NNT : 2024AIXM0526

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 16 décembre 2024 par

Axel BOSSAVIT

Complexes de titane pour la combinaison de polymérisation radicalaire et par coordination-insertion

Discipline
Sciences Chimiques

École doctorale
ED250 Sciences Chimiques de Marseille

Laboratoire/Partenaires de recherche
Institut de Chimie Radicalaire (ICR – UMR 7273)
Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM – UMR 7325)

Composition du jury

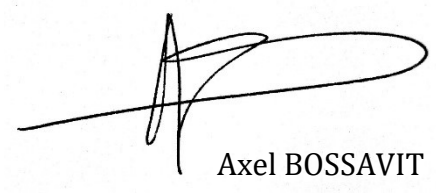
Antoine DEBUIGNE PR – Université de Liège	Rapporteur
Christophe FLIEDEL CR – Université Toulouse III - Paul Sabatier	Rapporteur
Fanny BONNET DR – Université de Lille	Présidente du jury
Didier GIGMES DR – Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Anthony KERMAGORET MCF – Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse
Vincent MONTEIL DR – Université Claude Bernard	Membre invité

Affidavit

Je soussigné, Axel Bossavit, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Didier Gigmes et Anthony Kermagoret, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Marseille, le 18 octobre 2024



Axel BOSSAVIT

Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences

1) Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

    1. A. Bossavit, V. Monnier, D. Siri, G. Canard, D. Gigmes, D. Bardelang, A. Kermagoret, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, e202400404.
    DOI : 10.1002/ejoc.202400404

2) Participation aux conférences au cours de la période de thèse :
    1. Journées Franco-Italiennes de Chimie (26-27 avril 2022), Toulon, France – Poster.
    2. Journées Méditerranéennes des Jeunes Chercheurs (13-14 octobre 2022), Nice, France – Poster.
    3. Congrès national du Groupe Français des Polymères (21-25 novembre 2022), Montpellier, France – Poster avec communication flash.
    4. Journée de la Chimie SCF Sud-PACA (31 mars 2023), Marseille, France – Communication orale.
    5. Controlled Radical Polymerization Workshop (12-15 novembre 2023), Charleston, South Carolina, USA – Poster.
    6. 8th EuChemS Conference on Nitrogen Ligands (3-7 juin 2024), Cassis, France – Poster.

Résumé

Les polyoléfines représentent le type de matériaux plastiques le plus utilisé à l'heure actuelle. Leurs propriétés physico-chimiques particulières (résistance aux solvants, hydrophobie) sont dues à leur composition (chaînes carbonées apolaires). Cependant, pour certaines applications (mélanges de polymères, composites avec des particules solides), l'inclusion de fonctionnalités polaires modifie les propriétés des polyoléfines de manière avantageuse. La copolymérisation d'oléfines avec des monomères vinyliques polaires (acrylates et méthacrylates, acétate de vinyle) permettrait l'introduction de ces fonctions, mais les différences de réactivité entre ces deux types de monomères rendent ce procédé difficile.

Les complexes de titane sont impliqués dans deux modes de réactivité différents. La polymérisation par coordination-insertion (CIP), très efficace pour la polymérisation des oléfines, est catalysée par des complexes organométalliques Ti(IV)-alkyle cationiques. La polymérisation radicalaire, très efficace pour les monomères vinyliques, est contrôlée par des complexes Ti(III) neutres, qui piègent réversiblement les radicaux sous la forme d'un complexe organométallique Ti(IV)-polymère, par un processus appelé polymérisation radicalaire contrôlée par les organométalliques (OMRP). Nous cherchons donc un complexe permettant une polymérisation vivante dans ces deux modes. Ensuite, un stimulus chimique permettrait de changer la charge du centre titane pour passer d'un mode de polymérisation à l'autre.

Notre travail a montré que le complexe chlorure de benzyltitanocène, dont la structure a été confirmée par spectroscopie DRX, peut produire des radicaux par activation thermique. Nous avons mesuré l'énergie d'activation de cette réaction grâce à un suivi cinétique par spectroscopie RPE.

Nous avons montré que les radicaux produits par cette réaction peuvent amorcer la polymérisation OMRP du styrène. Trois autres modes d'amorçage (réduction d'époxydes ou aldéhydes, amorçage thermique avec un composé diazo, et abstraction d'iode du diiodométhane) ont également permis la polymérisation du styrène contrôlée par le chlorure de titanocène. Nos travaux ont également montré que le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de butyle peuvent être polymérisés par un système basé sur le complexe chlorure de titanocène. Cependant, les expériences de cinétique indiquent que le mécanisme n'est pas OMRP, mais plus probablement une polymérisation par transfert de chaîne catalysé, non vivante.

Nous avons ensuite modélisé une série de complexes Ti(IV)-alkyle possédant une variété de ligands et de substituants alkyles par DFT. Cette modélisation a permis le calcul théorique de l'enthalpie de rupture homolytique des liaisons Ti–C. Sur la base des enthalpies calculées, nous avons rationalisé les résultats de polymérisation, et sélectionné les structures de complexes les plus prometteuses pour le contrôle OMRP. Nous avons synthétisé plusieurs de ces complexes, dont un nouveau complexe dichlorure

d'orthophénylène-bis-énolatoimino-titane(IV), qui a été caractérisé par spectroscopies RMN et DRX. Certains de ces complexes ont été testés en polymérisation OMRP.

Mots clés : DFT, monomères vinyliques polaires, oléfines, organométalliques, polymérisation, RPE.

Abstract

Polyolefins are the most widely used type of plastic material today. Their particular physico-chemical properties (solvent resistance, hydrophobicity) emerge from their composition (apolar carbon chains). However, for certain applications (polymer blends, composites with solid particles), the inclusion of polar functionalities would modify the properties of polyolefins in an advantageous way. Copolymerization of olefins with polar vinyl monomers (acrylates and methacrylates, vinyl acetate) would enable functionalization, but the differences in reactivity between these two types of monomers make this process difficult.

Titanium complexes are involved in two different modes of reactivity. Coordination-insertion polymerization (CIP), highly effective for olefin polymerization, is catalyzed by cationic Ti(IV)-alkyl organometallic complexes. Radical polymerization, highly effective for vinyl monomers, is controlled by neutral Ti(III) complexes, which reversibly trap radicals into an organometallic Ti(IV)-polymer complex, a process known as organometallic-mediated radical polymerization (OMRP). Thus, we are looking for a complex that enables living polymerization in both modes. Then, a chemical stimulus would enable the metal charge state to be changed, thus switching from one mode to the other.

Our work has shown that the benzyltitanocene chloride complex, whose structure was confirmed by XRD spectroscopy, can produce radicals by thermal activation. We measured the activation energy of this reaction by kinetic monitoring using EPR spectroscopy.

We have shown that the radicals produced by this reaction can initiate OMRP polymerization of styrene. Three other modes of initiation (reduction of epoxides or aldehydes, thermal initiation with a diazo compound, and iodine abstraction from diiodomethane) also enabled titanocene-chloride-controlled styrene polymerization. Our work has also shown that methyl methacrylate and butyl acrylate can be polymerized by a system based on the titanocene chloride complex. However, kinetic experiments indicate that the mechanism is not OMRP, but more likely a non-living, catalytic chain-transfer polymerization.

We then modeled a series of Ti(IV)-alkyl complexes with a variety of ligands and alkyl substituents by DFT. This modeling enabled the theoretical calculation of the homolytic cleavage enthalpy of Ti-C bonds. Based on the calculated enthalpies, we rationalized the polymerization results, and selected the most promising complexes for the OMRP process.

We have synthesized several of these complexes, including a new orthophenylene-bis-enolatoimino-titanium(IV) dichloride complex, which has been characterized by NMR and XRD spectroscopies. Some of these complexes have been tested in OMRP polymerization.

Keywords: DFT, EPR, olefins, organometallics, polymerization, vinyl polar monomers.

Remerciements

Le travail que je présente dans ce manuscrit représente la vie professionnelle que j'ai vécue pendant ces trois dernières années, les concepts scientifiques qui m'ont occupé l'esprit pendant tout ce temps. Ce travail, ces connaissances et réflexions, et l'énergie déployée au cours de ces recherches, n'existeraient pas sans les nombreuses personnes qui ont soutenu ce projet.

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : le Dr Fanny Bonnet, le Dr Antoine Debuigne et le Dr Christophe Fliedel. Vous êtes tous les trois des membres importants du domaine scientifique dans lequel s'inscrivent mes travaux, et ce manuscrit s'appuie donc en partie sur les vos propres conférences et publications. Je vous remercie pour l'attention que vous avez prêtée à mon travail.

Je veux ensuite remercier mes directeurs de thèse, pour leur accueil au sein de leur équipe, leur soutien tout au long de ce projet, et tous les bons moments que nous avons pu passer ensemble. Un grand merci au Dr Didier Gigmes, tout d'abord en tant qu'encadrant expert de la polymérisation, toujours disponible et de bon conseil, mais aussi en tant que directeur de l'ICR et du CROPS, car tu fais beaucoup pour donner vie à ce labo. L'ambiance quotidienne au CROPS a été très bénéfique pour mon début de thèse, et je t'en remercie. Je me dois également de remercier le Dr Anthony Kermagoret, pour son soutien constant dans la partie expérimentale de ce travail, pour ses conseils et son aide précieuse dans la préparation de présentations, et dans l'écriture de ce manuscrit. Anthony, ce projet te doit beaucoup, par tes connaissances, le travail que tu y as consacré, et par ta vision de la recherche. Je suis particulièrement heureux d'avoir pu passer trois ans aux côtés d'un directeur aussi travailleur, aussi sympathique, aussi encourageant, et aussi sincère dans son intérêt pour la chimie.

Le projet Radicoord, dans lequel s'inscrit mon travail, m'a mis en contact avec de nombreux partenaires, que je souhaite également remercier. Le Dr Vincent Monteil et le Dr Adamu-Aminu Idris ont travaillé en parallèle sur les polymérisations CIP. Merci à vous deux pour les discussions scientifiques très intéressantes, et merci pour votre bonne humeur lors de notre visite à Lyon ! Bon courage pour la suite du projet Radicoord.

Le Pr Didier Siri a également apporté une contribution essentielle à ce projet, grâce à son aide sur le volet DFT de mon travail. Merci à toi pour nos discussions au sujet des calculs, et pour avoir accepté de relire la partie correspondante de ce manuscrit.

Le soutien de Marion Rollet a aussi été fondamental pour ce projet : merci beaucoup pour les innombrables analyses SEC, qui ont permis d'établir les cinétiques de polymérisation décrites dans ce manuscrit. Merci également pour ta bonne humeur et tout ce que tu fais pour la vie du labo !

Le travail présenté ici aurait été tout simplement impossible sans la contribution des trois stagiaires qui se sont succédé pour m'assister sur les tests de polymérisation et les synthèses de complexes : merci à Mame-Mareme Kamara, Clara Roppenneck et Mathilde

Vellutini, pour votre travail et votre bonne humeur. Vous avez toutes les trois d'excellentes qualités d'expérimentatrices, et je vous souhaite de faire de belles carrières de chimistes.

Je me dois à présent de remercier tous les collègues de labo, qui ont influencé ce travail de nombreuses façons, que ce soit par des conseils, des moments de rire ou de détente, des repas communs… Ayant changé de labo en cours de thèse, ce n'est pas une mais bien deux équipes que je me dois de remercier !

Tout d'abord, merci à l'équipe CROPS pour son accueil au début de ma thèse. Merci en particulier à Magali, pour ton super cours d'introduction à la DFT, et pour les jours passés à travailler un peu à l'étroit devant la paillasse du labo 4 ! Merci à Maxime, Jessica, Baptiste, Claire, Nam et Hien pour votre accueil. Merci à tous ceux qui sont arrivés après, Bastien, Hugo, Clément, pour ce que vous avez apporté à l'ambiance du labo. Enfin, je remercie les permanents du labo pour leurs conseils pendant les group meetings. Un grand merci tout particulièrement au Dr Jean-Louis Clément, non seulement pour les heures consacrées à m'aider avec les manips RPE, mais aussi pour sa contribution à la vie et à l'ambiance du labo, et pour les chouettes apéros ! CROPS 4 EVER !

Et maintenant, la seconde équipe qui m'a accueilli dès ma deuxième année de thèse ! L'équipe du Dr Olivier Siri a été le lieu idéal pour poursuivre mon travail. Un grand merci, Olivier, pour la façon dont tu diriges cette équipe, et pour tes conseils avisés. Merci également aux permanents, notamment le Dr Gabriel Canard et le Dr Elena Zaborova, pour votre aide lors de notre installation, et votre soutien pendant ce projet. Et bien sûr, merci à tous les doctorants et post-docs dont j'ai partagé l'espace de paillasse et de bureau : Ben, Marcos, Tatiana, Valentin, Vlad, merci de votre accueil dans l'équipe, merci pour tous les échanges sur la chimie, la vie et le reste ! Merci à Elsa, Marta, Narzaya et Karolina, c'est un plaisir d'avoir partagé un labo avec vous ! Merci aussi à Amine et Lydia pour leur aide avec la boîte à gants.

