioxane, pentane, éther diéthylique, tétrahydrofurane) proviennent de chez Aldrich, ou chez Somatherm. Ils sont distillés sur un mélange sodium/benzophénone (amalgame sodium/potassium pour le toluène) à pression atmosphérique, mais sous azote. Les solvants sont stockés dans des récipients parfaitement étanches, et contenant à nouveau du sodium et de la benzophénone. Ils sont distillés sous vide avant utilisation.

2.2. Monomères

Les monomères (isoprène, styrène et ϵ -caprolactone) proviennent de chez Aldrich et sont stockés sur CaH_2 . L'isoprène et la caprolactone sont distillés deux fois sous vide avant utilisation. Le styrène est également distillé deux fois, le résultat de la première distillation est stocké au congélateur, tandis que le produit de la dernière distillation est stocké au réfrigérateur et utilisé rapidement ensuite (8-10 jours maximum).

2.3. Précurseurs lanthanides

$\text{NdCl}_3(\text{THF})_2$ se présente sous la forme d'une poudre bleue pâle, pure à 99,9 % et provient de chez Rhodia. Il est utilisé tel quel. LaCl_3 se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est acheté chez Strem et est utilisé tel quel.

2.4. Réactifs et ligands

Le butyléthylmagnésium (BEM, 20 % en masse dans l'heptane) est fourni par Texas Alkyl. Le dibutylmagnésium (MgBu_2 , 1 M dans l'heptane), le dihexylmagnésium (MgHex_2 , 20 % en masse dans l'heptane), le chlorure d'allylmagnésium ($((\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgCl}$, 2 M dans le toluène), le bromure d'allylmagnésium ($((\text{C}_3\text{H}_5)\text{MgBr}$, 1 M dans l'éther), le chlorure de

(triméthylsilyl)méthylmagnésium ($\text{ClMgCH}_2\text{SiMe}_3$, 1M dans l'éther) sont fournis par Aldrich.

Le Butyllithium (BuLi , 1,6 M dans l'hexane), le triméthylsilylméthyllithium ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$, 1 M dans le pentane) sont fournis par Aldrich. Le tétraallylétain ($\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$) est fourni par Acros Organics.

Le 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène (HC_5Me_5), le 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (noté N_3), et le borohydrure de sodium (NaBH_4) proviennent de chez Aldrich.

L'hydrure de triphénylsilane (PhSiH_3), le tétrabutoxysilane ($\text{Si}(\text{OBu})_4$), et le toluène-1,4-diisocyanate ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2$) proviennent de chez Acros Organics.

3. Protocoles expérimentaux

3.1. Polymérisations

3.1.1. Polymérisation typique

Le précatalyseur borohydrure $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ est pesé en boîte à gants et introduit dans un ballon de 20 mL. Le toluène, le dialkylmagnésien (1 eq pour une expérience standard) et le monomère sont ajoutés dans cet ordre à l'aide de seringues. Le ballon est fermé de manière à ce qu'il soit étanche, et est sorti de la boîte à gants. Il est mis sous agitation pendant une durée et à une température déterminés. Une fois la polymérisation terminée, le ballon est ouvert et on ajoute quelques gouttes de méthanol pour stopper la réaction. Un peu de toluène non sec est parfois ajouté afin de diminuer la viscosité du milieu réactionnel. Le contenu du ballon est alors versé lentement dans un grand volume (> 200 mL) d'un mélange 50/50 de méthanol et d'isopropanol contenant quelques milligrammes de *tert*-butylcatechol (agent stabilisant). Un polymère blanc est filtré, avant d'être mis à sécher à température ambiante, sous vide dynamique, jusqu'à masse constante.

3.1.2. Polymérisation en double-ajout

Pour les polymérisations en double ajout, la même procédure est utilisée. Après une première étape de polymérisation, le ballon est réintroduit en boîte à gants. La moitié du milieu réactionnel est prélevé pour analyse. Un deuxième lot d'isoprène et éventuellement de toluène est ajouté, et le ballon remplacé sous agitation à température contrôlée pour la deuxième

étape de polymérisation. La réaction est ensuite terminée comme précédemment avec l'ajout d'un peu de méthanol.

3.1.3. Copolymérisations

Pour les copolymérisations statistiques isoprène-styrène, la procédure « typique » est utilisée. Les deux monomères sont introduits l'un après l'autre après les autres composants du système catalytique (précatalyseur, toluène, dialkylmagnésien).

Pour les copolymérisations séquencées isoprène- ϵ -caprolactone, la procédure est identique à celle utilisée pour les polymérisations en double-ajout : après la polymérisation de l'isoprène, le ballon est ouvert en boîte à gants afin de prélever une partie du milieu réactionnel pour analyse et d'ajouter le deuxième monomère.

3.1.4. Essais de fonctionnalisation

Lorsque l'agent fonctionnalisant est liquide à température ambiante, celui-ci est dilué dans du toluène ou du THF, et placé dans un deuxième ballon. Ce dernier est raccordé au ballon de polymérisation par un coude comportant une vanne. Le tout est parfaitement étanche à l'air. Une fois l'étape de polymérisation terminée la vanne est ouverte, et la solution contenant l'agent de fonctionnalisation versée dans le milieu de polymérisation, sans que le montage soit ouvert à l'air. La solution est laissée sous agitation à la température de polymérisation pendant une certaine durée puis la réaction est terminée comme précédemment par ouverture du ballon avec ajout du méthanol.

Lorsque la fonctionnalisation est effectuée avec un gaz, le ballon de polymérisation est raccordé à la rampe. La totalité des conduites permettant au gaz d'arriver au ballon de polymérisation sont purgées par des cycles vide / gaz. La polymérisation est conduite comme précédemment, à température et pendant un temps donné. Une fois cette étape terminée, on fait buller le gaz dans le ballon de polymérisation. La surpression est évacuée par la rampe. Ainsi toute la réaction est conduite à l'abri de l'air. La polymérisation est ensuite terminée comme précédemment par ouverture du ballon avec ajout de méthanol.

3.2. Test des réactifs

3.2.1. Précatalyseurs

Nous avons vérifié que les borohydrures les plus utilisés pour ce travail ($\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, $\text{La}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ et $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$), ne contenaient plus de chlore. Pour cela, nous avons effectué un test au nitrate d'argent. On introduit quelques milligrammes du borohydrure de lanthanide à tester dans un tube à hémolyse. On y ajoute quelques pastilles (3-4) de potasse et on chauffe jusqu'à la fusion. Le mélange mousse et on observe un précipité blanc (fusion alcaline). Après avoir ajouté un peu d'eau distillée, on ajoute de l'acide nitrique HNO_3 jusqu'à ce que la solution redevienne limpide et à pH acide. On prélève 2 mL de cette solution, et on ajoute une goutte d'une solution de nitrate d'argent (environ 1 M dans l'eau). La présence de chlore dans le composé analysé se traduit par l'apparition d'un précipité blanc qui noircit à la lumière. Ce test permet de détecter jusqu'à une concentration de 1 ppm chlore à l'oeil nu.

3.2.2. Solvants

Les solvants sont stockés dans des récipients fermés en boîte à gants. Ils sont testés par un mélange THF / sodium / benzophénone. A 1 mL environ du solvant à tester, on ajoute goutte à goutte du THF qui a été conservé sur le mélange sodium / benzophénone. Si le solvant contient trop de traces d'oxygène ou d'eau, le THF perd sa couleur violette et devient vert ou jaune. On considère que le solvant contient trop d'impuretés s'il faut plus de 3 gouttes de THF pour retrouver une couleur violette. Dans la plupart des cas, le solvant reste violet dès la première goutte de THF ajoutée.

3.2.3. Isoprène

Il est testé en effectuant une polymérisation standard, c'est-à-dire dans des conditions où le système est parfaitement connu : $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, 1 mL toluène, BEM (1 eq) et $[\text{monomère}]/[\text{Nd}] = 1000$, à 50 °C pendant 1 h 30. Si le rendement est anormalement bas, on considère que l'isoprène n'est pas de bonne qualité : on le redistille et on le dégaze une nouvelle fois, et on réitère le test.

4. Description des synthèses

4.1. Trisborohydrures de lanthanides

4.1.1. Nd(BH₄)₃(THF)₃ (1)

En boîte à gants, on ajoute 12,05 g de NdCl₃(THF)₂ à 4,02 g de NaBH₄ (3,5 eq) dans un ballon de 250 mL. On ajoute, sur la rampe, par distillation sous vide, environ 150 mL de THF sec. Le montage est mis à reflux à 80 °C pendant une nuit (18 h). On laisse revenir à température ambiante et décanter, puis on filtre. La solution violette est évaporée à sec. Le trisborohydrure obtenu est dissout dans 100 mL de THF (par distillation), et la solution est filtrée, pour enlever les dernières traces de sel restant. La solution violette filtrée est évaporée à sec, et le solide mauve est séché sous vide dynamique pendant 6 h à température ambiante. On obtient 11,66 g de Nd(BH₄)₃(THF)₃, soit un rendement de 97 %. Un test au chlore pratiqué sur ce catalyseur ne montre que d'infimes traces de sel. La RMN ¹H donne exactement 3 THF par néodyme. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ 99,7 (large, BH₄, 12 H); 3,3 (s, THF, 12 H); 2,1 (s, THF, 12H). RMN ¹³C (C₆D₆, 20 °C) δ 63,5 (THF); 31,2 (THF). RMN ¹H (THF-d₈, 20 °C) δ 89,9 (large, BH₄, 12 H).

4.1.2. Sm(BH₄)₃(THF)₃

On ajoute 5,156 g de SmCl₃ (10.9 mmol) à 2,660 g de NaBH₄ (3.5 eq) dans un ballon de 250 mL. La synthèse est identique à celle du trisborohydrure de néodyme (ci-dessus). On obtient 7,225 g (soit un rendement de 84 %) de Sm(BH₄)₃(THF)_{3,23} sous la forme d'une poudre de couleur blanc cassé. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ 3,73 (s, THF, 12 H); 1,32 (s, THF, 12 H); -9,1 (large, BH₄, 12 H).

4.1.3. N₃-Nd(BH₄)₃ (7)

A 200 mg de Nd(BH₄)₃(THF)₃ (0,5 mmol) dans 100 mL de toluène, on ajoute goutte à goutte 100 mL du ligand 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (noté N₃, soit 1 eq). Un précipité très clair apparaît rapidement. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 4 h puis on laisse décanter et on filtre. Le solide filtré est lavé au pentane, puis séché sous vide dynamique pendant 6 h à température ambiante. On obtient 163 mg d'une

poudre mauve clair (rendement 91 %). RMN ^1H (THF- d_8 , 20°C) δ 87,8 (s large, BH_4 , 12 H); 13,1 (s, CH_2 , 6 H); 5,4 (s, CH_2' , 6 H); -3,0 (s, CH_3 , 9 H). Anal. Calc. : $\text{NdC}_9\text{H}_{33}\text{B}_3\text{N}_3$: C 11,67; H 30,02; N 9,24. Anal. Exp. : C 11,11; H 30,36; N 9,59.

4.1.4. $\text{N}_3\text{-Sm}(\text{BH}_4)_3$

A 308 mg $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (0,75 mmol) dans 50 mL de toluène, on ajoute goutte à goutte 150 μL du ligand N_3 (0,75 mmol, 1 eq). Un précipité blanc se forme de manière quasi-instantanée. Le montage est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure. On concentre le toluène jusqu'à 25 mL. On laisse décanter, et on filtre. On évapore à sec. La RMN ^1H du produit présente des traces du ligand libre. On fait donc encore deux lavages au toluène (avec ultrasons), puis séchage sous vide dynamique pendant 4 h à température ambiante. On obtient 204 mg d'une poudre blanche (rendement 75 %). RMN ^1H (THF- d_8 , 20 °C) δ 4,3 (m, CH_2 , 6 H); 3,0 (m, CH_2' , 6 H); 1,3 (s, CH_3 , 9 H); - 11,0 (quadruplet large, $\nu_{1/2} = 126$ Hz, BH_4 , 12 H).