Merci au personnel de l'IUT d'Aix-Marseille, et en particulier à Carine Franklin et Julien Massin, pour votre aide dans l'enseignement des TP. Cette expérience d'enseignement a été une partie importante, et enrichissante, de ma vie de doctorant.

Je me dois maintenant de remercier ceux grâce à qui ma carrière s'est orientée vers la chimie, puis vers l'idée d'un doctorat. En particulier, parmi les professeurs qui m'ont marqué, Mme Bromont, qui a su m'orienter dès la fin du lycée : merci à vous d'avoir vu ce dont je serais capable. Un merci chaleureux à Nadège Pantoustier et Patrick Perrin, pour votre patience et votre soutien pendant mon stage de fin d'études. C'est en grande partie grâce à vous que j'ai souhaité continuer à m'intéresser à la chimie des polymères, et que j'ai pu commencer cette thèse.

Merci à tous les copains de Marseille et de Paris, qui m'ont aidé à me détendre, à me ressourcer, à garder mon cerveau (à peu près) intact. Un merci spécial à Linda et à Matthieu, à qui j'ai sans doute beaucoup trop parlé de cette thèse. Un grand merci à Maya, pour ton soutien, pour les moments passés ensemble, et pour toutes les rencontres que j'ai fait grâce à toi. La vie à Marseille n'aurait jamais été la même sans toi.

Merci à papa et maman, forcément ! C'était dur de partir si loin, mais vous avez continué à être là tout du long, à m'aider, à prendre des nouvelles, et à me pousser jusqu'au but.

Merci aux frangins, plein de courage dans la suite de votre propre carrière de chimiste, ça me rend toujours dingue qu'on se soit tous retrouvés là-dedans ! J'attends la suite de vous travaux avec impatience ! Merci à toute la famille, les oncles, papis et mamies. Une grosse pensée pour ceux qui sont partis, et plein d'amour à ceux sont toujours là.

Et enfin, bien sûr, un énorme merci à Mathilde. Ni le temps, ni la distance, ni le travail, ni les péripéties n'ont changé ce que je ressens. Je reviens à la maison, pour longtemps j'espère, pour construire une belle vie. Merci à toi, pour tout, tout simplement. (Je te laisse aussi dire merci de ma part à tes incroyables animaux pour tous les câlins !)

Table des matières

Affidavit iii
Liste de publications et/ou brevets et participation aux conférences iv
Résumé v
Abstract vii
Remerciements viii
Table des matières xi
Liste des abréviations xiv
Introduction générale 1
1. Etat de l'art 5
1.1. Les polyoléfines et leur fonctionnalisation par des groupes polaires 6
1.1.1. Les polyoléfines 6
1.1.2. La fonctionnalisation des polyoléfines 13
1.2. La polymérisation par coordination-insertion des oléfines 15
1.2.1. Bases mécanistiques 15
1.2.2. L'évolution des catalyseurs CIP 17
1.2.3. La CIP vivante des oléfines 28
1.2.4. Le problème des monomères polaires 31
1.2.5. Conclusion 33
1.3. La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques 34
1.3.1. La polymérisation radicalaire libre 34
1.3.2. Le contrôle de la polymérisation radicalaire 36
1.3.3. OMRP : Particularités et applications 42
1.3.4. Réactivité du Ti^{III} et Ti-OMRP 50
1.3.5. Conclusion 56
1.4. La copolymérisation oléfine-VPM : techniques actuelles 58
1.4.1. Copolymères : éléments de définitions 58
1.4.2. Techniques de polymérisation 59
1.4.3. Conclusion 68
1.5. Objectifs du projet 69
Références 71
2. Synthèse, caractérisation et réactivité du complexe $Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$ 87
2.1. Introduction 88
2.2. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X 89
2.2.1. Synthèse 89
2.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X 90
2.3. Détermination de l'énergie de rupture homolytique Ti-alkyle 92

2.3.1. Principe théorique 92
2.3.2. Mesures cinétiques 94
2.3.3. Résultats et discussion 95
2.4. Conclusion 100
Méthodes expérimentales 101
Références 103
3. Etude approfondie du système OMRP Cp_2TiCl_2-Zn 105
3.1. Introduction 106
3.2. Extension de la polymérisation du styrène à de nouveaux amorceurs 107
3.2.1. Réplication et optimisation du système d'Asandei 107
3.2.2. Utilisation de l'amorceur conventionnel AIBN 109
3.2.3. Optimisation de l'amorçage avec CH_2I_2 110
3.2.4. Nouveau système basé sur les organomagnésiens 117
3.3. Extension du système à la polymérisation de nouveaux monomères 120
3.3.1. Polymérisation du MMA 121
3.3.2. Polymérisation du nBA 128
3.3.3. Polymérisation du VAc 130
3.4. Conclusion 131
Méthodes expérimentales 133
Références 135
4. Modélisation par DFT de la rupture homolytique des liaisons Ti-alkyle 137
4.1. Introduction 138
4.1.1. OMRP et enthalpie de dissociation homolytique 138
4.1.2. DFT pour l'étude de la Ti-OMRP 139
4.2. Modélisation de systèmes connus : les complexes $Cp_2Ti(Cl)R$ 141
4.2.1. Optimisation géométrique 141
4.2.2. Calcul des BDE 142
4.3. Utilisation de la DFT pour prévoir les propriétés de nouveaux complexes 145
4.3.1. Choix des structures à modéliser 145
4.3.2. Optimisation géométrique 147
4.3.3. Calcul des BDE 148
4.4. Conclusion 152
Méthodes de calcul 153
Références 154
5. Extension du système OMRP à de nouveaux complexes de titane 157
5.1. Introduction 158
5.2. Synthèse des complexes 160
5.2.1. Complexes semi-métallocènes 160
5.2.2. Complexes non-métallocènes de type Mecking 162
5.2.3. Complexes à ligands tétradentés N_2O_2 165
5.2.4. Complexes à ligand tridenté N_2O 172

5.3. Polymérisation OMRP du styrène 173
5.3.1. Complexe semi-métallocène 173
5.3.2. Complexe de Mecking 174
5.4. Conclusion et perspectives 177
Méthodes expérimentales 178
Références 193
Conclusion générale **197**
Références 201
Annexes **203**
A. Ligands et complexes 204
a. Ligands 204
b. Complexes 222
B. Cinétiques de polymérisation 231
C. Calculs DFT 301
a. Radicaux 301
b. Complexes Ti^{III} 301
c. Complexes Ti^{IV} 302
Références 304

Liste des abréviations

Abréviation	Formulation explicite
acac	Acétylacétonate
ADMET	Métathèse des diènes acycliques (Acyclic Diene METathesis)
AIBN	Azobis(isobutyronitrile)
APTS	Acide Para-Toluène Sulfonique
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)
BiRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le bismuth (Bismuth mediated Radical Polymerization)
CCT	Transfert de chaîne catalytique (Catalytic Chain Transfer)
CHD	1,4-cyclohexadiène
CIP	Polymérisation par coordination-insertion (Coordination-Insertion Polymerization)
CMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le cobalt (Cobalt Mediated Radical Polymerization)
Cp	Cyclopentadienyl
CRT	Terminaison radicalaire catalysée (Catalyzed Radical Termination)
CTA	Agent de tranfert de chaine (Chain Transfer Agent)
CuAAC	Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (Copper(I)-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition)
DCM	Dichlorométhane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
DT	Transfert dégénératif (Degenerative Transfer)
FI	Catalyseur phénoxy-imine
FRP	Polymérisation par radicaux libres (Free Radical Polymerization)
GTP	Polymérisation par transfert de groupe (Group Transfer Polymerization)
HDPE	Polyéthylène haute densité (High Density Polyethylene)
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
iPP	Polypropylène isotactique
ITP	Polymérisation par transfert d'iode (Iodine Transfer Polymerization)
LDPE	Polyéthylène basse densité (Low Density Polyethylene)
LLDPE	Polyéthylène basse densité linéaire (Linear Low Density Polyethylene)
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MA	Acide méthacrylique (Methacrylic Acid)
MAO	Méthylaluminoxane
MILRad	Polymérisation par insertion métal-organique/radical photo-amorcé (Metal–organic Insertion/Light-initiated Radical)
MMA	Méthacrylate de méthyle (Methyl MethAcrylate)

MMAO	MAO Modifié (par substitutions partielle des groupes méthyle par des groupes *iso*-butyle)
nBA	Acrylate de n-butyle (n-Butyl Acrylate)
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization)
OMRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par une espèce organométallique (Organometallic Mediated Radical Polymerization)
PE	Polyéthylène
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène) (Poly(Ethylene Terephtalate))
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle) (Poly(Methyl Methacrylate))
P_n	Chaine polymère de taille n
PnBA	Poly(acrylate de n-butyle) (Poly(n-Butyl Acrylate))
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PUR	Polyuréthanes
PVAc	Poly(acétate de vinyle) (Poly(Vinyl Acetate))
PVC	Poly(chlorure de vinyle) (Poly(Vinyl Chloride))
RAFT	Transfert de chaine par addition-fragmentation réversible (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer)
RDRP	Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (Reversible Deactivation Radical Polymerization)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROMP	Polymérisation par métathèse avec ouverture de cycle (Ring-Opening Metathesis Polymerization)
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle (Ring-Opening Polymerization)
RP	Polymérisation radicalaire (Radical Polymerization)
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
rROP	Polymérisation par ouverture de cycle radicalaire (radical Ring-Opening Polymerization)
RT	Terminaison réversible (Reversible Termination)
S	Styrène
SbRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par l'antimoine (Stibine mediated Radical Polymerization)
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)
sPP	Polypropylène syndiotactique
t.a.	Température ambiante
TeRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par le tellure (Tellurium mediated Radical Polymerization)
THF	Tétrahydrofurane
UHMWPE	Polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene)
V-70	2,2'-azo-bis(4 méthoxy-2,4-diméthyle-valéronitrile)
VAc	Acétate de vinyl (Vinyl Acetate)

Introduction générale

Parmi les polymères, les polyoléfines, synthétisés à partir de monomères oléfines tels que l'éthylène ou le propylène, sont les plus utilisés aujourd'hui : elles représentent près de la moitié de la consommation de plastiques mondiale. Pour le polyéthylène (PE), cela représente plus de 100 millions de tonnes produites chaque année. Les recherches consacrées à la synthèse de ces polymères sont nombreuses, depuis les travaux fondateurs des années 1930 sur le PE à basse densité, jusqu'aux publications actuelles sur les catalyseurs ultra-performants permettant d'obtenir des activités sans précédent dans la synthèse de PE à haute densité. Grâce à ces recherches, nous disposons aujourd'hui de polyoléfines pour toutes sortes d'application, de simples sacs plastiques jusqu'aux polymères de spécialité destiné à la fabrication de prothèses.

De par leur structure, composée de chaînes carbonées apolaires, les polyoléfines possèdent des propriétés très recherchées : ils sont hydrophobes, insolubles dans la plupart des solvants, et très peu réactifs. Cependant, pour certaines applications, ces propriétés peuvent devenir un désavantage : il est difficile de mélanger les polyoléfines avec d'autres polymères, porteurs de groupes polaires, car la différence de polarité entraîne des séparations de phases ; certaines charges solides, qui permettent de renforcer les polymères, peuvent également être incompatibles avec les polymères apolaires. Le manque de fonctionnalités sur les chaînes polyoléfines demande donc le développement de solutions techniques.

Malheureusement, si les méthodes disponibles à l'heure actuelle (fonctionnalisation du polymère à la suite de la polymérisation, ou copolymérisation directe avec des monomères vinyliques polaires) peuvent permettre un certain degré de fonctionnalisation, elles ont de nombreux désavantages. L'ajout d'une étape de fonctionnalisation peut rendre le matériau produit coûteux. Les réactifs utilisés pour insérer des fonctions polaires peuvent aussi dégrader les propriétés du matériau. Enfin, les techniques de copolymérisation sont pour le moment très inefficaces, comparées aux homopolymérisations.

Ainsi, une partie de la littérature scientifique récente est consacrée à rechercher de nouveaux systèmes de polymérisation, qui permettraient une copolymérisation efficace. En particulier, une idée récurrente est d'utiliser, simultanément ou séquentiellement, plusieurs méthodes de polymérisation, chacune étant efficace pour un type de monomère particulier.

Le projet ANR Radicoord s'inscrit dans cet axe de recherche. Il se base sur une observation simple : en polymérisation, les complexes de titane sont impliqués dans deux modes de réactivité différents. La polymérisation par coordination-insertion (CIP), très efficace pour la polymérisation des oléfines, est catalysée par des complexes organométalliques Ti(IV)-alkyle cationiques. La polymérisation radicalaire, très efficace pour les monomères vinyliques polaires, est contrôlée par des complexes Ti(III) neutres,

qui piègent réversiblement les radicaux sous la forme d'un complexe organométallique Ti(IV)-polymère, par un processus appelé polymérisation radicalaire contrôlée par les organométalliques (OMRP). Ces réactivités complémentaires nous conduisent à imaginer un système dans lequel une chaîne de polymère serait en interaction avec un même complexe de titane, dont l'état pourrait être changé pour permettre l'incorporation efficace de monomères de types différents (oléfines ou monomères vinyliques polaires).