4.1.5. $\text{N}_3\text{-Y}(\text{BH}_4)_3$

A 345 mg $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_{2.7}$ (1.05 mmol) dans 80 mL de toluène, on ajoute goutte à goutte 185 mg du ligand N_3 (1,09 mmol, 1 eq). Le montage est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Un précipité blanc s'est formé quasiment immédiatement. On laisse décanter, et on filtre. Puis on évapore à sec, et on lave le précipité au pentane. On évapore à sec et on laisse sécher à RT pendant 2 h. La poudre blanche obtenue est lavée au toluène, puis séchée à température ambiante. On obtient 290 mg de poudre blanche (rendement 91 %). RMN ^1H (THF- d_8 , 20 °C) δ 3,0 (m, CH_2 , 6 H); 2,8 (m, CH_2' , 6 H); 2,8 (s, CH_3 , 9 H); 0,47 (quadruplet, $\nu = 87$ Hz, BH_4 , 12 H).

4.2. Bisborohydrures de lanthanides

4.2.1. Nd(BH₄)₂(C₃H₅)(THF)₃ (9)

A 812 mg de Nd(BH₄)₃(THF)₃ (2 mmol) et 194 mg de Mg(C₃H₅)₂(THF)₃ (0.5 eq), on ajoute environ 80 mL de THF. La solution est de couleur vert intense. On évapore jusqu'à 5 mL environ. Un solide vert précipite. La solution est filtrée et concentrée, puis placée à – 20 °C, température à laquelle de nombreux cristaux verts se forment. Le solide vert qui avait précipité est séché sous vide dynamique. Les cristaux permettent de déterminer la structure RX. Au total, 519 mg de produit est obtenu, soit un rendement de 60 %. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ 91,9 (large, BH₄, 12 H); 22,6 (s, CH, 1 H); 13,1 (s, CH₂, 2 H); 1,33 (s, CH₂', 2 H); – 2,36 (s, THF, 26 H); – 5,75 (s, THF, 24 H). RMN ¹H (THF-d₈, 20 °C) δ 88,5 (large, BH₄, 2 H); 30,3 (s, CH, 1 H); 9,9 (s, CH₂, 2 H); ~ 1 (s, CH₂' ?). Anal. Calc. : NdC₁₅H₃₇B₂O₃ : C 41,77; H 8,65. Anal. Exp. : C 41,60; H 9,02.

4.2.2. [Ar*-NC(Me)CHC(Me)N-Ar*]Nd(BH₄)₂(THF)₂

A 407 mg de Nd(BH₄)₃(THF)₃ (1 mmol), et 282 mg du ligand (2,4,6-Me₃-Ph)NC(Me)CHC(Me)NH(2,4,6-Me₃-Ph) (1 eq), on ajoute environ 60 mL de toluène par distillation. La solution obtenue est vert claire. Le BEM (0,5 eq soit 0,4 mL dilué dans 4,5 mL de toluène) est ajouté goutte à goutte. La solution devient vert intense, puis jaune, orange, et termine rouge-orange. La solution est évaporée à sec, et on ajoute 70 mL de THF par distillation. Tout est soluble. La solution rouge-orange est évaporée à sec, et on distille à nouveau du toluène (~ 50 mL). Tout est soluble au départ, puis une poudre apparaît rapidement au fond du ballon. On évapore à sec, et on obtient un solide rouge-orange (m = 534 mg).

4.2.3. Flu-Nd(BH₄)₂(THF)₂ (Flu = fluorène)

A 405 mg de Nd(BH₄)₃(THF)₃ (1 mmol) et 168 mg de fluorène (1 eq), on ajoute environ 50 mL de THF par distillation. Le BEM (0,4 mL soit 0,5 eq, dilué dans 4 mL de THF) est ajouté goutte à goutte. La solution devient vert intense puis jaune. On concentre jusqu'à 5 mL et on laisse au repos pendant une nuit. Après différentes étapes de concentration et d'ajout de pentane, on obtient des cristaux peu colorés qui se détruisent très rapidement à l'air. Ces

cristaux n'ont pas pu être identifiés. L'analyse par rayons X d'un deuxième lot de cristaux (présents en grande quantité) a montré qu'il s'agissait du fluorène de départ.

4.2.4. (C₅Me₅)Nd(BH₄)₂(THF)₂ (2)

On ajoute, dans un ballon de 150 mL, 658 mg de KCp* (Cp* = C₅Me₅) à 1.51 g de Nd(BH₄)₃(THF)₃ (1 eq). 100 mL de THF sec sont ajoutés par distillation sous vide. La solution est mise sous agitation pendant 18 h à RT. Après 2 heures déjà, la solution est bleu clair. On laisse la solution décanter, puis on filtre. La solution bleue obtenue est évaporée à sec, et le solide nettoyé au pentane. On obtient 1,32 g de produit, soit un rendement de 79 %. La RMN ¹H donne 1.9 THF par néodyme. La structure RX de ce complexe a été obtenue lors d'une synthèse réalisée avec Cp*Nd(BH₄)₂(THF)₂ et 1 équivalent de [HNMe₂Ph][B(C₆F₅)₄]. Le test au chlore montre qu'il reste quelques traces de chlore. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ 96,6 (large, BH₄, 8 H); 8,78 (s, Me(Cp*), 15 H); - 1,27 (s, THF, 8 H); - 3,98 (s, THF, 8 H). L'analyse élémentaire est en cours.

4.2.5. (C₅Me₅)Sm(BH₄)₂(THF)₂

En boîte à gants, on introduit 1,31 g de Sm(BH₄)₃(THF)₃ (environ 3 mmol) et 540 mg de KCp* (> 1 eq). Sur la rampe, on ajoute 75 mL de THF par distillation. La solution passe immédiatement au orange. La solution est laissée sous agitation 12 h à température ambiante, puis filtrée et évaporée à sec. Le solide rouge obtenu est lavé au pentane, puis séché 2 h à température ambiante, sous vide dynamique. On obtient 1,314 g de Cp*Sm(BH₄)₂(THF)_{2.1}, soit 92 % de rendement. La RMN ¹H du complexe donne : Cp*Sm(BH₄)₂(THF)_{2.1}. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ - 12,1 (large, BH₄, 8 H); 2,02 (s, THF, 8 H); 0,83 (s, Me(Cp*), 15 H); 0,61 (s, THF, 8 H). L'analyse élémentaire est correcte pour 1,5 THF par samarium. Anal. Calc. (1,5 THF) SmC₁₆H₃₅B₂O_{1.5} : C 45,38; H 8,33. Anal. Exp. : C 45,67; H 8,04.

4.3. Monoborohydrures de lanthanides

4.3.1. $(C_5Me_5)_2Nd(BH_4)(THF)$ (3)

En boîte à gants, on pèse 406 mg de trisborohydrure de néodyme, que l'on dissout dans 40 mL de toluène, le tout étant dans un ballon bicol. Dans un ballon connecté au bicol, et fermé par une vanne, on ajoute 0.8 mL de BEM (1 eq), et 320 mL de Cp*H (2 eq) dans 4 mL de toluène. Sur la rampe, on ajoute alors goutte à goutte le mélange BEM/Cp*H à la solution de trisborohydrure. La solution passe au bleu-vert clair, puis au bleu clair. On laisse sous agitation à RT pendant 2 h. Le toluène est évaporé, et on obtient une huile bleue. Après solubilisation dans le THF, on ajoute du pentane. C'est l'hémi-métallocène qui cristallise d'abord ($m = 136$ mg / 15 %), puis un mélange d'hémi-métallocène et du métallocène ($m = 15$ mg), et enfin le métallocène ($m = 121$ mg / 12 %). Il reste finalement une huile bleue, mais aucune cristallisation ultérieure n'a été concluante. RMN 1H (C_6D_6 , 20 °C) δ 35 (large, BH_4); 9,93 (s, Me(Cp*)); - 12,3 (s, THF); - 35,8 (s, THF).

4.3.2. $[(C_5H_4CMe_2)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_3$ (5)

Dans un ballon bicol de 100 mL, on mélange 400 mg de $Nd(BH_4)_3(THF)_3$ (1 mmol) avec 210 mg du ligand $(C_5H_5CMe_2)_2$ (1 eq). 50 mL de toluène sec est ajouté par distillation sous vide. On laisse le montage revenir à température ambiante et les deux solides se solubiliser complètement. On ajoute alors 0,8 mL de BEM (1 eq) dilué dans 10 mL de toluène. La solution passe du vert-bleu au vert clair, puis au jaune. La solution est agitée à RT pendant 1 h. La solution est évaporée à sec, et on ajoute environ 50 mL de THF. On obtient alors une solution limpide dichroïque vert/orange. Le THF est évaporée à sec, et on ajoute alors 50 mL de toluène. Après une nuit au repos, une huile marron se dépose au fond du ballon. Filtration. On concentre alors la solution de toluène à environ 5 mL, et des cristaux verts apparaissent au fond du ballon. Les cristaux obtenus par cristallisations successives sont nettoyés au pentane, et on a alors 355 mg de produit, soit un rendement de 70 %. La structure RX a été déterminée : $[(C_5H_4CMe_2)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_3$. RMN 1H (C_6D_6 , 20 °C) δ 32 (s, Cp); 14 (large, BH_4); 2,2 (s, THF); 0,9 (s, THF); - 1,5 (s, CMe_2); - 20 (s, Cp'). Anal. Calc. : $Nd_2C_{44}H_{80}B_4Mg_1O_3$: C 52,16; H 7,96. Anal. Exp. : C 52,34; H 8,30.

Dans une seconde synthèse, on pèse dans un ballon le trisborohydrure de néodyme (811 mg, 2 mmol), et le ligand de type ansa ($C_5H_5CMe_2$)₂ (428 mg, 2 mmol). Dans un bicol, on introduit 1,6 mL de BEM (1 eq / Nd) dilué dans environ 3 mL de THF. Environ 70 mL de THF sont ajoutés par distillation sous vide au ballon contenant le trisborohydrure et le ligand. La solution ainsi formée est jaune orangée. Le magnésien est ensuite ajouté goutte à goutte. La solution passe au jaune, puis au vert intense. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes. Le contenu du ballon est alors évaporé jusqu'à environ 10 mL. On ajoute environ 10 mL de pentane, et on laisse le montage une nuit à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. On obtient alors quelques gros cristaux verts clairs, extrêmement sensibles à l'air de $Mg(BH_4)_2(THF)_3$: RMN 1H (THF- d_8 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 3,5 (s, THF); 1,6 (s, THF); $-0,25$ (quadruplet, $\nu = 90,9\text{ Hz}$, BH_4). La structure RX du bisborohydrure de magnésium a été obtenue. Le complexe de néodyme n'est pas isolé de cette manière.

4.3.3. $[(C_5H_4CMe_2)_2Sm(BH_4)_2]Mg(THF)_3$

En boîte à gants, on introduit 415 mg de $Sm(BH_4)_3(THF)_3$ (1 mmole) et 217 mg du ligand ($C_5H_5CMe_2$)₂ (1 eq) dans un ballon de 100 mL. On distille environ 80 mL de toluène dans ce ballon. Le BEM (0,8 mL, 1 eq / Nd) est ajouté goutte à goutte dans ce ballon. La solution passe du jaune ôcre, pâle, au orange, puis au bordeaux. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 1 h. On évapore jusqu'à 10 mL. On obtient une huile marron. On dissout à nouveau le complexe dans le toluène, et on filtre. Une poudre blanche inorganique reste sur le fritté. On a alors une solution jaune. Cette solution est évaporée à sec, et on ajoute du THF ($\sim 15\text{ mL}$). Après plusieurs étapes de concentrations et d'ajout de pentane, on obtient des cristaux jaunes de $[(C_5H_4CMe_2)_2Sm(BH_4)_2]Mg(THF)_3$ ($m = 105\text{ mg}$, rendement 21 %). Le produit a été caractérisé par rayons X. RMN 1H (C_6D_6 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 14,9 (s, Cp); 8,1 (s, Cp'); 2,7 (s, THF); 1,7 (s, Cme_2); 0,8 (s, THF); $-5,4$ (large, BH_4). L'analyse élémentaire est en cours.