Ce manuscrit décrit nos efforts pour mettre en place les bases d'un tel système de polymérisation. Il est organisé en cinq chapitres, suivis d'une conclusion générale résumant les résultats obtenus et proposant des perspectives pour la suite du projet Radicoord. Chaque chapitre contient une discussion scientifique et, le cas échéant, une partie expérimentale détaillant les méthodes de synthèse ou de calcul utilisées.

Le **premier chapitre** de ce manuscrit présente l'état de l'art du domaine de la copolymérisation des oléfines, et plus largement des différents concepts de polymérisation qui ont été mis en jeu dans le cadre de notre projet. La première partie introduit la famille des polyoléfines par des références historiques, décrit l'importance de ces polymères dans les applications actuelles, et explique la nécessité de leur fonctionnalisation par copolymérisation avec des monomères polaires. La seconde partie est une exploration détaillée de l'évolution des méthodes de polymérisation coordinative de ces monomères, des difficultés rencontrées avec ce mode de polymérisation, notamment pour la production de polyoléfines à fonctions polaires, et des solutions à ces problèmes étudiées dans la littérature récente. La troisième partie décrit la polymérisation radicalaire contrôlée (en particulier par des espèces organométalliques), une technique efficace pour la polymérisation de monomères vinyliques polaires, et les recherches récentes montrant une certaine compatibilité de cette méthode avec les monomères oléfiniques apolaires. Enfin, la quatrième partie est une étude bibliographique détaillée des publications récentes dont l'objectif est la copolymérisation d'oléfines et de monomères vinyliques polaires. Les différentes voies de synthèses, catalyseurs, et principes de conception proposés pendant les deux dernières décennies sont évalués et comparés selon leur simplicité d'application, leur efficacité, et les types de copolymères qu'ils permettent de produire. Sur la base de cette évaluation, le chapitre se conclue par la description du raisonnement qui nous a conduit à notre propre projet de méthode de copolymérisation.

Le **second chapitre** est consacré à un complexe organométallique de titane, que nous avons synthétisé et caractérisé. A partir de ce complexe, nous déterminons expérimentalement l'énergie de l'activation de la liaison titane-carbone grâce à des mesures de cinétique assistées par la spectroscopie de résonnance paramagnétique de l'électron. Ce travail représente le premier exemple connu d'application de cette méthode à un complexe organométallique de titane.

Le **troisième chapitre** décrit les résultats de nos études, principalement cinétiques, de la polymérisation radicalaire contrôlée par le complexe **Cp_2TiCl**. A partir des systèmes décrits dans la littérature, nous avons étendu les possibilités d'amorçage et testé de nouveaux monomères vinyliques. Notamment, nous montrons que la polymérisation peut être amorcée par un complexe titane-alkyle préparé *in situ* et activé thermiquement.

L'extension du système à des monomères vinyliques autres que le styrène fait apparaître un comportement inattendu, qui est discuté en détail sur la base d'expériences de cinétique et de la caractérisation des polymères obtenus.

Le **quatrième chapitre** se concentre sur l'utilisation de la modélisation moléculaire pour explorer la possibilité de nouveaux complexes de titane pouvant contrôler la polymérisation. A partir d'une méthode de calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité, l'optimisation géométrique et le calcul de propriétés thermodynamiques des complexes et radicaux impliqués nous a permis d'évaluer le potentiel de différents complexes de titane en tant qu'agents de contrôle de polymérisation. Cette évaluation a permis de diriger nos efforts de synthèse de complexes de titane.

Enfin, dans le **cinquième chapitre**, nous décrivons les complexes de titane, connus ou innovants, produits au cours de cette thèse dans le but de les tester pour la polymérisation radicalaire contrôlée, la polymérisation coordinative, et enfin la copolymérisation d'oléfines et de monomères vinyliques polaires. Les premiers résultats de polymérisations radicalaires utilisant ces complexes comme agents de contrôle sont discutés.

1. Etat de l'art

Table des matières

1. Etat de l'art 5

1.1. Les polyoléfines et leur fonctionnalisation par des groupes polaires 6

1.1.1. Les polyoléfines 6

1.1.2. La fonctionnalisation des polyoléfines 13

1.2. La polymérisation par coordination-insertion des oléfines 15

1.2.1. Bases mécanistiques 15

1.2.2. L'évolution des catalyseurs CIP 17

1.2.3. La CIP vivante des oléfines 28

1.2.4. Le problème des monomères polaires 31

1.2.5. Conclusion 33

1.3. La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques 34

1.3.1. La polymérisation radicalaire libre 34

1.3.2. Le contrôle de la polymérisation radicalaire 36

1.3.3. OMRP : Particularités et applications 42

1.3.4. Réactivité du Ti^{III} et Ti-OMRP 50

1.3.5. Conclusion 56

1.4. La copolymérisation oléfine-VPM : techniques actuelles 58

1.4.1. Copolymères : éléments de définitions 58

1.4.2. Techniques de polymérisation 59

1.4.3. Conclusion 68

1.5. Objectifs du projet 69

Références 71

1.1. Les polyoléfines et leur fonctionnalisation par des groupes polaires

1.1.1. Les polyoléfines

1.1.1.1. Eléments de définition

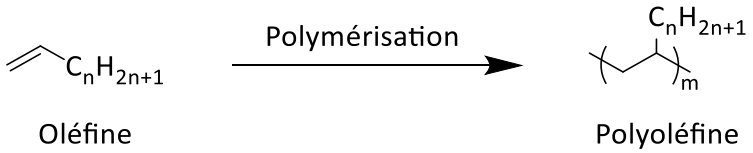


Figure 1.1 : La polymérisation des oléfines implique la création de liaisons simples entre des monomères contenant une liaison C=C.

Le nom de « polyoléfine » est donné à tout polymère dont les unités de répétition sont des oléfines (Figure 1.1). Les oléfines sont les hydrocarbures (composés de C et H) possédant une double liaison C=C. A l'échelle industrielle et commerciale, les oléfines les plus importantes sont les *alpha*-oléfines linéaires, c'est-à-dire les oléfines possédant une unique liaison C=C au bout d'une chaîne de carbone sans cycle ou branche, de formule générale $H_2C{=}CH{-}C_nH_{2n+1}$. Les représentants les plus importants de cette catégorie, les produits de départ indispensables d'une grande partie de l'industrie des matériaux plastiques, sont l'éthylène (n = 0), et le propylène (n = 1), et ce sont ces molécules qui seront au centre de notre travail. D'autres α-oléfines linéaires, telles que le 1-hexene (n = 4) ou 1-octene (n = 6), sont souvent utilisées dans la recherche académique, et présentent un intérêt industriel lorsqu'elles sont copolymérisées avec l'éthylène. Dans ce travail, les polymères issus des α-oléfines linéaires seront désignés simplement par « polyoléfines ».

1.1.1.2. Contexte historique

L'histoire des polyoléfines et de leurs applications industrielles est, au sein des différents domaines de la chimie, relativement récente. En effet, d'après les manuels consacrés à ces polymères, les travaux fondateurs sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène en polyéthylène basse densité (LDPE) remontent à 1933,[1,2] le brevet déposé par Imperial Chemical Industries Ltd en 1937 annonçant officiellement le début de l'application industrielle de ce procédé.[3] Les paragraphes qui suivent ont pour but de placer notre travail dans le contexte historique des innovations majeures de l'industrie des polyoléfines. Cet historique n'a pas pour vocation d'être exhaustif, car l'évolution scientifique et industrielle du domaine de la polymérisation des oléfines a fait l'objet de nombreux traitements détaillés.

Le premier développement majeur de l'industrie du polyéthylène survient au début des années 1950, lorsque plusieurs chercheurs parviennent indépendamment à utiliser

des métaux de transition pour la polymérisation des oléfines : aux catalyseurs hétérogènes de chrome sur silice de Phillips Petroleum,[4] s'ajoutent ceux de Ziegler (Figure 1.2-A), utilisant des sels de titane ($TiCl_3$/$TiCl_4$ sur support $MgCl_2$) activés par des alkyl-aluminiums, pour la synthèse de polyéthylène haute densité (HDPE)[5] ; sur la base du système de Ziegler, Natta démontre la première polymérisation stéréocontrôlée du propylène.[6]

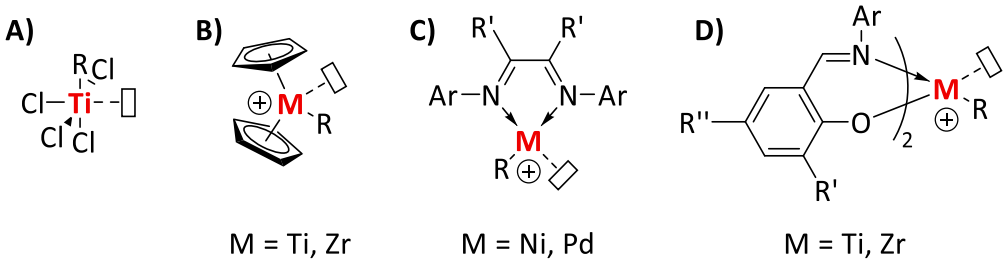


Figure 1.2 : Espèces catalytiques impliquées dans la polymérisation des oléfines. A) Site Ti-alkyle formant le centre actif des catalyseurs hétérogènes Ziegler-Natta. B) Catalyseur métallocène. C) Catalyseur post-métallocène du groupe 10. D) Catalyseur post-métallocène « phénoxy-imine » du groupe 4.

Les dérivés métalliques organo-solubles appelés métallocènes (Figure 1.2-B) sont rapidement proposés comme une alternative aux catalyseurs hétérogènes de Phillips et Ziegler-Natta. Cependant, ces catalyseurs homogènes, une fois combinés avec des alkyl-aluminiums, sont peu actifs comparés aux systèmes utilisés industriellement. Il faudra attendre la fin des années 1970, et la découverte par le groupe de Kaminsky[7] des propriétés d'activation du méthyl-aluminoxane (MAO, obtenu par hydrolyse contrôlée d'alkyl-aluminiums), pour que ces catalyseurs deviennent viables pour des applications commerciales.[2] Ainsi se développe le concept de précatalyseur (complexe métallique) et cocatalyseur (MAO ou autre alkyl-aluminium) dont la réaction est nécessaire pour générer l'espèce catalytique de polymérisation au sein du milieu réactionnel.[8,9] La popularisation de catalyseurs mono-site, dont le centre métallique actif est entouré de ligands organiques, ouvre la porte à la conception de catalyseurs sur-mesure, synthétisés de manière raisonnée dans un but spécifique (copolymérisations, stéréocontrôle, contrôle de la dispersité et de la masse molaire, etc.).

A partir du milieu des années 1990, les travaux du groupe de Brookhart sur des catalyseurs basés sur les métaux de transition tardifs (principalement Pd, Ni) aboutissent à un développement important : ces catalyseurs post-métallocènes (Figure 1.2-C), utilisant des métaux moins oxophiles que ceux du groupe 4, tolèrent la présence de fonctions polaires, et permettent ainsi l'incorporation de comonomères acrylates dans les polyoléfines.[10–14] Les nouveaux ligands utilisés pour ces complexes ouvrent un espace de conception reposant sur des principes différents des catalyseurs métallocènes.

Enfin, au début des années 2000, les travaux du groupe de Fujita[15] forment la base d'un autre groupe de catalyseurs post-métallocènes (Figure 1.2-D), contenant des métaux du groupe 4 : les catalyseurs FI (pour « phénoxy-imine », le type de ligand utilisé). Cette famille de catalyseurs présente une grande versatilité : ils sont obtenus à partir de blocs

de constructions très simples (principalement aldéhydes et amines), ce qui permet de régler précisément leurs propriétés électroniques et stériques.[16,17] Point remarquable, certains catalyseurs FI contenant des atomes de fluor permettent la polymérisation « vivante » de l'éthylène et du propylène, avec une activité élevée (*cf* section 1.2.3). Dans ces systèmes, la terminaison par β-élimination est inhibée, et il se forme donc une unique chaîne de polymère par centre catalytique. Les impacts principaux de cette réactivité sont une faible dispersité des masses moléculaires des polymères produits, et la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs.

Depuis la fin des années 2000, de nombreuses pistes de recherches ont été suivies pour améliorer l'activité et la versatilité des catalyseurs, notamment en diversifiant les centres métalliques employés,[18,19] mais toujours sur la base des innovations citées précédemment. Parmi les objectifs principaux de ces recherches, on trouve notamment : la production contrôlée de polyéthylène à ultra-haut poids moléculaire (UHMWPE),[20] et l'incorporation de monomères polaires.[21]

1.1.1.3. Enjeux actuels

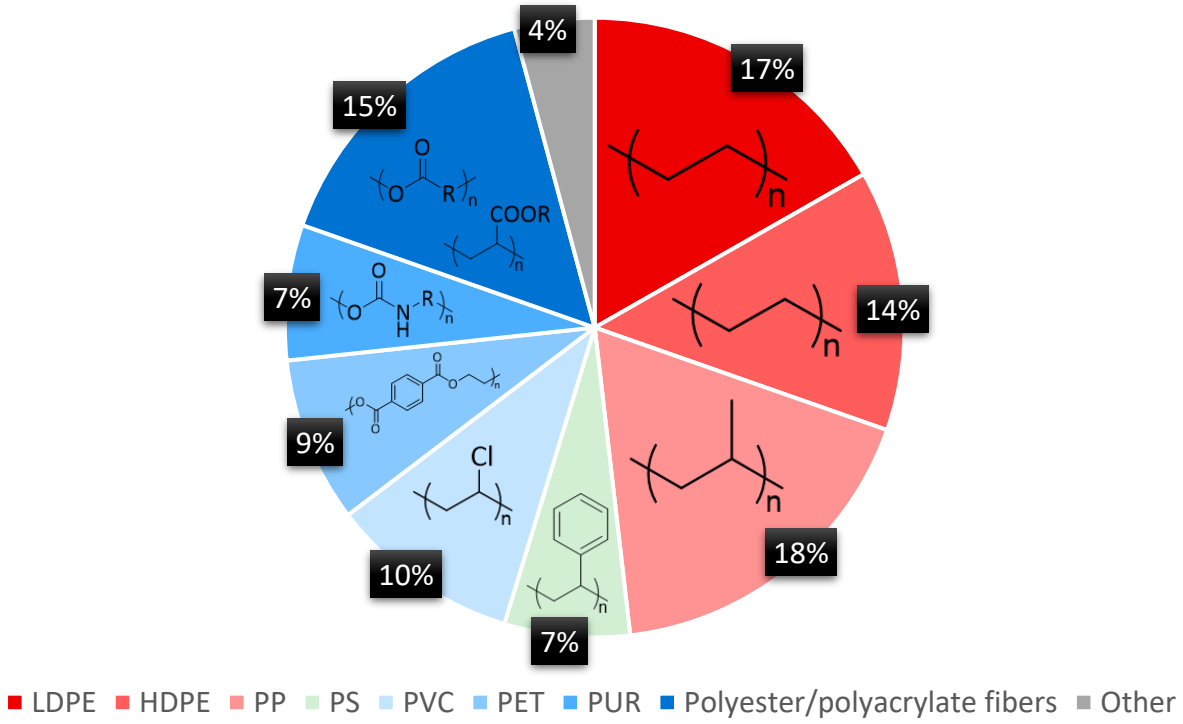


Figure 1.3 : Distribution des différents polymères dans la production mondiale de matériaux plastiques.[22]

Aujourd'hui, l'importance industrielle et commerciale des polyoléfines est évidente : les polyéthylènes (HDPE et LDPE) et le polypropylène (PP) représentent à eux seuls près de la moitié des polymères produits à l'échelle mondiale. Plus de 100 million de tonnes de PE sont produites chaque année (Figure 1.3).[22] Les différents grades de polyéthylène donnent lieu à des applications extrêmement variées : les plus flexibles forment des films ou des sacs plastiques (LDPE), alors que les plus rigides peuvent être utilisés pour des

bidons, bouteilles et tuyaux (HDPE). Pour des applications de spécialité nécessitant une grande résistance, telles que la fabrication de prothèses articulaires ou de fibres pare-balles, le grade UHMWPE est utilisé.

En tant que thermoplastiques, les PE et PP peuvent être recyclés mécaniquement, refondus pour fabriquer de nouveaux objets. Cependant, lorsque ce recyclage n'est pas possible, leur structure, basée sur un squelette entièrement carboné, les rend difficiles à dégrader, que ce soit biologiquement ou chimiquement. Ils sont persistants dans l'environnement, ou peuvent dégager des gaz à fort effet de serre (méthane, éthylène). Une part importante des recherches actuelles est donc consacrée à la dégradation de ces polymères, et à leur remplacement par des polymères analogues mais plus facilement dégradables.[23]

1.1.1.4. Synthèse et relations structure-propriétés des polyoléfines

La méthode utilisée pour synthétiser une polyoléfine a un impact direct sur sa structure (Figure 1.4), et donc sur ses propriétés, qu'il est nécessaire de comprendre pour expliquer la nécessité de notre travail.

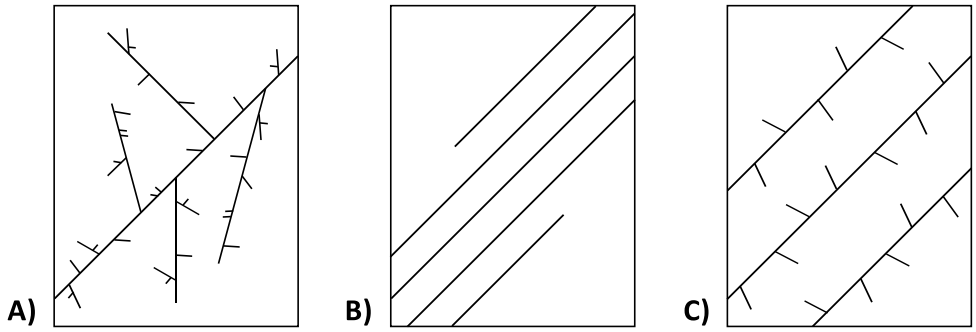


Figure 1.4 : Structure des chaînes des différents types de polyéthylène. A) LDPE, comportant des branches longues et courtes. B) HDPE, dans lequel la linéarité des chaînes permet une cristallinité élevée. C) LLDPE, contenant seulement des branches courtes.

La polymérisation radicalaire de l'éthylène implique la présence en bout de chaîne d'un radical carboné (Figure 1.5). Les différentes réactions de ce radical donnent lieu à plusieurs types de branches sur la chaîne carbonée : des branches courtes (généralement éthyle, butyle et 2-éthylhexyle, car l'intermédiaire est un cycle à 6 membres, plus stable), formées par « backbiting »,[24] et des branches longues (chaînes de polymère divergeant de la chaîne principale), formées par transfert du radical au polymère.[1] La présence de ces branches rend le polymère moins dense (Figure 1.4-A). La structure désordonnée donne lieu à une faible cristallinité, et donc à une faible rigidité et une température de fusion basse. Les branches longues ont peu d'effet sur la cristallinité, mais affectent la viscoélasticité.[25]

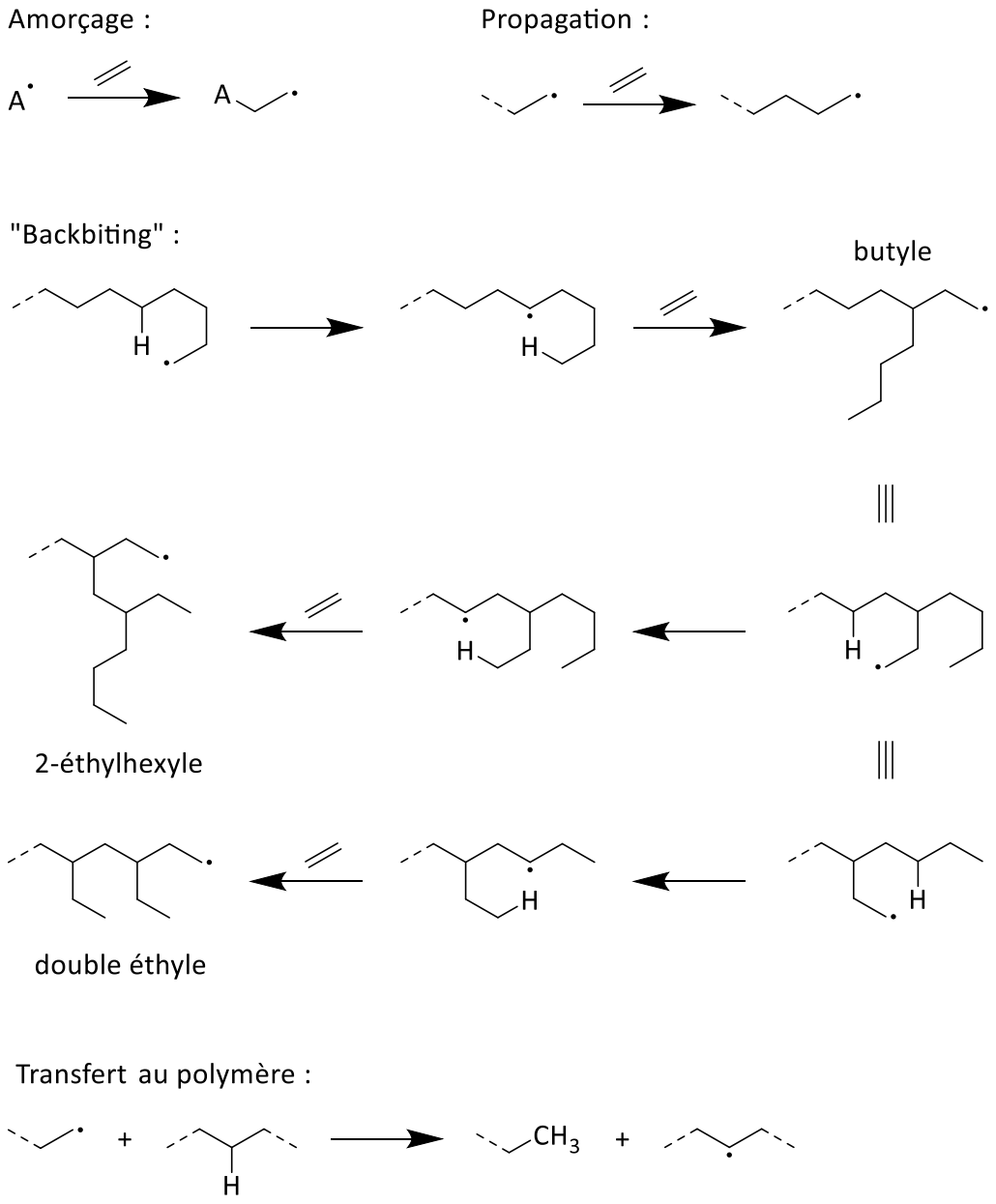


Figure 1.5 : Mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation radicalaire de l'éthylène.

Les mécanismes mis en jeu pour la polymérisation par coordination-insertion (CIP) de l'éthylène seront décrits de manière détaillée dans la partie 1.2. Le point important permettant d'expliquer la structure du polymère produit est le suivant : la réaction de propagation se déroule par 1,2-insertion du monomère dans une liaison M–C (Figure 1.6).[26] Ceci élimine les réactions de transfert présentes dans le cas radicalaire. La terminaison s'effectue par β-élimination, et l'hydrure métallique produit peut amorcer une nouvelle chaîne par 1,2-insertion d'un monomère.[1] Les chaînes produites sont donc linéaires, ce qui augmente la densité du polymère (Figure 1.4-B). Les chaînes linéaires peuvent s'associer de manière très ordonnée, donnant lieu à une cristallinité importante, et donc à un polymère rigide, à température de fusion plus élevée, mais qui ne peut pas être transparent.

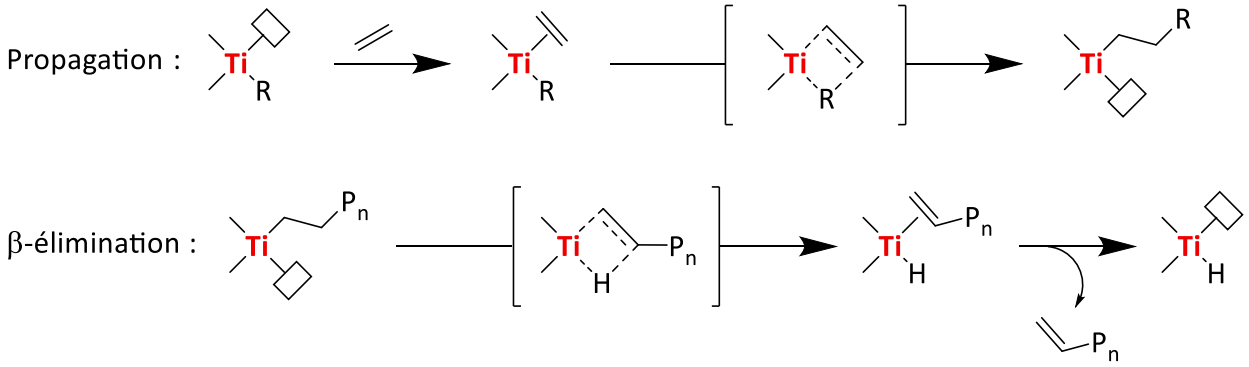
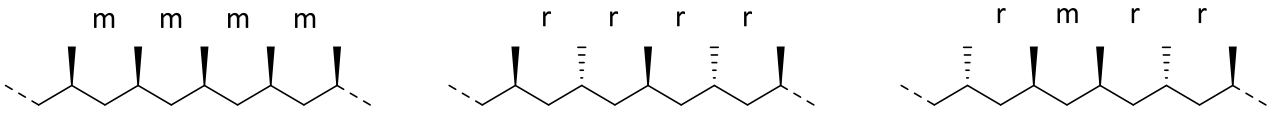


Figure 1.6 : Mécanismes mis en jeu lors de la polymérisation coordinative de l'éthylène.