4.3.4. $[(C_5H_5)_2Nd(BH_4)_2]Mg(THF)_4$ (4)

En boîte à gants, on pèse dans un ballon bicol : le trisborohydrure (405 mg soit 1 mmol). On ajoute 50 mL de toluène, et on place le ballon sous agitation à température ambiante, jusqu'à ce que tout le trisborohydrure soit solubilisé. On ajoute alors 270 mL de cyclopentadiène (C_5H_5 , CpH) fraîchement distillé. On n'observe aucun changement de

couleur. Le BEM (0,8 mL, 1 eq / Nd) est ajouté goutte à goutte à la solution de CpH et de borohydrure. La solution vire au bleu foncé, puis bleu-vert, pour terminer de couleur bleu très clair. Un solide non soluble se dépose au fond du ballon. La solution est évaporée à sec, et la poudre bleu clair obtenue est dissoute dans 50 mL de THF ajouté par distillation sous vide. Tout est soluble. On évapore une nouvelle fois à sec, et on ajoute par distillation sous vide, 50 mL de toluène. On filtre pour éliminer un dépôt blanc. Après concentration, on obtient des cristaux bleus qui sont analysés par diffraction des rayons X. La solution est évaporée à sec, et la pâte bleue obtenue lavée avec 20 mL de pentane et passée aux ultrasons. Après filtration du pentane, et évaporation à sec, on obtient 412 mg de poudre bleue, soit un rendement de 90 %. RMN ^1H (THF- d_8 , 20 °C) δ 5,45 (s, Cp). Des traces de Cp_3Nd sont visibles à 2,8 ppm¹ et $\text{CpNd}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ à - 2,6 ppm. Comme dans le cas de $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sm}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$, l'analyse élémentaire est correcte pour 3 molécules de THF (pour 4 sur la structure cristallographique). Anal. Calc. (3 THF) $\text{Nd}_2\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{Mg}_1\text{O}_3$: C 45,28; H 7,12. Anal. Exp. : C 45,36; H 7,56.

4.3.5. $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh}]\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (6)

Dans un ballon, on ajoute 809 mg de $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (soit 2 mmol) au ligand $(\text{HC}_5\text{Me}_4)\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh}$. On distille sous vide environ 100 mL de THF. On ajoute alors goutte à goutte 1,6 mL (1 eq) de BEM. La solution passe du violet pâle au vert clair. Elle est évaporée jusqu'à 10 mL, et on ajoute 10 mL de pentane. Il se forme alors de gros cristaux bleus foncés. Les rayons X donnent la structure du produit : $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh-Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$. La totalité de produit, obtenu en plusieurs étapes de concentration et d'ajout de pentane, est nettoyée au pentane, et séchée sous vide dynamique : 388 mg, soit 33 % de rendement. Lors des étapes successives de cristallisation, on a obtenu également des cristaux verts très clairs de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$ (vérifié par RMN ^1H dans TDF). RMN ^1H (C_6D_6 , 20 °C) δ 35 (large, BH_4); 14,8 (s, C_5Me_5 , 6 H); 14,6 (s, CH_2 , 2 H); 14,4 (s, SiMe_2 , 6 H); 7,8 (s, Ar, 2 H); 5,4 (s, Ar, 1 H); 2,9 (s, Ar, 2 H); - 4,2 (s, THF, 8 H); - 6,6 (s, THF, 8 H); - 9,0 (s, Cp^* , 6 H). Analyse élémentaire en cours.

[1] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6210.

4.3.6. [(C₅Me₄)CH₂SiMe₂NPh]Sm(BH₄)(THF)₂

Dans un ballon, on introduit 432 mg de Sm(BH₄)₃(THF)₃ (1 mmol) et 292 mg (1 eq) du ligand (HC₅Me₄)CH₂SiMe₂NPh. On ajoute environ 80 mL de THF par distillation. Le BEM (0,8 mL, 1 eq) est ajouté goutte à goutte. La solution passe au violet, puis elle devient rapidement rouge bordeaux. Après 1 h sous agitation à température ambiante, la solution orange-marron obtenue est concentrée à 5 mL. Après différentes étapes d'ajout de pentane et de concentration, deux produits sont obtenus ensemble : le premier se présente sous la forme de gros cristaux oranges, tandis que le second donne de petits cristaux noirs. La structure du produit orange a pu être déterminée par rayons X. On obtient 165 mg du complexe, soit un rendement de 28 %. [(C₅Me₄)CH₂SiMe₂NPh]Sm(BH₄)(THF)₂. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) δ 7,29 (s, Ar, 2 H); 7,10 (s, Ar, 1 H); 6,49 (s, Ar, 2 H); 3,65 (s, CH₂, 2 H); 2,15 (s, THF, 8 H); 2,0 (s, C₅Me₄, 6 H); 1,82 (s, SiMe₂, 6 H); 1,08 (s, C₅Me₄, 6 H); 0,37 (s, THF, 8 H).

4.4. Autres réactifs**4.4.1. Mg(CH₂SiMe₃)₂.(C₄H₈O₂)**

Ce réactif est préparé comme décrit dans la littérature², par ajout de dioxane sur le réactif de Grignard ClMgCH₂SiMe₃. Contrairement à ce qui est indiqué dans la publication, le produit est séché à température ambiante. Il est obtenu avec un rendement de 70 %. Il faut ajouter un peu de THF pour que tout soit soluble dans le C₆D₆. D'après la RMN ¹H, la formule exacte est Mg(CH₂SiMe₃)₂(C₄H₈O₂)_{1.1}. Le produit est pur à 98,4 %. RMN ¹H (C₆D₆, 20 °C) : δ 3,30 (s, C₄H₈O₂, 8,8 H); 0,43 (s, SiMe₃, 18 H); - 1,41 (s, CH₂, 4 H).

4.4.2. Mg(C₃H₅)₂.(C₄H₈O₂)_{0.5}

La procédure est identique à celle du magnésien précédent. Le produit est obtenu sous la forme d'une poudre jaune, avec un rendement de 34 %. RMN ¹H (Tol-d₈, 20 °C) : δ 6,71 (s, =CH-, 1 H); 3,35 (s, C₄H₈O₂, 4 H); 2,92 (d, CH₂, 4 H).

[2] R. A. Andersen, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, p809.

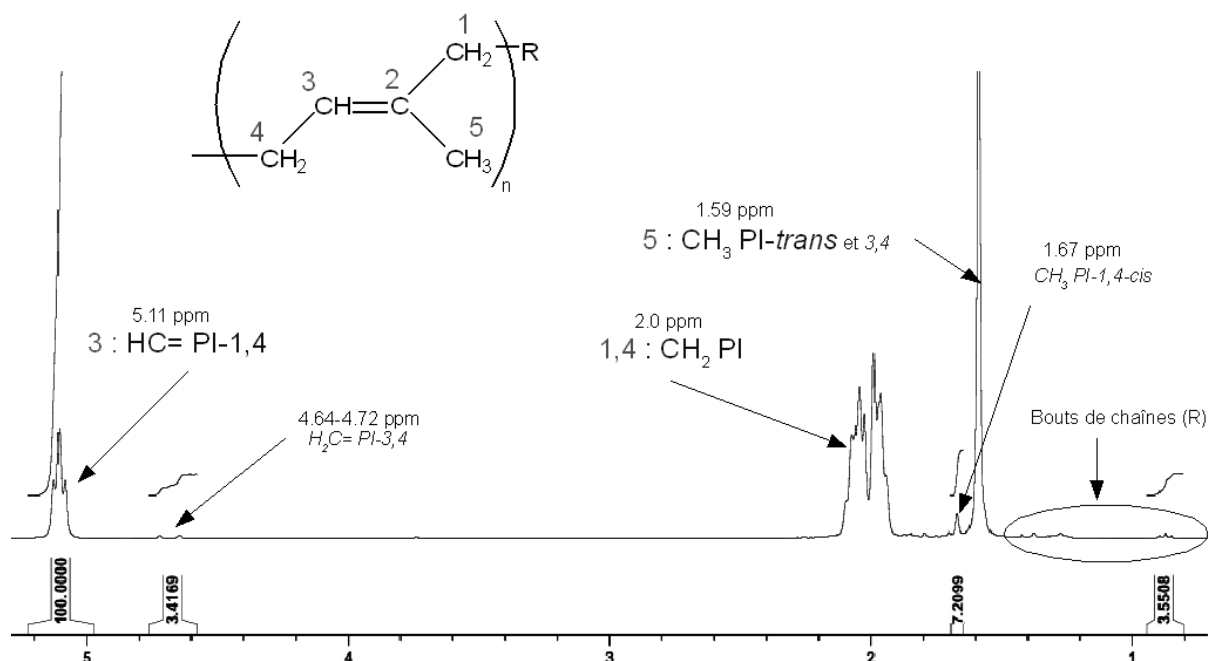
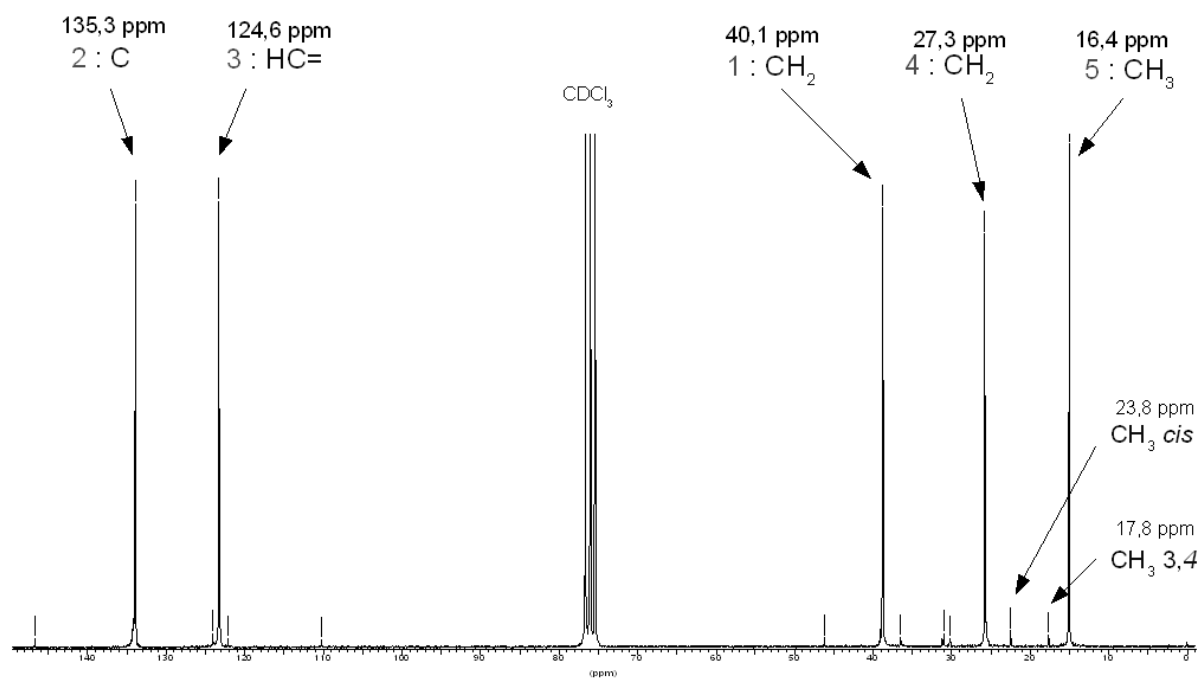
4.4.3. Li(C₃H₅)(C₄H₈O₂)

Ce réactif est obtenu par réaction du tétraallylétain et de 4 équivalents de butyllithium, suivant la procédure décrite dans la littérature³. Le solide est obtenu avec un rendement de 57 % après nettoyage au pentane. D'après la RMN ¹H, la formule exacte est : Li(C₃H₅)(C₄H₈O₂)_{0,9}. RMN ¹H (THF-d₈, 20 °C) : δ 6,01 (m, =CH-, 1 H); 3,35 (s, C₄H₈O₂, 8 H); 1,84 (d, CH₂, 4 H).

[3] D. Seyferth, M. A. Weiner, *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, p4797.

Annexes

ANNEXES

1. Spectres de RMN ^1H et ^{13}C d'un polyisoprène 1,4-*trans*Figure 1: Spectre de RMN ^1H d'un polyisoprène 1,4-*trans* à 95 %Figure 2: Spectre de RMN ^{13}C d'un polyisoprène 1,4-*trans* à 95 %

2. Détermination de la microstructure des polyisoprènes

- Par RMN ^1H : la microstructure est donnée par la comparaison des intensités des signaux à 5,11 ppm (CH_3 , PI-1,4), 4,68 ppm ($=\text{CH}_2$, PI-3,4) et 1,67 ppm (CH_3 , PI-1,4-*cis*). On a alors :

$$\%trans = \frac{I(5,11) - I(1,67)/3}{I(5,11) + I(4,68)/2}$$

$$\%cis = \frac{I(1,67)/3}{I(5,11) + I(4,68)/2}$$

$$\%3,4 = \frac{I(4,68)/2}{I(5,11) + I(4,68)/2}$$

- Par RMN ^{13}C : on utilisera l'intégration des signaux CH_3 : 23,8 ppm (*cis*), 17,8 ppm (3,4), 16,4 ppm (*trans*). On utilisera alors les formules :

$$\%trans = \frac{I(16,4)}{I(16,4) + I(17,8) + I(23,8)}$$

$$\%cis = \frac{I(23,8)}{I(16,4) + I(17,8) + I(23,8)}$$

$$\%3,4 = \frac{I(17,8)}{I(16,4) + I(17,8) + I(23,8)}$$

3. Détermination de la masse molaire des polymères

Trois moyens sont à notre disposition pour déterminer la masse molaire des polyisoprènes :

- La RMN ^1H : le groupe alkyle issu de l'alkylation du borohydrure de néodyme par le dialkylmagnésien se retrouve en bout de chaîne du polymère. L'intégration du triplet du CH_3 visible à 0,87 ppm permet, par comparaison avec les signaux correspondant au motif de répétition (5,11 ppm : $=\text{CH}-$ des PI-1,4 et 4,68 ppm : $=\text{CH}_2$ du PI-3,4) de déterminer le degré de polymérisation en nombre du polyisoprène (figure 3). Cette méthode n'est valable que pour des polymères de petite taille ($M_n < 15000$), l'intégration du signal du CH_3 devenant ensuite trop imprécise ou impossible.

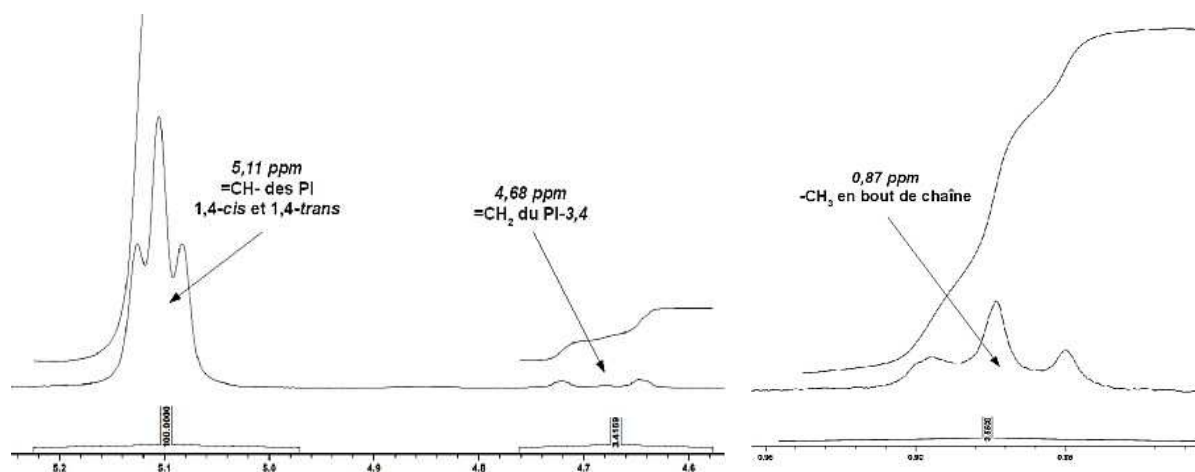


Figure 3: Signaux permettant de déterminer la masse molaire du polymère en RMN ^1H

- L'analyse MALDI-TOF : l'enveloppe des pics observés par ce type d'analyse donne l'équivalent d'une courbe CES. La masse du pic d'intensité la plus élevée représente donc la masse au pic obtenue par CES.
- L'analyse CES. Elle donne la masse au pic, la masse molaire moyenne en nombre (M_n) ainsi que d'autres masses (M_w , M_z par exemple). La calibration est réalisée avec des échantillons de polystyrène de masse connue.

Les coefficients de Mark-Houwink permettant la correction des masses du polyisoprène-1,4-*trans* en CES n'existent pas dans la littérature. Nous avons donc réunis des données expérimentales venant des 3 types d'analyse : RMN ^1H , MALDI-TOF et CES (voir tableau 1) afin de déterminer nous-même un éventuel facteur correctif à appliquer aux masses obtenues par CES.

Les données obtenues par RMN ^1H et MALDI sont globalement proches. Le tracé de la masse obtenue en CES en fonction de la masse obtenue en RMN (figure 4) est une droite de coefficient directeur 1,96 ($R^2 = 0,984$). Toutes les masses obtenues en CES dans ce travail ont donc été corrigées d'un facteur 2.

Ce facteur est confirmé par les polymérisations effectuées avec le $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3$ seul, pour lequel il ne peut y avoir qu'une seule chaîne en croissance. Les masses molaires obtenues en CES pour ces polymères sont doublées par rapport aux masses molaires calculées.

Tableau 1: Comparaison des masses obtenues par 3 techniques différentes

2	6 600	3800	-
3	10000	4700	-
4	11300	5600	-
5	10600	5600	6200
6	6300	3400	4100
7	2000	1000	-
8	2800	1400	1600
9	3600	1800	1800
10	2600	1200	1400
11	2900	1200	1500
12	2500	1300	1400
13	3200	1500	1400

a) Mn obtenus par CES, en utilisant des échantillons de polystyrène pour effectuer la calibration.

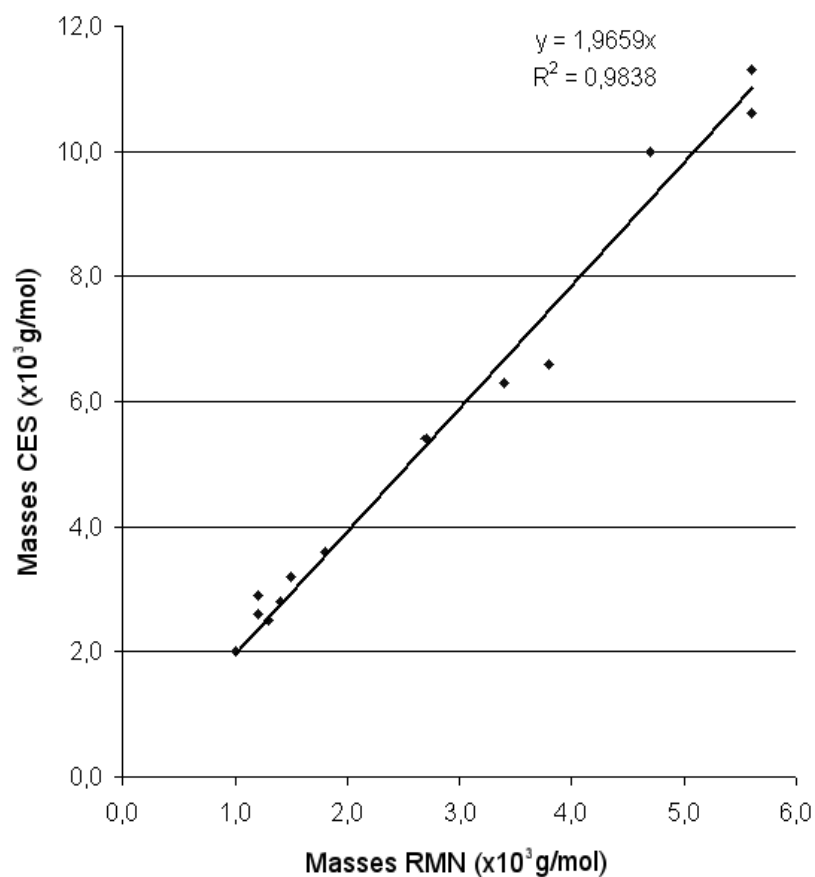


Figure 4: Correspondance entre les masses obtenues en CES et celles obtenues en RMN ^1H

4. Spectres de RMN de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$

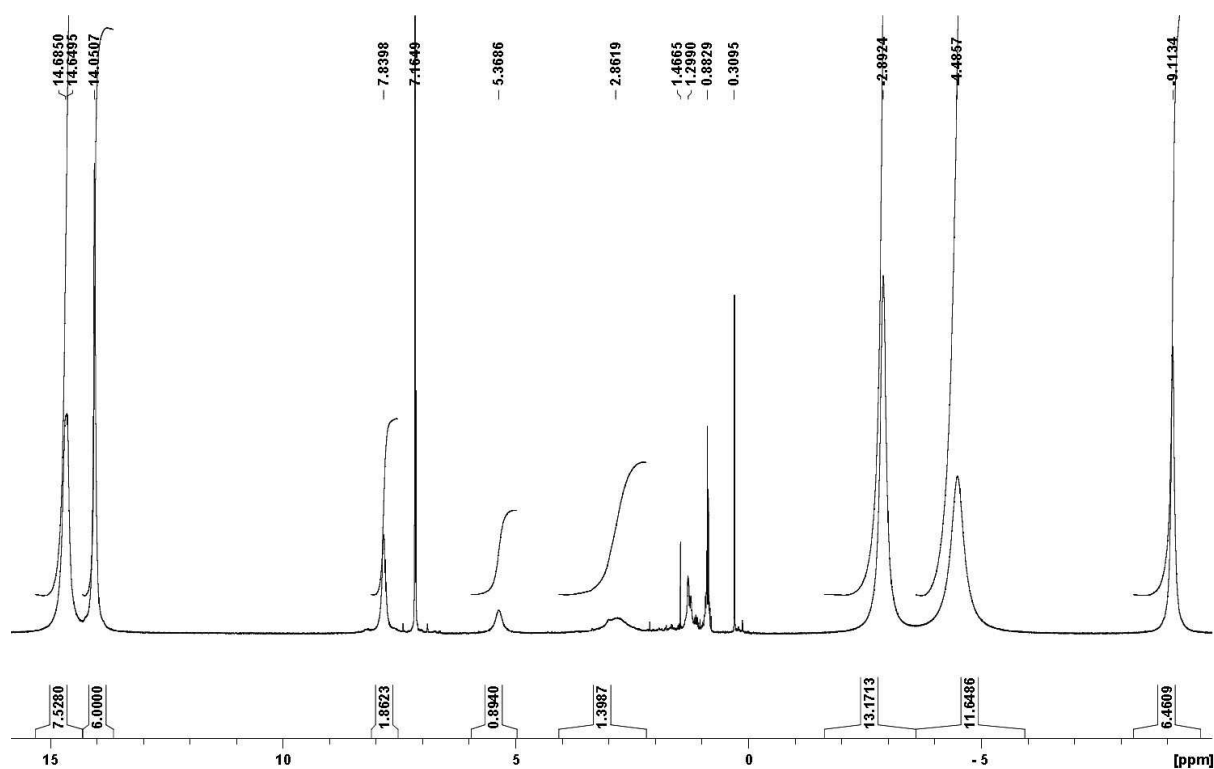


Figure 5: Spectre de RMN 1H de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$

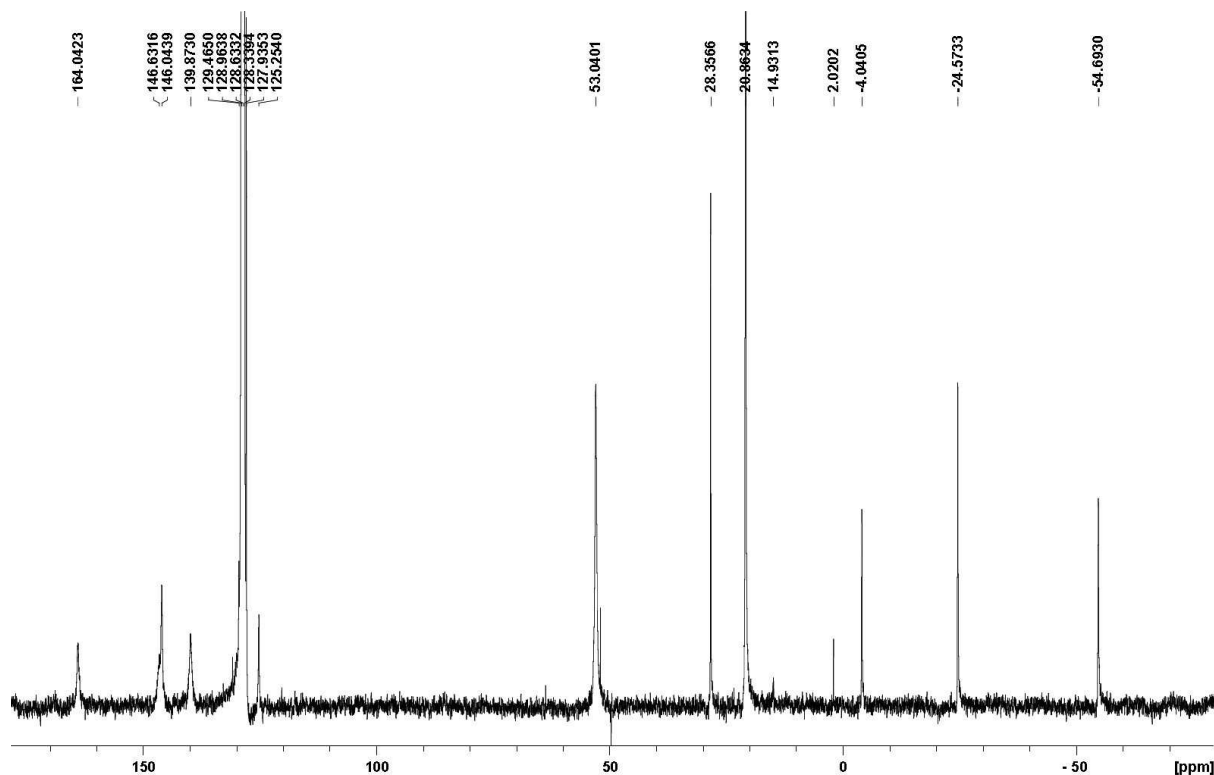


Figure 6: Spectre de RMN ^{13}C de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$