En combinant des comonomères tels que le 1-hexene à l'éthylène, il est possible d'obtenir un polyéthylène contenant seulement des branches courtes (Figure 1.4-C), à des taux d'incorporation contrôlés, appelé polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE). Ses propriétés mécaniques sont généralement intermédiaires entre celles du LDPE et du HDPE,[2] et le contrôle sur la composition permet de cibler précisément les applications, mais il est plus cristallin que le LDPE, ce qui le rend plus opaque.[1]

Lors de la polymérisation du propylène, il est nécessaire de tenir compte d'un second aspect de la structure du polymère : la présence du substituant méthyle sur un carbone sur deux dans la chaîne principale implique la présence de centres chiraux. La stéréochimie relative (exprimée par les dyades *m*, de stéréochimie identique, et *r*, de stéréochimie opposée) des centres chiraux successifs est appelée « tacticité » (Figure 1.7).



isotactique (configuration relative identique) | syndiotactique (configuration relative alternée) | atactic (configuration relative aléatoire)

Figure 1.7 : Représentation de la tacticité du polypropylène.

La polymérisation radicalaire produit des polymères atactiques, car la configuration du substituant en bout de chaîne peut s'inverser librement. Dans les polymérisations CIP, la symétrie du catalyseur détermine généralement la tacticité (Figure 1.8) : les complexes de symétrie C_2 tels que **1** produisent du polypropylène isotactique (iPP), et les complexes de symétrie C_S tels que **2**, du polypropylène syndiotactique (sPP).[6,27,28] Cependant, la stéréosélectivité de la CIP du propylène est un domaine complexe, et d'autres mécanismes peuvent entrer en jeu (modulation stérique, épimérisation du site catalytique, isomérisation du catalyseur, contrôle par le bout de chaîne, etc.) pour donner lieu à différentes tacticités pour des complexes de même symétrie.[17,29] D'une manière similaire à l'absence de branches, un indice isotactique ou syndiotactique élevé (souvent exprimé en pourcentage de pentades isotactiques [*mmmm*] ou syndiotactiques [*rrrr*]) permet une organisation plus compacte des chaînes, et donc une cristallinité plus importante. Ceci

entraine une rigidité et une température de fusion plus élevées, ainsi qu'une plus faible solubilité.

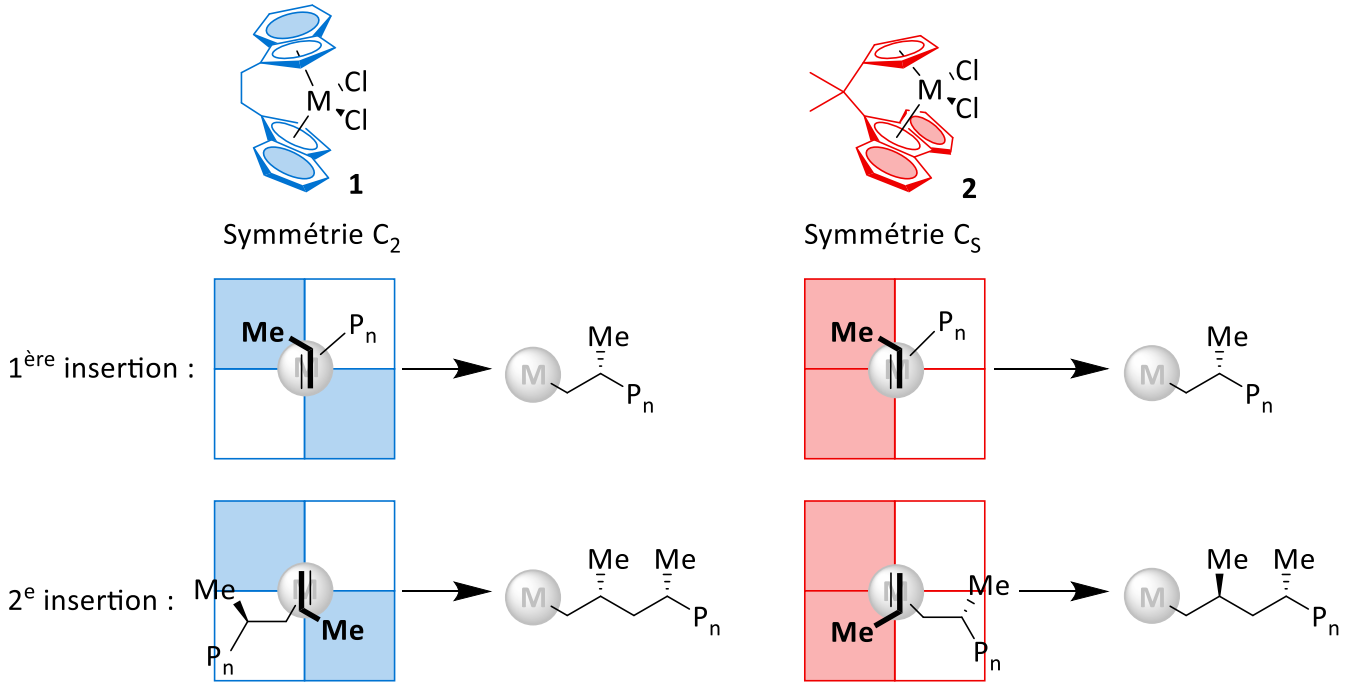


Figure 1.8 : La tacticité du polypropylène est contrôlée par la géométrie du complexe (**1** ou **2**) utilisé. Les groupes encombrants occupent certaines zones de l'espace autour du centre actif, ce qui force l'orientation du substituant de la chaîne en croissance. Le monomère à additionner par 1,2-insertion arrive alors dans la sphère de coordination avec le substituant orienté *trans* par rapport à la chaîne en croissance. Dans le complexe **1**, la stéréochimie du centre métallique est alors identique à chaque étape, ce qui produit un polymère isotactique. Dans le complexe **2**, elle est inversée à chaque étape, ce qui produit un polymère syndiotactique.[28]

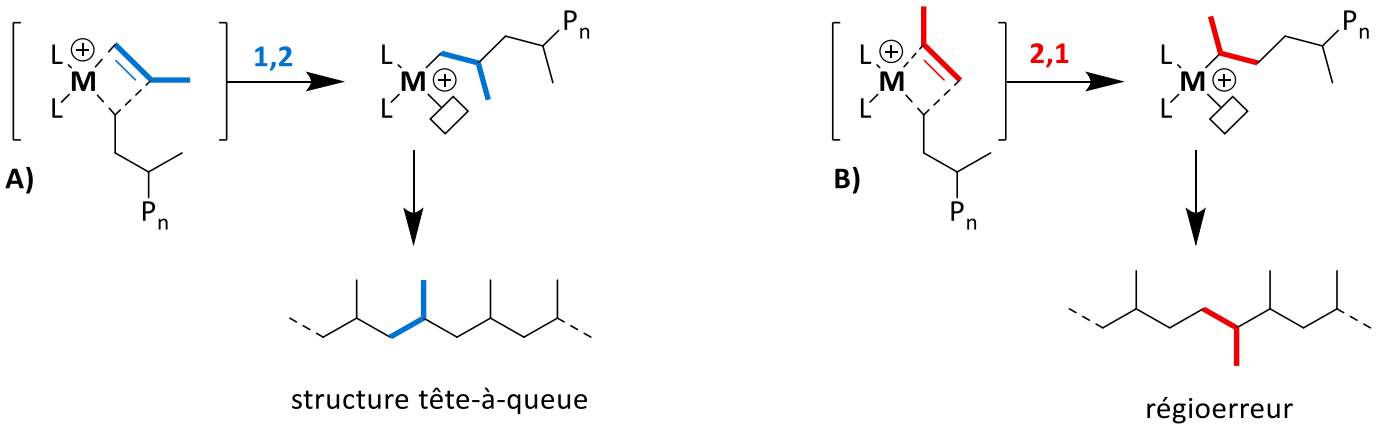


Figure 1.9 : Insertion du propylène dans la liaison M–C. A) 1,2-Insertion. B) 2,1-Insertion qui donne lieu à une régioerreur.

La présence du substituant méthyle implique également que la 1,2-insertion et la 2,1-insertion du propylène ne sont pas équivalentes. La 1,2-insertion est favorisée, mais différents catalyseurs peuvent produire des niveaux variables de « régioerreurs », une

2,1-insertion suivies d'une 1,2-insertion conduisant à une structure « queue-à-queue puis tête-à-tête » qui contraste avec la structure « tête-à-queue » habituelle (Figure 1.9). Le taux de régioerreurs affecte également les propriétés du matériau, diminuant notamment sa température de fusion.[28]

Ainsi, la structure de chaînes des polyoléfines, qui dépend de la méthode de synthèse utilisée, est la clé de nombreuses propriétés des matériaux obtenus. Le contrôle de cette structure est l'un des objectifs fondamentaux des recherches en polymérisation des oléfines.

1.1.2. La fonctionnalisation des polyoléfines

De par leur composition, les polyoléfines sont des polymères apolaires, hydrophobes, insolubles dans la plupart des solvants, et très peu réactifs, à cause de l'absence de fonctions chimiques. Ces propriétés font des polyoléfines des matériaux extrêmement utiles pour la fabrication d'emballages, contenants, etc. Mais ces propriétés deviennent un défaut pour certaines applications nécessitant des additifs. Notamment, il peut être difficile d'utiliser les polyoléfines dans des mélanges avec des polymères plus polaires, la faible miscibilité causant des séparations de phases.[30,31] Certaines charges solides inorganiques telles que les argiles,[32–36] le graphène,[37,38] et les dérivés de fécule,[39–43] qui permettent de renforcer les matériaux, sont également difficiles à disperser dans les polyoléfines, là-encore pour des raisons de polarités incompatibles. Plus généralement, la possibilité d'inclure des groupements fonctionnels, même en faible quantité, permet de modifier toutes les propriétés du matériau (adhésion, hydrophilie, viscosité, température de fusion, élasticité, etc.).[44] La fonctionnalisation des polyoléfines est donc importante pour le développement de nouvelles applications pour ces matériaux, tout en conservant leurs propriétés avantageuses.[45]

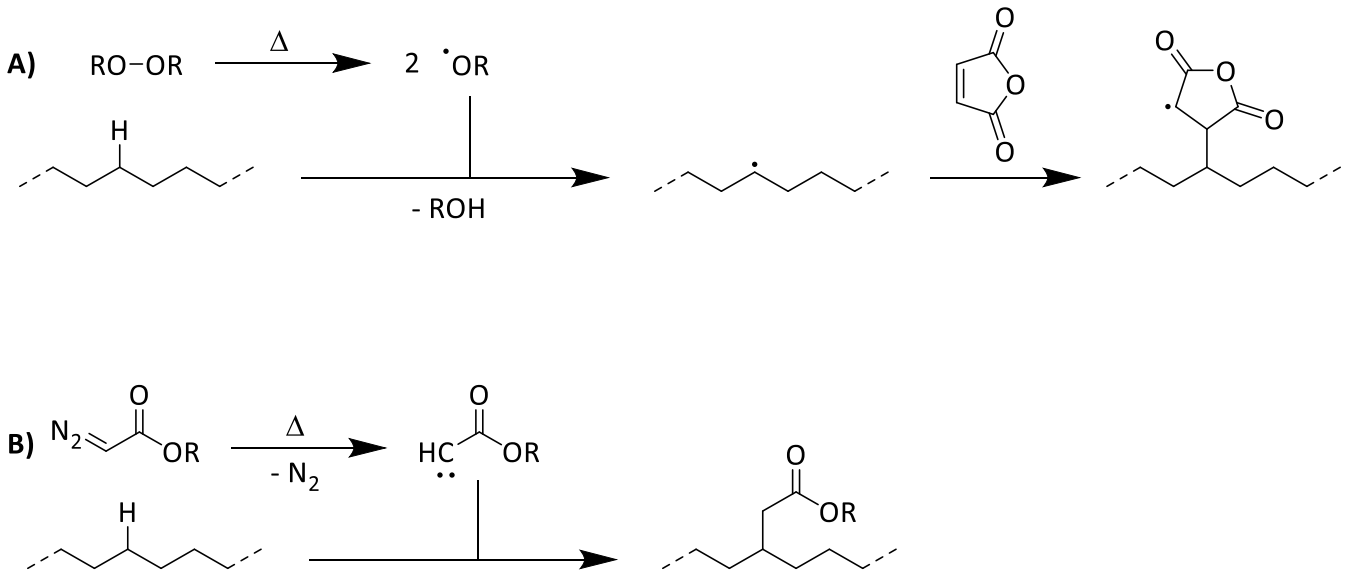


Figure 1.10 : Méthodes de post-fonctionnalisation des polyoléfines. A) Abstraction radicalaire d'un H. B) Insertion dans la liaison C–H.