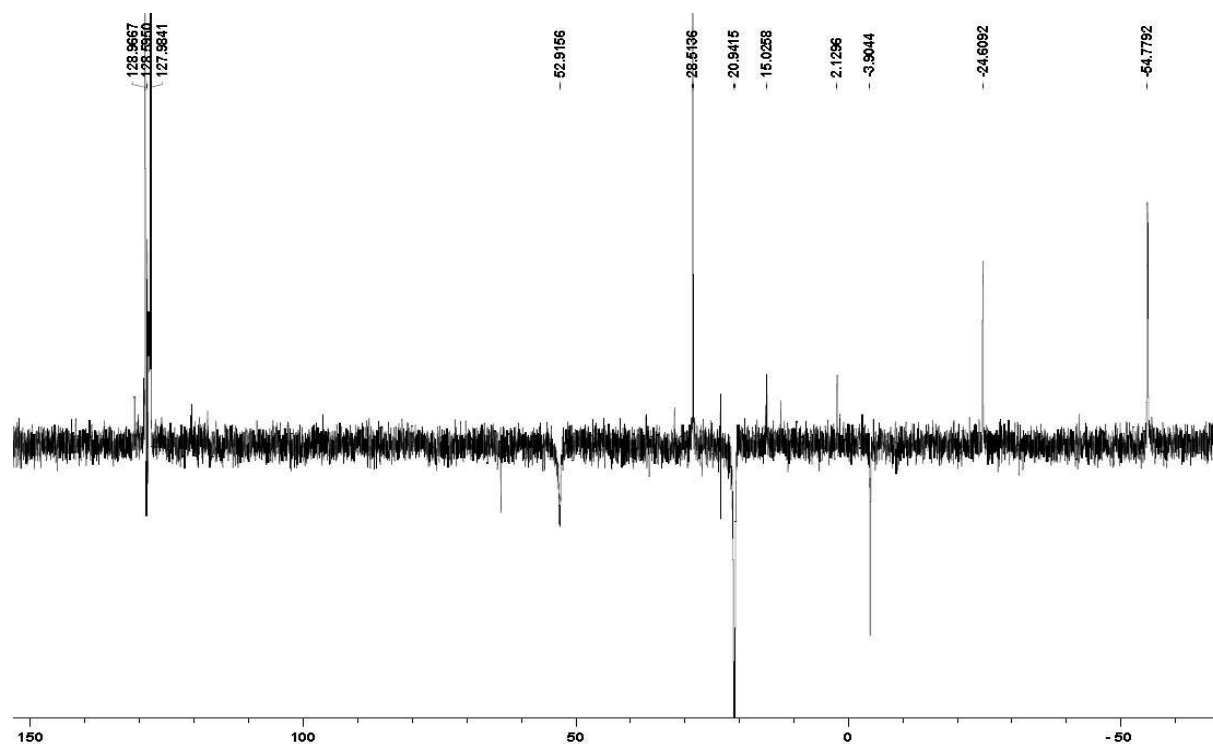


Figure 7: Spectre de RMN DEPT 135 de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$

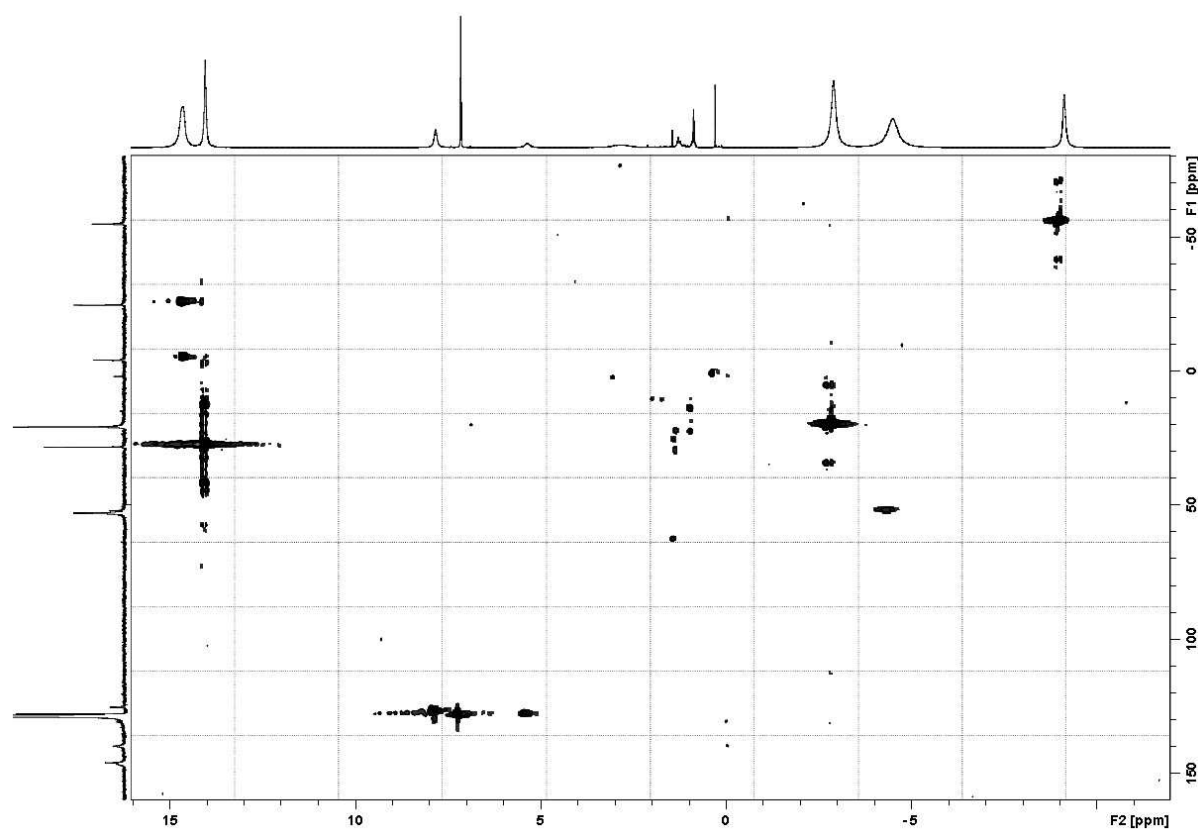


Figure 8: Spectre de RMN HSQC (corrélation scalaire 1H - ^{13}C courte distance) de $[(C_5Me_4)CH_2SiMe_2NPh]Nd(BH_4)(THF)_2$

5. Spectres de RMN de copolymères statistiques isoprène-styrène

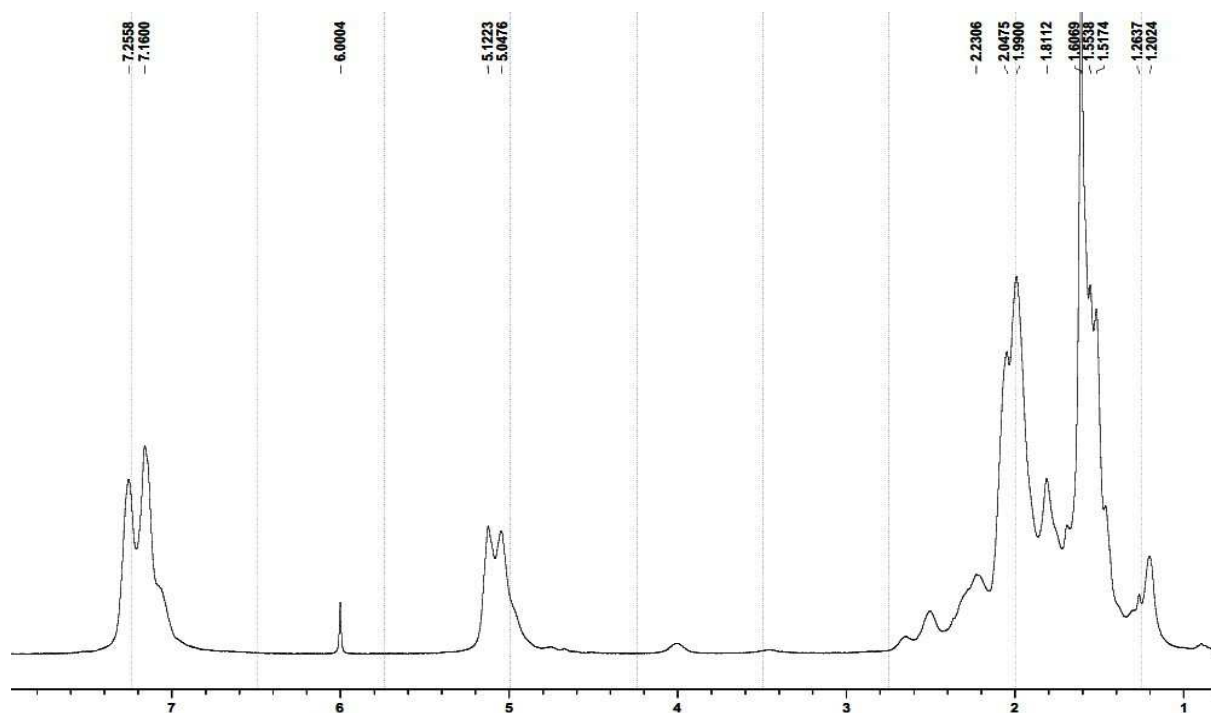


Figure 9: Spectre de RMN ^1H d'un copolymère I-S contenant 5 % de styrène et obtenu avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM

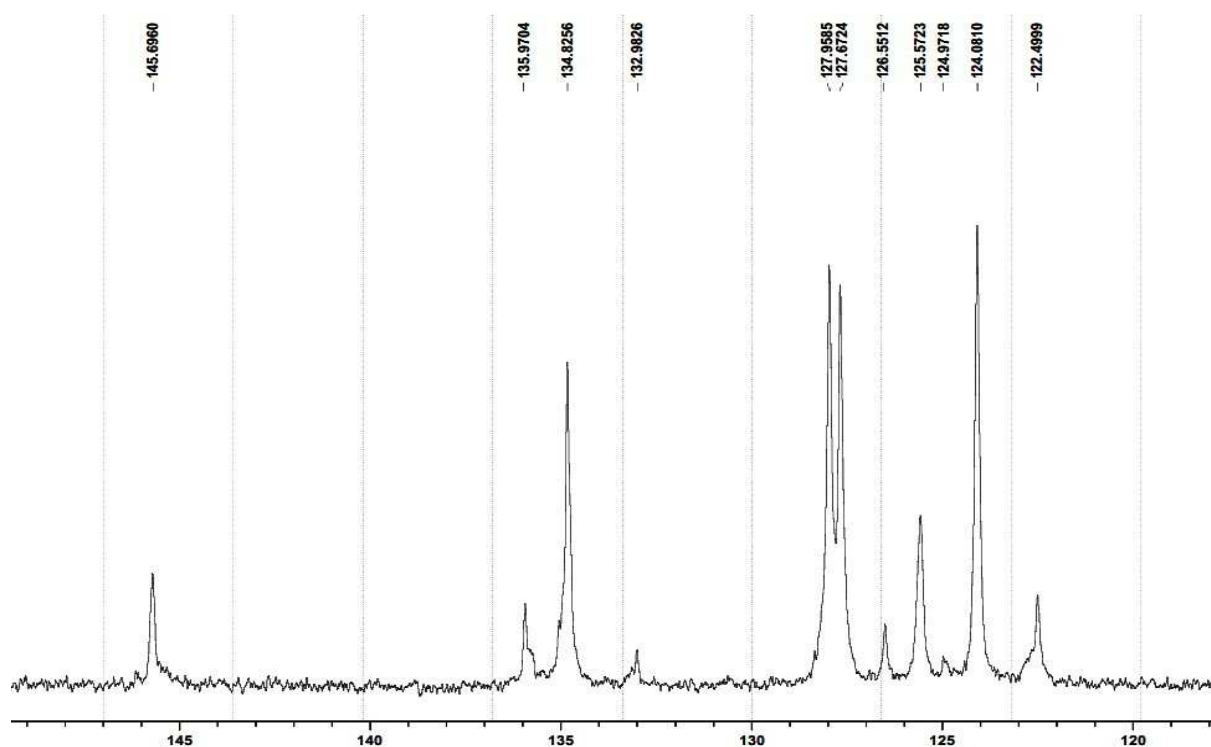


Figure 10: Spectre de RMN ^{13}C d'un copolymère I-S contenant 5 % de styrène et obtenu avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM – Zone 120 à 150 ppm

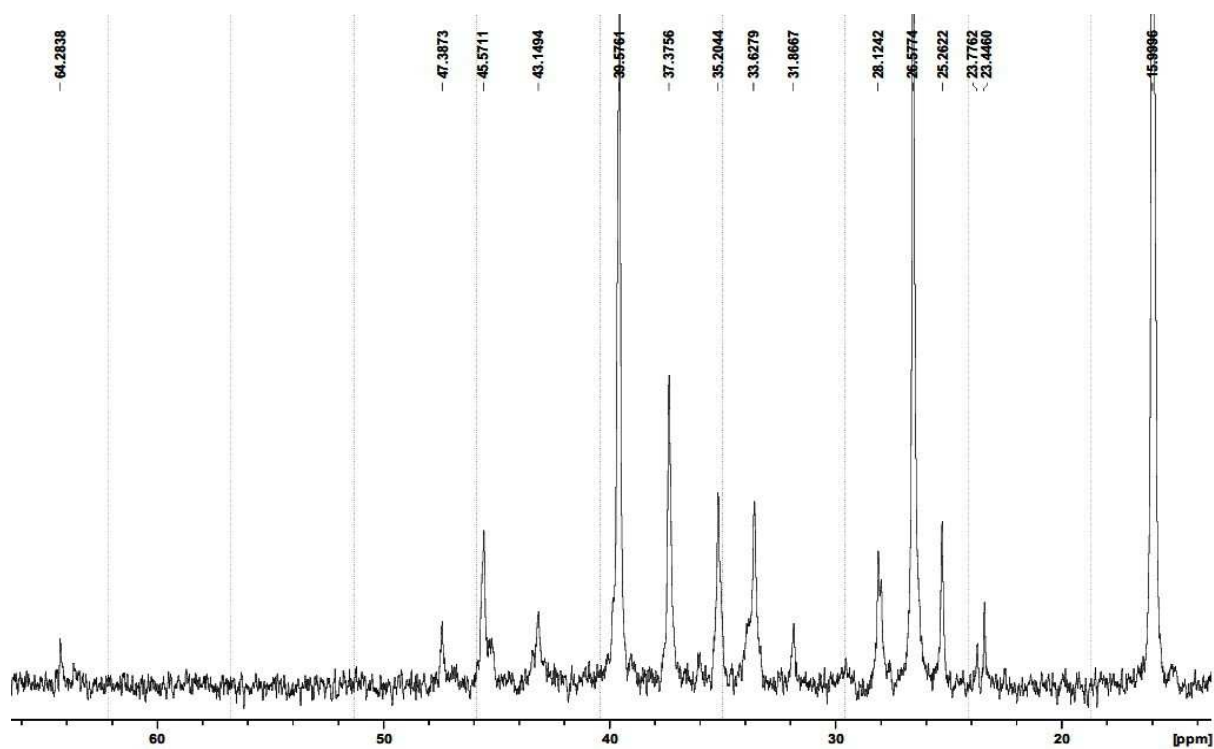


Figure 11: Spectre de RMN ^{13}C d'un copolymère I-S contenant 5 % de styrène et obtenu avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM – Zone 10 à 70 ppm

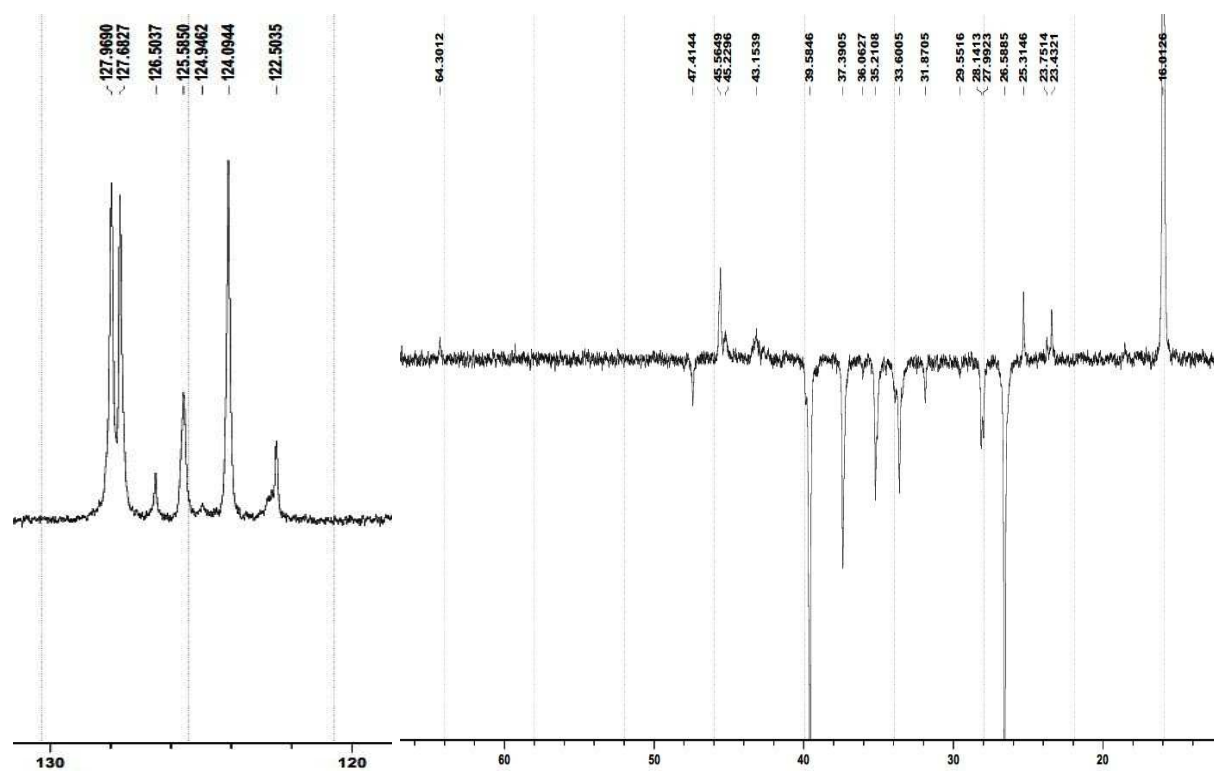


Figure 12: Spectre de RMN DEPT135 d'un copolymère I-S contenant 5 % de styrène et obtenu avec le système $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ / BEM

6. Ensemble des structures RX décrites dans ce manuscrit

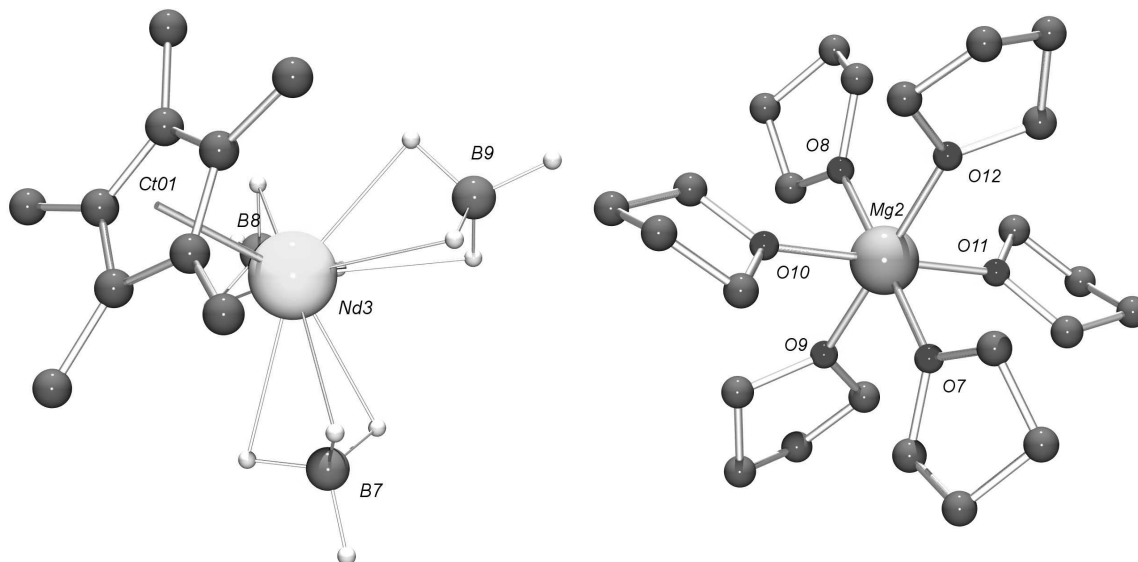
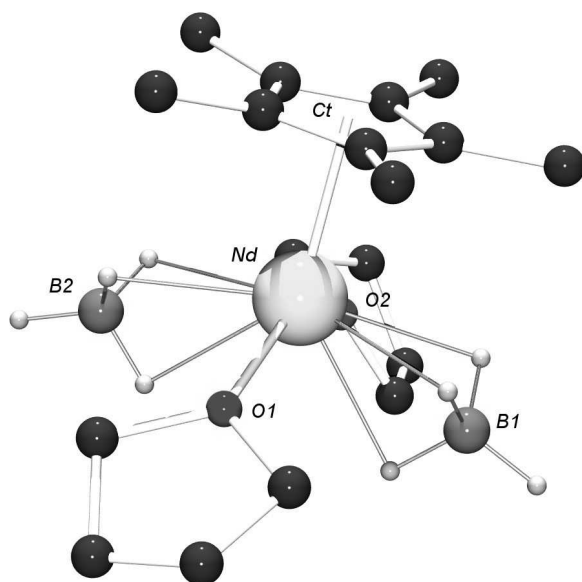


Figure 13: Structure RX de $[(C_5Me_5)Nd(BH_4)_3]_2[Mg(THF)_6]$ – Un seul motif Nd est représenté. Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Monoclinique $P 2_1$, $a = 11,064 \text{ \AA}$, $b = 30,027 \text{ \AA}$, $c = 17,525 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 106.586^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 5580.09 \text{ \AA}^3$. Distances sélectionnées : Nd-Mg (moyenne) = $9,250 \text{ \AA}$, Nd3-Ct01 = $2,430 \text{ \AA}$, Nd3-B8 = $2,599 \text{ \AA}$, Nd3-B9 = $2,635 \text{ \AA}$, Nd3-B7 = $2,631 \text{ \AA}$, Mg-O (moyenne) = $2,096 \text{ \AA}$.



Monoclinique
 $P 2_{1/n}$

$a = 8,6 \text{ \AA}$
 $b = 17,3 \text{ \AA}$
 $c = 14,9 \text{ \AA}$

$\alpha = 90,0^\circ$
 $\beta = 105,1^\circ$
 $\gamma = 90,0^\circ$

$V = 2151 \text{ \AA}^3$

Figure 14: Structure RX de $(C_5Me_5)Nd(BH_4)_2(THF)_2$ – Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Distances sélectionnées : Nd-Ct = $2,439 \text{ \AA}$, Nd-B1 = $2,648 \text{ \AA}$, Nd-B2 = $2,663 \text{ \AA}$, Nd-O1 = $2,545 \text{ \AA}$, Nd-O2 = $2,535 \text{ \AA}$.