Pour introduire des fonctions chimiques dans la chaîne -(CH_2–CH_2)$_n$- d'un polyéthylène déjà synthétisé, la seule possibilité est l'activation de la liaison C–H. Malheureusement, comme pour les alcanes à chaînes courtes, cette activation est difficile. Les méthodologies actuelles reposent sur l'abstraction radicalaire d'un proton, ou sur une insertion directe dans la liaison C–H.[46,47]

Dans le premier cas, des amorceurs radicalaires doivent être utilisés pour créer une position activée dans la chaîne carbonée, puis un monomère peut être additionné (Figure 1.10-A). L'anhydride maléique est souvent utilisé car il réalise une mono-addition plutôt qu'une homopropagation, ce qui permet d'insérer une seule fonction réactive par position activée, plutôt qu'une branche greffée.[48]

Dans le second cas, des espèces telles que des carbènes et nitrènes singulets (Figure 1.10-B) ou des complexes métalliques peuvent s'insérer dans la liaison C–H, permettant une fonctionnalisation stœchiométrique ou catalytique.[49]

L'avantage principal des fonctionnalisations post-polymérisation est qu'elles peuvent être appliquées à n'importe quel polymère déjà synthétisé, notamment des polymères commerciaux à bas coûts, ce qui représente un avantage économique. Cependant, ces méthodes n'offrent que peu de contrôle sur le taux de fonctionnalisation et la position de ces fonctions. Elles peuvent également causer la dégradation de la structure, et donc des propriétés, notamment mécaniques, des matériaux.[48] Elles ne conviennent donc pas à des applications de spécialité où un contrôle fin de la structure est nécessaire.

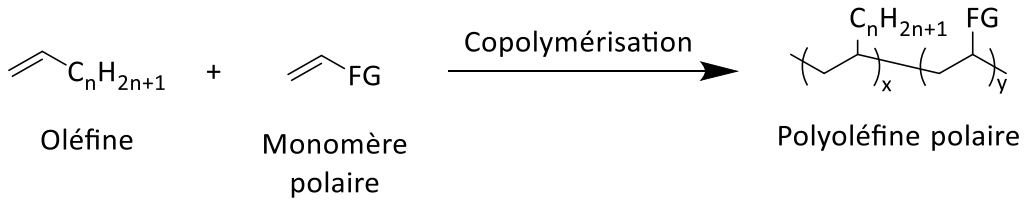


Figure 1.11 : La copolymérisation oléfine-VPM permet la découverte de nouveaux matériaux. FG représente un groupe fonctionnel polaire.

L'autre méthode permettant d'obtenir des polyoléfines fonctionnalisées est l'ajout de comonomères polaires lors de la polymérisation des oléfines (Figure 1.11). Cette méthode a l'avantage d'être versatile : le taux d'incorporation peut être contrôlé, et différentes architectures de polymères sont possibles (statistique, séquencée, à blocs, greffée…) selon le système utilisé. Malheureusement, comme nous allons le voir, les méthodes de polymérisation utilisées pour les oléfines et pour les monomères vinyliques polaires (VPM, les monomères idéaux pour introduire des fonctions polaires dans la chaîne carbonée) reposent sur des réactivités très différentes. Nous allons, dans les deux parties suivantes, expliquer le fonctionnement de la polymérisation par coordination-insertion (partie 1.2) et de la polymérisation radicalaire (partie 1.3), pour comprendre le défi que constitue la copolymérisation oléfine-VPM. Puis, nous détaillerons les méthodes utilisées pour obtenir ces copolymères (partie 1.4) de façon à situer notre projet dans la littérature existante.

1.2. La polymérisation par coordination-insertion des oléfines

1.2.1. Bases mécanistiques

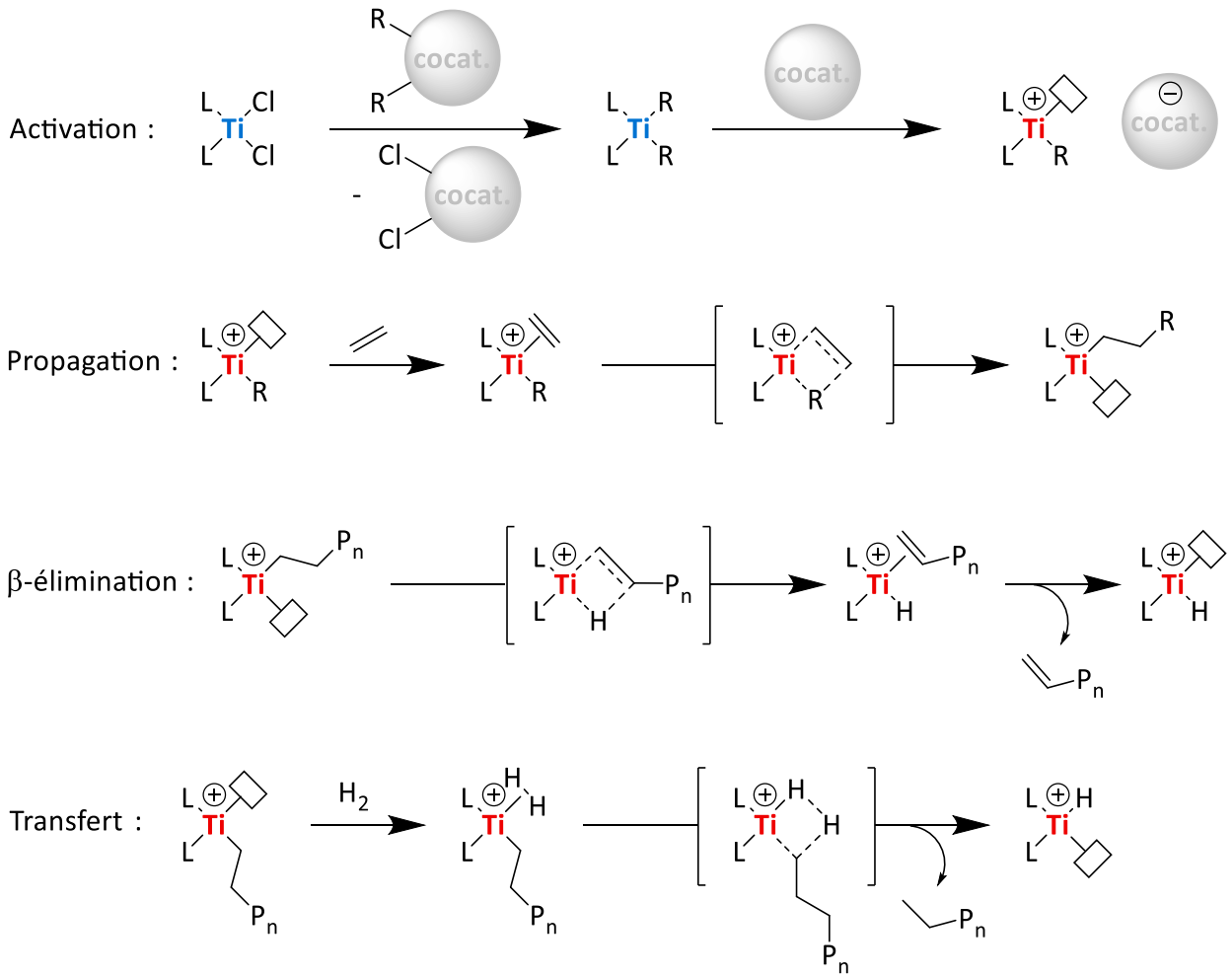


Figure 1.12 : Mécanismes de Cossee pour la CIP des oléfines. Les ligands L sont tels que Ti est au degré d'oxydation IV. Le groupe alkyle R dépend de l'activateur utilisé.

Comme nous l'avons vu, la CIP des oléfines a beaucoup évolué, depuis les premières polymérisations Ziegler-Natta (ZN) jusqu'aux catalyseurs mono-site perfectionnés que l'on trouve dans la littérature récente. Le mécanisme expliquant ces polymérisations est cependant toujours similaire. Le mécanisme établi par Cossee en 1964[26] pour la polymérisation ZN introduit l'idée d'une lacune électronique, située sur un atome métallique neutre, sur le bord du cristallite de catalyseur à la structure octaédrique, permettant la coordination du monomère. Pour les catalyseurs mono-site du groupe 4, la présence de cette lacune électronique nécessite un centre métallique cationique (Figure 1.12). L'activation du pré-catalyseur nécessite donc typiquement une étape d'alkylation, puis une étape d'abstraction d'un groupe alkyle, par un cocatalyseur ou activateur. La

propagation se déroule ensuite par coordination et insertion d'oléfine, il s'agit donc d'une polymérisation en chaîne. La terminaison peut survenir par β-élimination, ou par transfert à différentes espèces, principalement à l'hydrogène s'il est ajouté au milieu réactionnel, ou aux alkyl-aluminiums lorsqu'ils sont utilisés comme activateurs.[50,51]

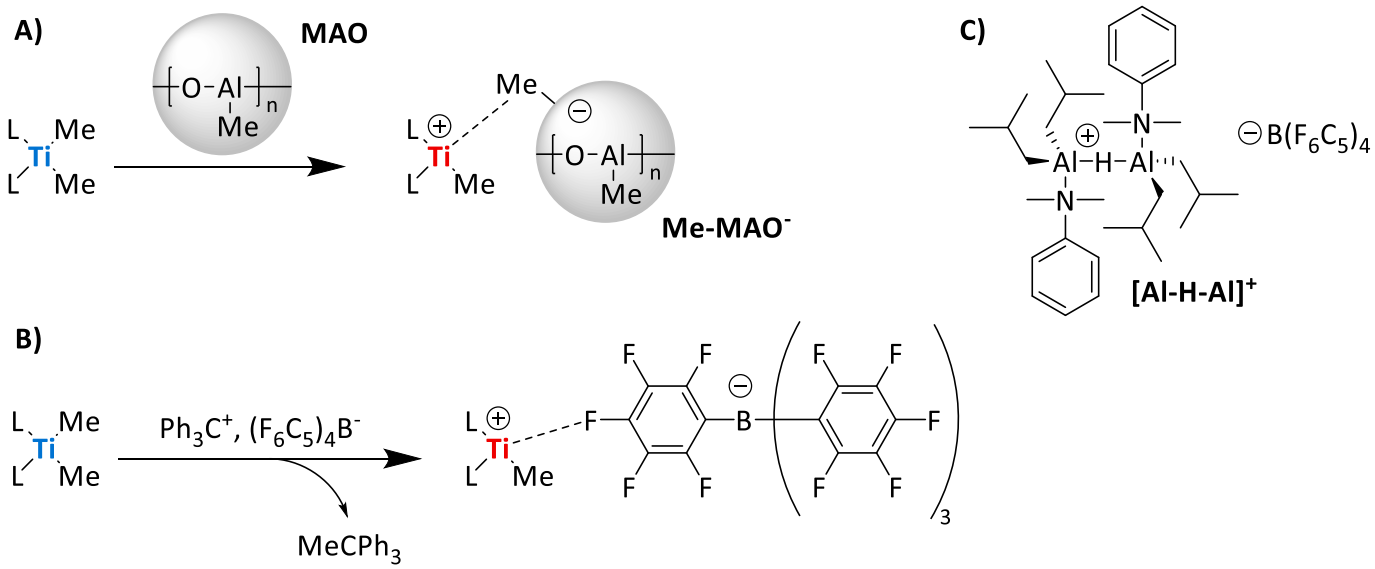


Figure 1.13 : Activation de complexes de Ti-alkyle pour la CIP. A) L'activateur MAO est un composé à la structure mal définie, généralement oligomérique et cyclique, représenté par la formule stœchiométrique $(AlOMe)_n$. B) L'anion $(F_5C_6)_4B^-$ est très peu coordinant, grâce à l'électronégativité des atomes de fluor ainsi que la délocalisation permise par les cycles aromatiques. La charge négative est répartie sur toute la molécule. C) Le cation **[Al-H-Al]⁺** a récemment été utilisé comme alternative au MAO.

L'étape d'activation est loin d'être triviale, et le protocole suivi, ainsi que le type d'activateur utilisé, peuvent grandement affecter le résultat de la polymérisation. Le mécanisme exact d'activation dépend du co-catalyseur, et est souvent mal défini, en particulier pour les activateurs MAO (Figure 1.13-A), dont la structure est complexe. Le développement d'activateurs performants est un sujet de recherche à part entière, sur lequel nous choisirons de ne pas nous étendre ici. Les revues de Chen et Marks[9] et de Pédeutour *et al.*[52] couvrent en détail la littérature existant sur le sujet au début des années 2000. Nous en retiendrons les points suivants : lors de l'activation, un contre-anion dérivé de l'activateur forme, avec le centre catalytique cationique, une paire d'ions (Figure 1.13-A et B) ; cet anion doit être le moins coordinant possible pour laisser la sphère de coordination disponible à l'oléfine ; le contre-anion peut avoir un impact important sur l'activité, la stabilité et la stéréosélectivité du catalyseur.