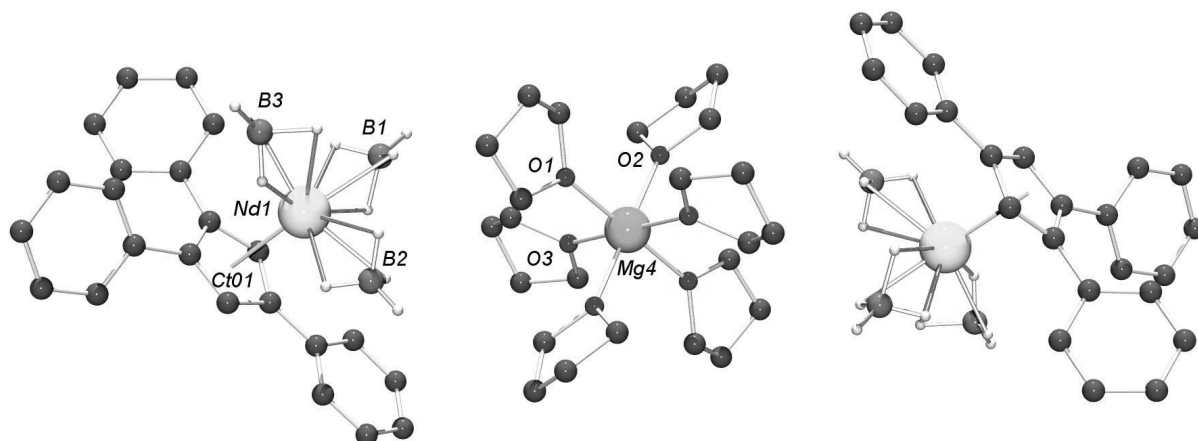


Figure 15: Structure moléculaire du $[(C_5H_2Ph_3)Nd(BH_4)_3]_2[Mg(THF)_6]$. Les hydrogènes n'appartenant pas à un groupe BH_4 ont été exclus pour plus de clarté. Triclinique $P-1$, $a = 10,051 \text{ \AA}$, $b = 10,839 \text{ \AA}$, $c = 17,695 \text{ \AA}$, $\alpha = 74,629^\circ$, $\beta = 84,793^\circ$, $\gamma = 74,315^\circ$, $V = 1789,19 \text{ \AA}^3$. Distances interatomiques : $Nd1-B1 = 2,602 \text{ \AA}$, $Nd1-B2 = 2,628 \text{ \AA}$, $Nd1-B3 = 2,616 \text{ \AA}$, $Mg4-O1 = 2,105 \text{ \AA}$, $Mg4-O2 = 2,114 \text{ \AA}$, $Mg4-O3 = 2,072 \text{ \AA}$, $Ct-Nd1 = 2,474 \text{ \AA}$, $Nd1-Mg4 = 7,330 \text{ \AA}$.

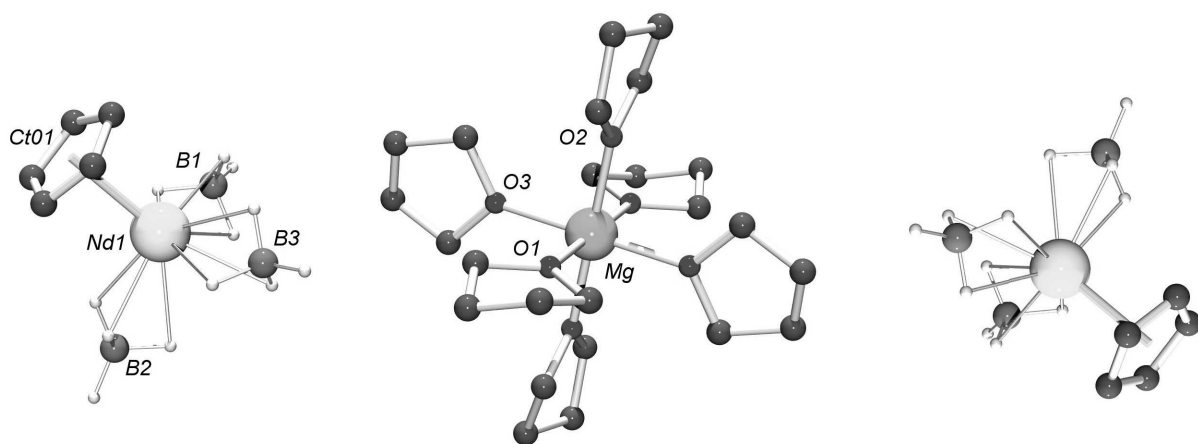


Figure 16: Structure moléculaire du $[(C_5H_3)Nd(BH_4)_3]_2[Mg(THF)_6]$. Les hydrogènes n'appartenant pas à un groupe BH_4 ont été exclus pour plus de clarté. Triclinique $P-1$, $a = 10,016 \text{ \AA}$, $b = 10,178 \text{ \AA}$, $c = 12,859 \text{ \AA}$, $\alpha = 110,335^\circ$, $\beta = 94,702^\circ$, $\gamma = 96,491^\circ$, $V = 1210,92 \text{ \AA}^3$. Distances interatomiques : $Nd1-B1 = 2,630 \text{ \AA}$, $Nd1-B2 = 2,606 \text{ \AA}$, $Nd1-B3 = 2,608 \text{ \AA}$, $Mg-O1 = 2,118 \text{ \AA}$, $Mg-O2 = 2,115 \text{ \AA}$, $Mg-O3 = 2,104 \text{ \AA}$, $Ct-Nd1 = 2,447 \text{ \AA}$, $Nd1-Mg = 8,521 \text{ \AA}$.

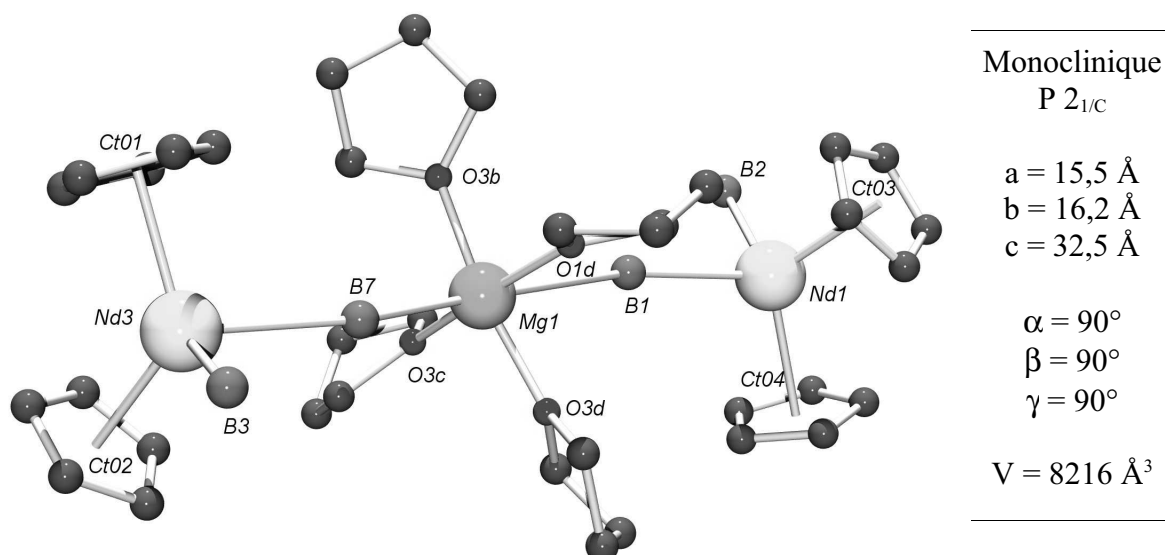


Figure 17: Structure moléculaire du $[(C_5H_5)_2Nd(BH_4)_2]_2Mg(THF)_4$ (4) – Les hydrogènes n'ont pas pu être localisés et ont été omis pour raison de clarté. Distances interatomiques : Nd1-Ct03 = 2,460 Å, Nd1-Ct04 = 2,464 Å, Nd3-Ct01 = 2,498 Å, Nd3-Ct02 = 2,470 Å, Nd1-B1 = 2,904 Å, Nd1-B2 = 2,657 Å, Nd3-B3 = 2,652 Å, Nd3-B7 = 2,741 Å, Mg1-B1 = 2,657 Å, Mg1-B7 = 3,250 Å, Mg1-Nd1 = 5,518 Å, Mg1-Nd3 = 5,917 Å, Mg-O3b = 2,068 Å, Mg-O3c = 2,060 Å, Mg-O3d = 2,058 Å, Mg-O1d = 2,070 Å, Ct01-Nd3-Ct02 = 120,74°, Ct03-Nd1-Ct04 = 123,88°.

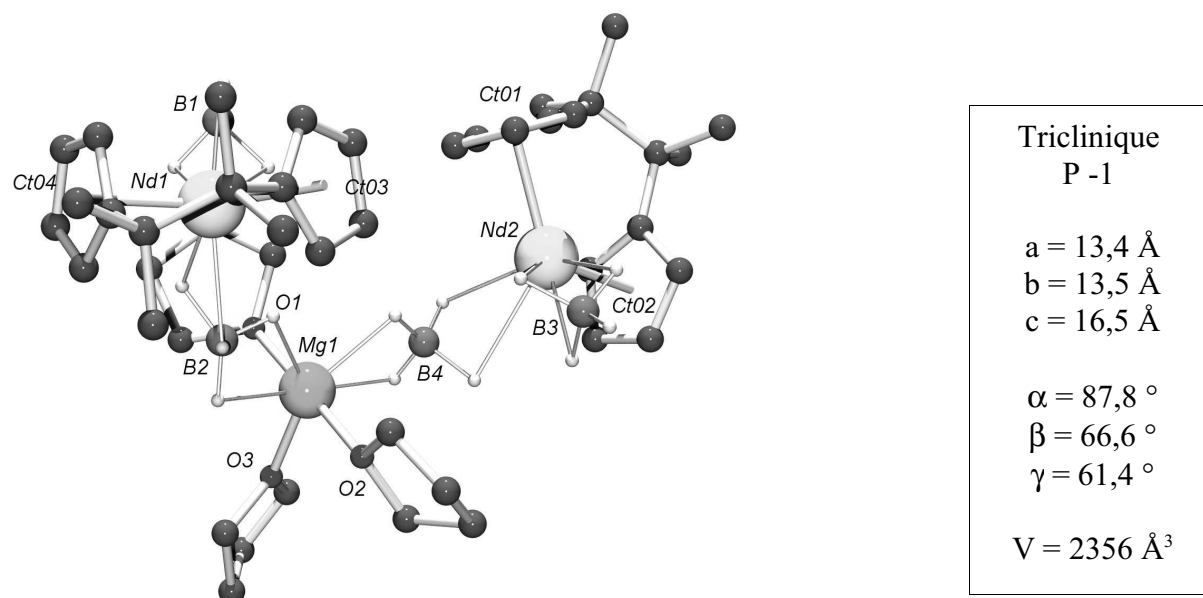


Figure 18: Structure moléculaire du $[CpAnsa-Nd(BH_4)_2]_2Mg(THF)_3$ (5). Les 1H non BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : Nd1-B1 = 2,629 Å, Nd1-B2 = 2,830 Å, Nd2-B3 = 2,609 Å, Nd2-B4 = 2,772 Å, Nd1-Ct03 = 2,453 Å, Nd1-Ct04 = 2,446 Å, Nd2-Ct01 = 2,454 Å, Nd2-Ct02 = 2,449 Å, Mg1-B2 = 2,468 Å, Mg1-B4 = 2,516 Å, Mg1-O1 = 2,043 Å, Mg1-O2 = 2,050 Å, Mg1-O3 = 2,025 Å, Mg1-Nd1 = 5,066 Å, Mg1-Nd2 = 4,888 Å, Ct03-Nd1-Ct04 = 116,09°, Ct01-Nd2-Ct02 = 115,33°.

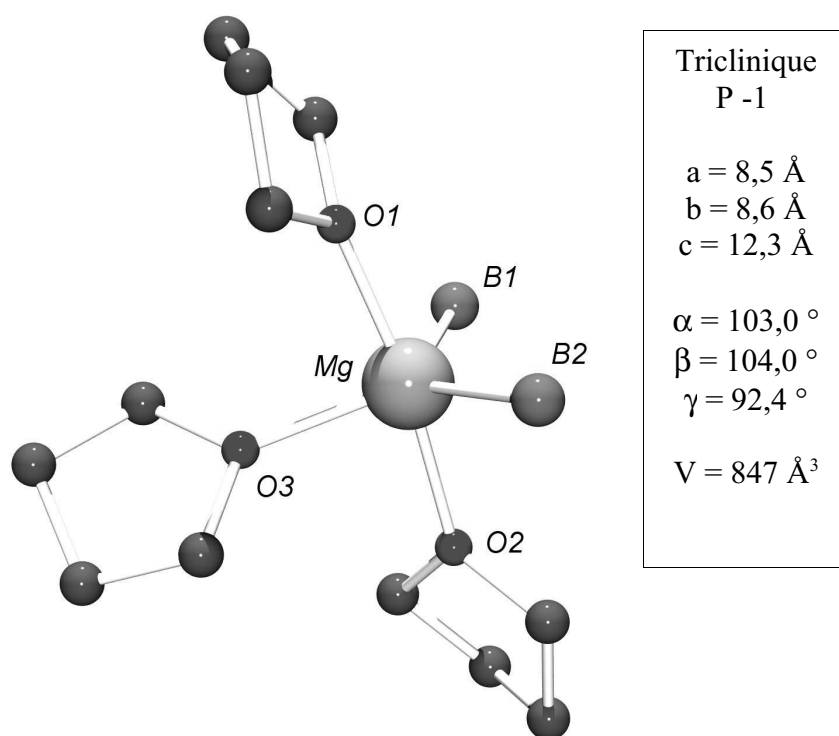


Figure 19: Structure moléculaire du $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_3$. Les hydrogènes portés par les B n'ont pas pu être observés. Les autres hydrogènes ont été observés, mais ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : $\text{Mg-B1} = 2,448 \text{ Å}$, $\text{Mg-B2} = 2,475 \text{ Å}$, $\text{Mg-O1} = 2,086 \text{ Å}$, $\text{Mg-O2} = 2,101 \text{ Å}$, $\text{Mg-O3} = 2,049 \text{ Å}$.

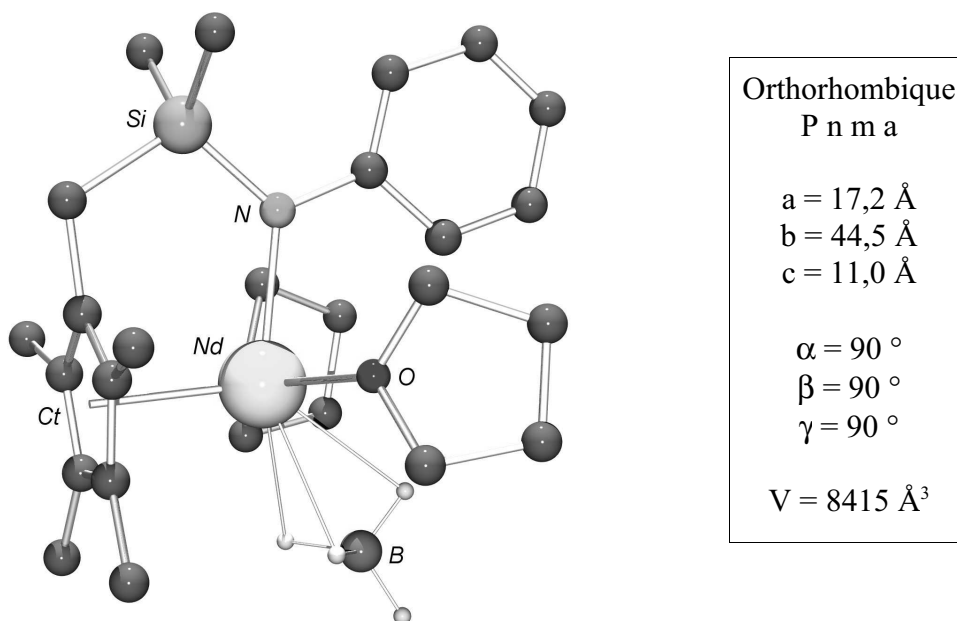


Figure 20: Structure moléculaire du $[\text{Cp}^*\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{NPh}]\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (6). Les hydrogènes non- BH_4 ont été omis pour des raisons de clarté. $\text{Nd-Ct} = 2,421 \text{ Å}$, $\text{Nd-B} = 2,707 \text{ Å}$, $\text{Nd-N} = 2,372 \text{ Å}$, $\text{Nd-O} = 2,529 \text{ Å}$, $\text{Ct-Nd-N} = 100,7^\circ$.

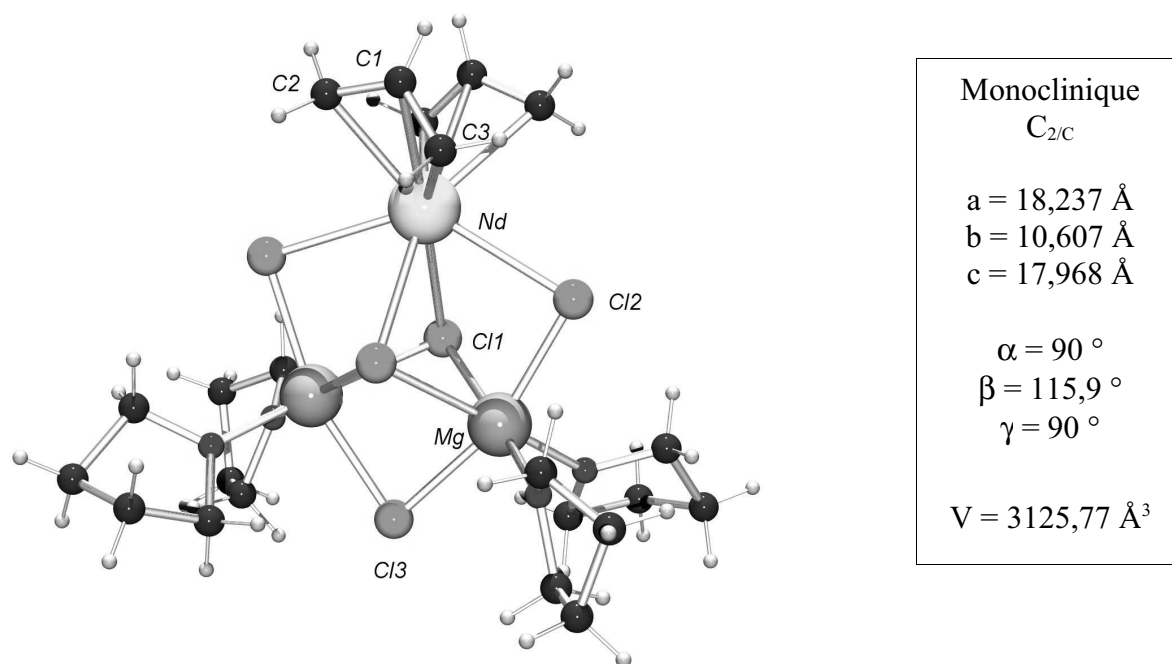


Figure 21: Structure du $Nd(C_3H_5)_3Cl_5Mg_2(THF)_4$. Distances interatomiques : $Nd-Cl1 = 2,723 \text{ \AA}$, $Nd-Cl2 = 2,655 \text{ \AA}$, $Nd-Cl3 = 2,637 \text{ \AA}$, $Nd-Cl11 = 2,927 \text{ \AA}$, $Nd-Cl12 = 2,896 \text{ \AA}$, $Mg-Cl11 = 2,572 \text{ \AA}$, $Mg-Cl12 = 2,593 \text{ \AA}$, $Mg-Cl13 = 2,436 \text{ \AA}$, $Mg-Cl3 = 2,476 \text{ \AA}$, $Cl11-Cl12 = 3,443 \text{ \AA}$, $Mg-Mg = 3,288 \text{ \AA}$.

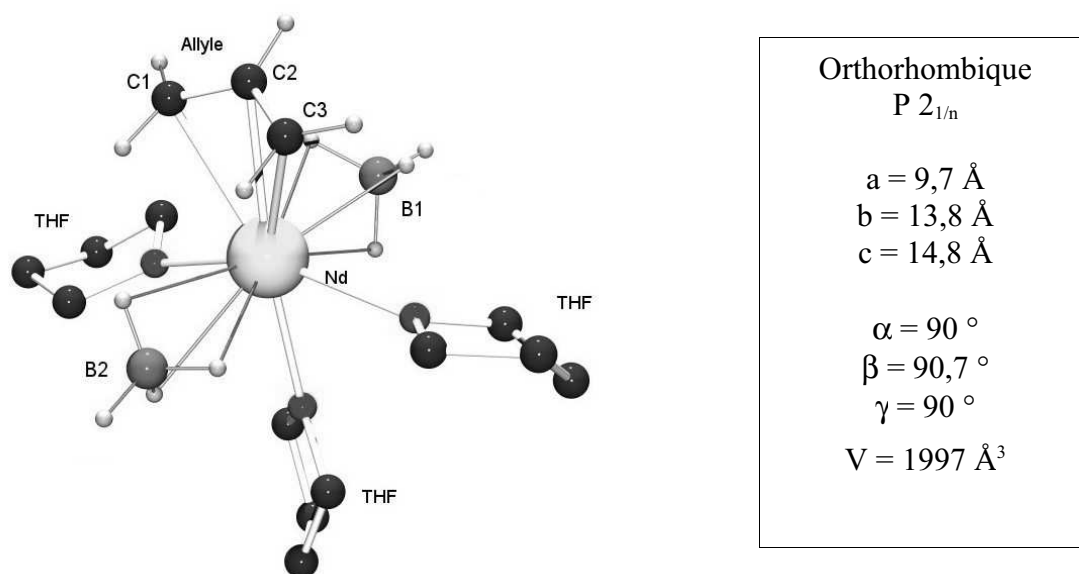


Figure 22: Structure du $Nd(BH_4)_2(C_3H_5)(THF)_3$ (9). Les hydrogènes appartenants au solvant (THF) ont été omis pour des raisons de clarté. Distances interatomiques : $Nd-Cl1 = 2,719 \text{ \AA}$, $Nd-Cl2 = 2,742 \text{ \AA}$, $Nd-Cl3 = 2,700 \text{ \AA}$, $Nd-B1 = 2,665 \text{ \AA}$, $Nd-B2 = 2,726 \text{ \AA}$, $Nd-O1 = 2,492 \text{ \AA}$, $Nd-O2 = 2,553 \text{ \AA}$, $Nd-O3 = 2,525 \text{ \AA}$. Angle : $B1-Nd-B2 = 171,7^\circ$.

Borohydrures de lanthanides : polymérisation et copolymérisation

Résumé :

De nouveaux complexes borohydrures de lanthanides ont été synthétisés avec pour objectif de valoriser en tant que précurseurs les trisborohydrures de lanthanides, composés stables et facilement accessibles. Pour cela, une nouvelle voie de synthèse qui s'apparente à une métathèse de liaison sigma et faisant intervenir l'alkylation *in situ* du trisborohydrure par un dialkylmagnésien, a été développée.

Ces complexes ont été utilisés en combinaison avec un dialkylmagnésien pour la polymérisation 1,4-*trans*-stéréospécifique de l'isoprène et la copolymérisation statistique de l'isoprène avec le styrène.

Les aspects mécanistiques de ce type de polymérisation ont également été abordés.

Disciplines : Chimie organométallique, Polymérisation.

Mots Clés : Catalyse homogène, Polymérisation, Composés de métaux de terres rares, Agents alkylants, Composés organiques de magnésium, Isoprène, Stéréochimie, Copolymères, Boranes, Néodyme.

Lanthanide borohydrides : polymerisation and copolymerisation

Abstract :

New lanthanide borohydride complexes were synthesized, aiming to increase the value as precursors of the lanthanide trisborohydrides, which are stable and easily accessible compounds. In this frame, a new method of synthesis was developed, which is apperanted to a sigma bond metathesis and which introduces the *in situ* alkylation of the trisborohydride by a dialkylmagnesium.

These complexes were used in combination with a dialkylmagnesium compound for the 1,4-*trans*-polymerisation of isoprene and the statistical copolymerisation of isoprene with styrene.

Mecanistic aspects of this type of polymerisation were also studied.

Fields : Organometallic chemistry, Polymerisation.

Key Words : Homogeneous catalysis, Polymerisation, Rare earth metals compounds, Alkymating agents, Organic compounds of magnesium, Isoprene, Stereochemistry, Copolymers, Boranes, Néodymium.