Depuis 20 ans, le développement de nouveaux activateurs se poursuit, avec plusieurs tendances : pour les procédés industriels à haute productivité, qui se déroulent généralement en milieu réactionnel hétérogène, des supports-activateurs solides, basés ou non sur le MAO, permettent de contrôler la morphologie des particules et peuvent être utilisés directement dans les réacteurs existants[53,54] ; pour les systèmes homogènes, très

utiles pour l'étude en laboratoire des polymérisations, et nécessaires pour atteindre des stéréospécificités élevées, des activateurs plus solubles et hautement actifs sont développés.[55–57] Nous soulignerons notamment un développement important : la découverte, en 2021 par le groupe de Ehm, d'un activateur « complet » (capable, comme le MAO, d'alkyler, d'abstraire un substituant, et de réagir avec l'eau résiduelle du milieu) à la structure moléculaire bien définie, $[(iBu_2(DMA)Al)_2(\mu\text{-}H)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (où DMA est la N,N-diméthylaniline, *cf* Figure 1.13-C).[57,58] Utilisé en quantité relativement faible par rapport au MAO (100 équivalent d'Al contre 5000 ou plus), ce co-catalyseur active des polymérisations de manière efficace et reproductible. Il n'a qu'un seul site actif, qui pourra donc être modifié pour optimiser ses propriétés.

1.2.2. L'évolution des catalyseurs CIP

Comme nous l'avons évoqué dans la section 1.1.1.2, la catalyse CIP des oléfines a connu de nombreux développement. Les catalyseurs étudiés au laboratoire et utilisés pour la production industrielle peuvent reposer sur de nombreux métaux de transition différents, et même certains lanthanides. Ici, nous nous concentrerons sur les métaux du groupe 4, qui sont les plus largement étudiés, et en particulier sur les complexes de titane.

1.2.2.1. Le développement des métallocènes

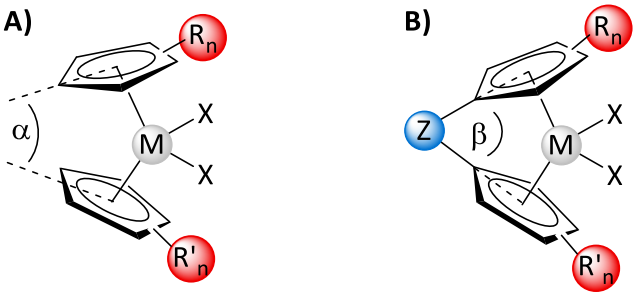
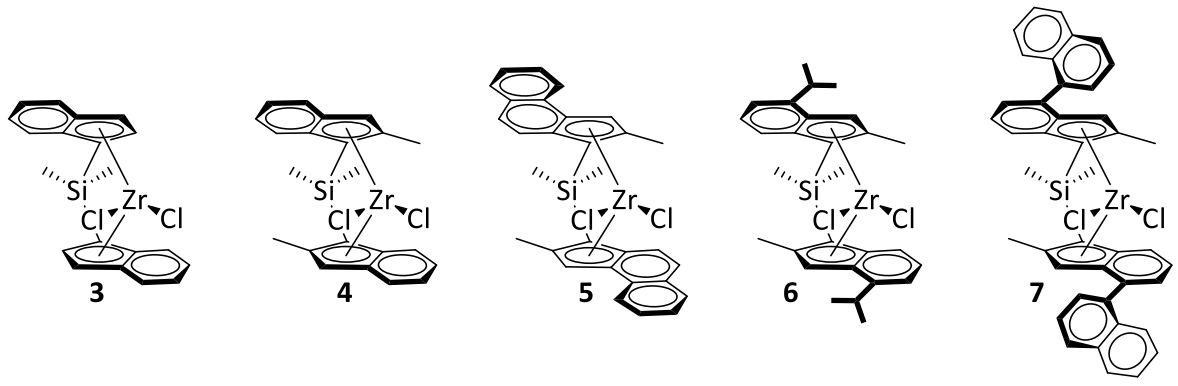


Figure 1.14 : Structure générale des catalyseurs métallocènes. Les substituants R et R' sont généralement des alkyles, ou des cycles aromatiques permettant d'obtenir des systèmes de délocalisation électronique étendus. A) Métallocène simple. B) *Ansa*-métallocène, contenant un pont. Généralement, β > α.

Les métallocènes (Figure 1.14), des complexes utilisant les ligands de type cyclopentadiényle (Cp), sont généralement solubles dans les solvants organiques, permettant d'établir des systèmes Ziegler-Natta homogènes. Ces systèmes, étudiés dès 1957 par Breslow, sont très peu efficaces jusqu'à la découverte du MAO en 1976, mais permettent de comprendre les mécanismes d'activation et d'insertion. Une fois l'activation par le MAO établie, ces catalyseurs connaissent une grande popularité, et de nombreux dérivés de métallocènes sont produits : la substitution des cycles Cp, ou leur

liaison par un pont plus ou moins rigide, agit directement sur la réactivité des catalyseurs. On notera les tendances suivantes : les catalyseurs basés sur Ti sont moins actifs que ceux basés sur Zr ou Hf. Cependant, ils produisent généralement des polymères de M_w plus élevée. Autrement dit, les étapes d'insertion, mais aussi celles de β-élimination et de transfert, sont plus rapides pour les zirconocènes et hafnocènes que pour les titanocènes. Les complexes de Ti sont également plus sensibles à la température, car ils sont désactivés par des réactions de réduction.[59] La présence d'un pont rigide et court tend à accélérer la polymérisation, car l'angle ouvert permettant l'approche d'une oléfine est plus important. A l'inverse, un encombrement stérique plus important réduit l'activité, comme avec le ligand pentaméthylcyclopentadiényle.[51]

Les métallocènes contenant un pont, ou *ansa*-métallocènes, dans lesquels la position relative des ligands est fixe, peuvent avoir une chiralité permanente. Cela permet la catalyse stéréospécifique de la polymérisation du propylène, selon le mécanisme détaillé à la section 1.1.1.4. Les revues de Brintzinger *et al.*[28] et de Coates[60] couvrent en détail le développement de ces catalyseurs et les mécanismes mis en jeu, pour la polymérisation du propylène et de différentes oléfines substituées. Un exemple cité, typique de la conception de ces catalyseurs, est celui d'une famille de complexes dichlorure de bis(indényl)zirconium **3-7** (Figure 1.15), où l'installation de substituants plus encombrants permet d'atteindre des sélectivités et masses molaires comparables aux systèmes hétérogènes commerciaux ([*mmmm*] > 99 % et M_w > 900 kg/mol pour **7**), tout en démultipliant l'activité (875 kg-polymer/(mol-Zr·h) contre 20 pour le procédé commercial).[60,61]



	3	4	5	6	7
Productivité[a] :	190	99	403	245	875
M_w[b] :	36	195	333	213	920
Isotacticité[c] :	82	88	89	89	99,1

Figure 1.15 : Relations structure-propriétés d'une famille de zirconocènes. (Conditions : 70 °C, activation MAO Al:Zr = 15000.) [a] En kg-polymer/(mol-Zr·h). [b] En kg/mol. [c] En % de pentades [*mmmm*].[61]

Dans les complexes sans pont, la rotation des ligands Cp est possible, ce qui provoque l'isomérisation de complexes tels que le (2-phénylindényle)$ZrCl_2$ **8**, avec un isomère chiral C_2, produisant un polymère isotactique, et un isomère achiral produisant un polymère atactique. L'isomérisation dynamique en cours de polymérisation permet d'obtenir un polymère « stéréoblocs » dont le comportement physique est celui d'un élastomère (Figure 1.16-A).[28,62] L'installation d'un pont stimulable non-covalent, qui peut bloquer ou non la rotation des ligands selon la température, a également été proposée comme un intermédiaire entre les complexes sans pont et les *ansa*-métallocènes. Une liaison donneur-accepteur (D/A) entre un acide de Lewis (B, Al) et une base de Lewis (N, P) remplace le pont C ou Si. La force et la longueur de la liaison D/A varient en fonction de la température (Figure 1.16-B), permettant de changer des propriétés telles que la tacticité et le taux d'incorporation de comonomères en cours de polymérisation.[63,64]

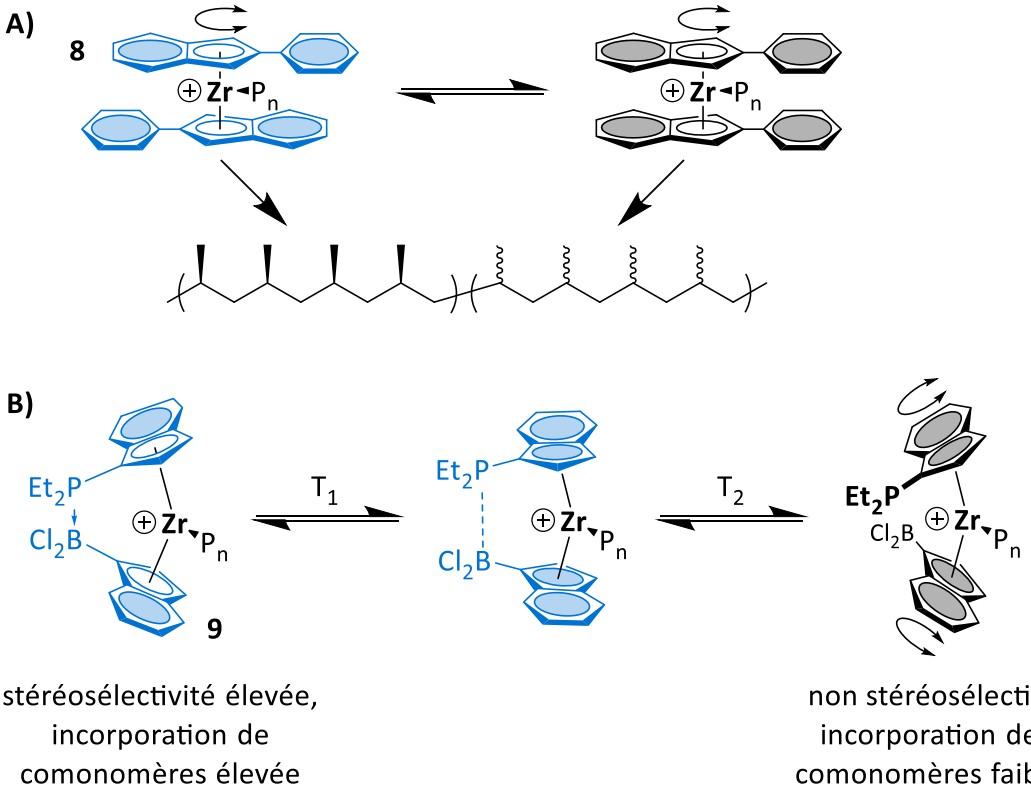


Figure 1.16 : Complexes permettant d'obtenir des complexes stéréoblocs. A) Isomérisation en cours de polymérisation. Le polymère produit contient des blocs isotactiques et atactiques. B) Réactivité d'un complexe avec pont D/A. La force de liaison du pont et sa long

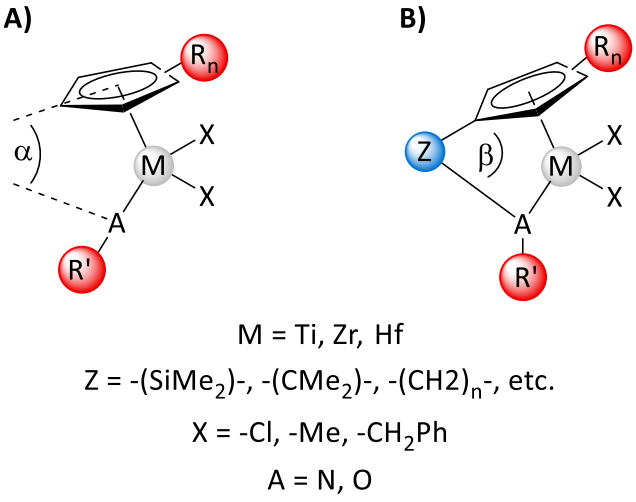
Enfin, contrairement aux catalyseurs ZN, les métallocènes peuvent homopolymériser des oléfines plus longues (1-hexene, 1-octene), et les copolymériser avec l'éthylène à des taux d'incorporations suffisamment élevés pour donner les premiers LLDPE. Cependant, des monomères encombrés (3,3-diméthylbut-1-ène) ou aromatiques (styrène) conduisent à des activités négligeables.[28]

La synthèse des métallocènes implique généralement la réaction de ligands Cp déprotonés (LiCp, NaCp) ou silylés ($CpSiMe_3$) avec un précurseur métallique (MCl_4,

$MCl_4(THF)_2$), avec élimination d'un solide (LiCl, NaCl) ou d'un gaz ($SiClMe_3$), dans un solvant organique aprotique.[65–67]

1.2.2.2. Les catalyseurs semi-métallocènes

Les recherches sur les catalyseurs semi-métallocènes permettent, dès 1991, de surpasser ce défaut des métallocènes, et d'incorporer de plus en plus de comonomères. Les semi-métallocènes possèdent un unique ligand de type Cp, et généralement un second ligand anionique électro-donneur et encombrant. On distingue deux types de structure : les *ansa*-semi-métallocènes, qui contiennent un pont entre les ligands, également appelés « Constrained-Geometry Catalysts » (CGC) en référence aux premiers brevets concernant ces composés[68,69] ; et les semi-métallocènes simples, sans pont (Figure 1.17).



M = Ti, Zr, Hf

Z = -($SiMe_2$)-, -(CMe_2)-, -$(CH2)_n$-, etc.

X = -Cl, -Me, -CH_2Ph

A = N, O

Figure 1.17 : Structure générale des catalyseurs semi-métallocènes. A) Semi-métallocène simple. De nombreux substituants R' sont possibles (cycles aromatiques, groupements contenant des hétéroatomes…) mais ils ont généralement une occupation stérique du même ordre que le ligand Cp. B) CGC, contenant un pont. R' est généralement un groupe alkyle encombrant. Généralement, β > α.

Les CGC apportent une amélioration directe aux métallocènes sur les points suivants : ils sont bien plus stables à haute température (jusqu'à 160 °C) et en présence de quantités importantes de MAO, produisent des polymères de masses plus élevées, et présentent des taux d'incorporation de comonomères beaucoup plus élevés (parfois plus de 30%).[70,71] Ces deux aspects font des CGC des catalyseurs idéaux pour des applications commerciales, pour former des polymères aux propriétés mécaniques variables avec une productivité élevée, par polymérisation en solution. C'est pourquoi les CGC sont fortement représentés non seulement dans la littérature académique,[70,72–74] mais également dans les brevets industriels.

Comme dans le cas des métallocènes, les substituants du groupe Cp, celui du second groupement anionique, et la nature du pont, affectent les propriétés du catalyseur. Un pont forçant un angle ouvert plus important permet d'augmenter la réactivité et l'incorporation de comonomères en augmentant l'espace accessible lors de la coordination.[68,69,72,74,75] La présence de groupements alkyls, amines ou éthers sur le

groupe Cp augmente la densité électronique sur le centre métallique, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité du catalyseur et des masses molaires obtenues.[71] A l'inverse, la présence d'un groupement électroattracteur (-C_6F_5, -SO_2Me, -SO_2Ph) sur la partie amido du ligand conduit à une faible efficacité pour la polymérisation de l'éthylène et du propylène, mais augmente l'activité pour l'homopolymérisation du styrène.[76] Lors de la copolymérisation éthylène-styrène, la cinétique de réaction suggère que la présence d'un cycle aromatique proche du métal augmente la réactivité. Cette hypothèse est soutenue par la réactivité de complexes dans lesquels Cp est substitué par des cycles aromatiques : ils permettent une incorporation de styrène importante (jusqu'à 30%).[71] Enfin, contrairement aux métallocènes, les complexes de Ti sont généralement des catalyseurs plus efficaces que les complexes de Zr, en particulier pour les copolymérisations.[72]

Une propriété notable des CGC est leur capacité à former des polymères à branches longues. Le matériau formé possède alors une cristallinité, et donc des propriétés mécaniques, proche du LLDPE, mais la présence de branches longues lui apporte les propriétés de « processabilité » (viscoélasticité à l'état fondu) du LDPE. Ces branches longues sont formées lorsqu'une chaîne à terminaison vinylique (libérée par β-élimination ou transfert d'hydrogène au monomère) devient un macro-comonomère, et est incorporée dans une autre chaîne en croissance (Figure 1.18).[70,77]

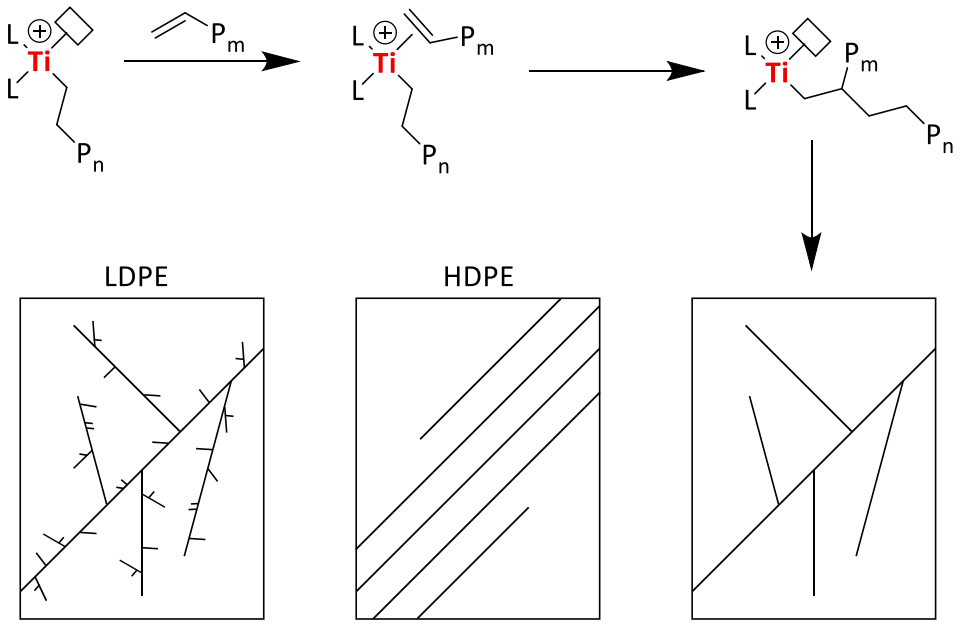


Figure 1.18 : Mécanisme de formation des branches longues dans le PE produit par CGC, et comparaison de sa structure avec les PE usuels.

Diverses méthodes de synthèse (Figure 1.19) ont été utilisées pour synthétiser les CGC depuis la première synthèse décrite par Okuda.[78] Le ligand peut être d'abord construit par la substitution du groupe Cp et du groupe amine sur Me_2SiCl_2, qui sert ainsi de précurseur au pont. Puis, comme pour les métallocènes, le ligand est déprotoné et ajouté au précurseur métallique.[78,79] Le ligand peut aussi être utilisé directement sous sa forme protonée avec un précurseur de type métal-alkyle ou métal-amide ($M(CH_2Ph)_4$, $M(NMe2)_2Cl_2$).[80,81] Un autre chemin réactionnel consiste à installer d'abord le groupe Cp

déjà substitué par le pont, puis à former le complexe final *via* une réaction « template » installant le ligand amido.[82] Les avantages et inconvénients de ces synthèses sont décrits dans plusieurs revues telles que celle de Braunschweig et Breitling,[72] et celle de Cano et Kunz.[73]

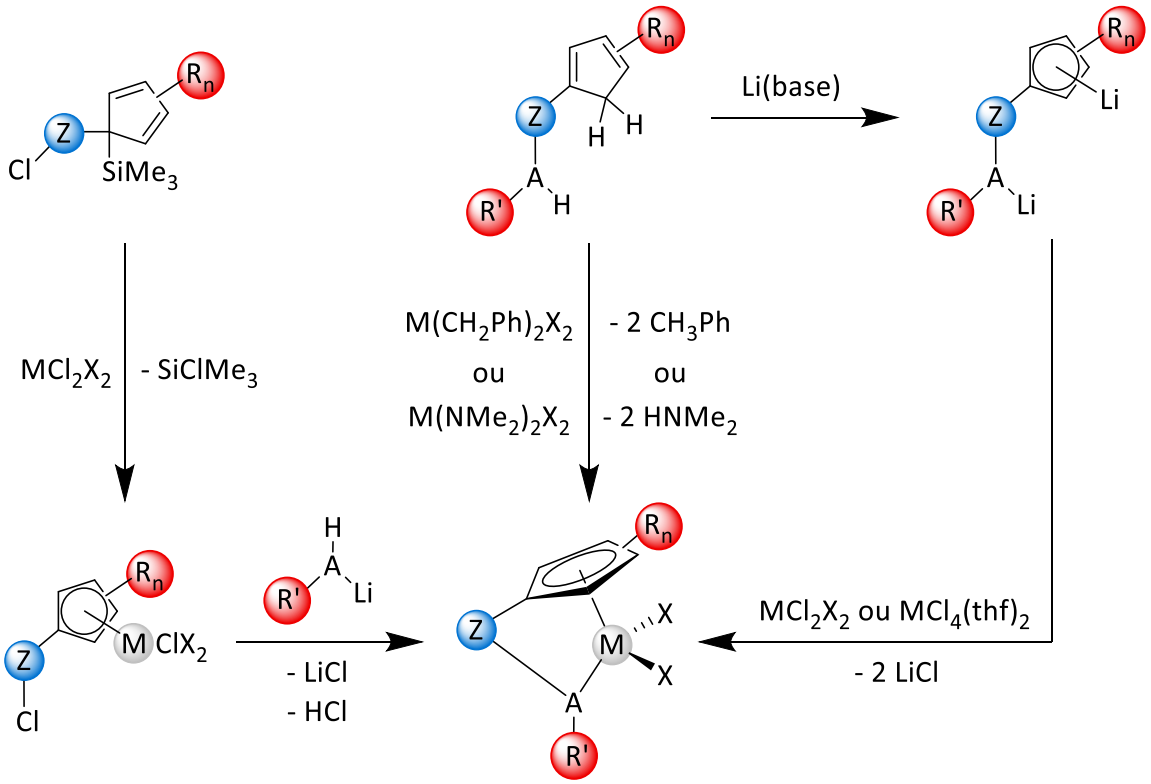
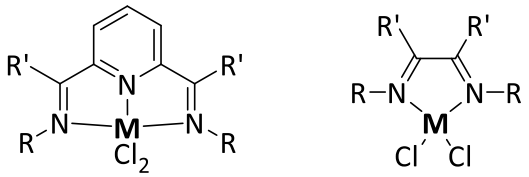


Figure 1.19 : Voies de synthèse pour la formation de complexes CGC.

Etant donné le rôle du pont dans l'activité des CGC, l'utilisation de complexes sans pont pourrait sembler indésirable. Cependant, des semi-métallocènes sans pont, étudiés plus tardivement que les CGC, ont en fait des propriétés équivalentes ou supérieures, en particulier pour la copolymérisation de diverses oléfines avec l'éthylène. Ces semi-métallocènes ont également l'avantage d'être simples à synthétiser en comparaison des complexes contenant un pont : à partir de précurseurs de type $CpMCl_3$, il suffit d'ajouter l'autre ligand mono-anionique, souvent sous forme de sel métallique (la formation du complexe s'accompagnant alors de l'élimination d'un solide tel que LiCl, NaCl…), et parfois même directement sous sa forme protonée (avec élimination d'HCl). La première utilisation d'un semi-métallocène sans pont pouvant rivaliser avec les CGC a été publiée en 1998 par le groupe de Nomura,[83] et ce groupe a depuis produit de nombreuses avancées sur ces complexes.[84–87]

1.2.2.3. Le développement des catalyseurs non-métallocènes



M = Fe, Co M = Ni, Pd

Figure 1.20 : Premiers catalyseurs non-métallocènes. Le groupement R est généralement un cycle aromatique. Le groupement R' est H ou un alkyle. Pour les complexes de Ni et Pd, (R',R') = 1,8-naphthyl est aussi fréquemment utilisé.

Enfin, à la fin des années 1990, les principes de conception des catalyseurs (semi-)métallocènes montrent leurs limites : obtenir des activités plus élevées demande la synthèse de ligands de plus en plus complexes, qui requièrent de nombreuses étapes de synthèse.[16] Les premiers catalyseurs « non-métallocènes » ou « post-métallocènes » basés sur des métaux tels que le nickel, le palladium, le fer et le cobalt, sont alors découverts (Figure 1.20).[88–90] Les ligands utilisés ne sont plus des dérivés de Cp, mais principalement des imines, synthétisées par des réactions de condensation entre des amines primaires et des aldéhydes ou cétones. Cette voie de synthèse offre une grande diversité de structures possibles, et facilite ainsi l'ajustement des propriétés des catalyseurs. Notamment, les catalyseurs du groupe 10 (Ni, Pd) produisent du PE contenant de nombreux embranchements par un mécanisme de migration de chaîne.[88]

Suite à ces développements, le groupe de Fujita mène des recherches sur des complexes de métaux du groupe 4, cherchant à atteindre des performances équivalentes aux métallocènes.[15,16] Les publications issues de ce groupe détaillent le raisonnement ayant inspiré ces recherches. Tout d'abord, l'observation des propriétés de polymérisation des catalyseurs métallocènes indique que les plus actifs présentent des ligands Cp « électroniquement flexibles » : la différence d'énergie entre HOMO et LUMO de ces ligands est relativement faible, ce qui permet un échange optimal d'électrons entre le ligand et le centre métallique, facilitant les étapes de coordination et d'insertion successives. Le groupe de Fujita a donc recherché, par des calculs DFT, d'autres groupements permettant d'obtenir des différences HOMO-LUMO similaires.[29,91] Ces ligands doivent ensuite être combinés à des métaux de transition pour obtenir des complexes déficients en électrons (16 électrons ou moins dans le complexe activé) pour permettre la coordination de monomères. Les recherches initiales du groupe étaient concentrées sur les métaux du groupe 4, mais depuis, de nombreuses publications ont couvert la plupart des métaux de transition.[17] Les autres paramètres importants de ces ligands sont structurels : des ligands chélateurs (bidentés ou plus) garantissent une meilleure stabilité à haute température ; la possibilité de placer des groupements encombrants près du centre métallique permet de protéger l'espèce active ; une structure asymétrique du ligand permet de former des catalyseurs possédant des sites chiraux, qui pourraient aboutir à un contrôle de la tacticité.

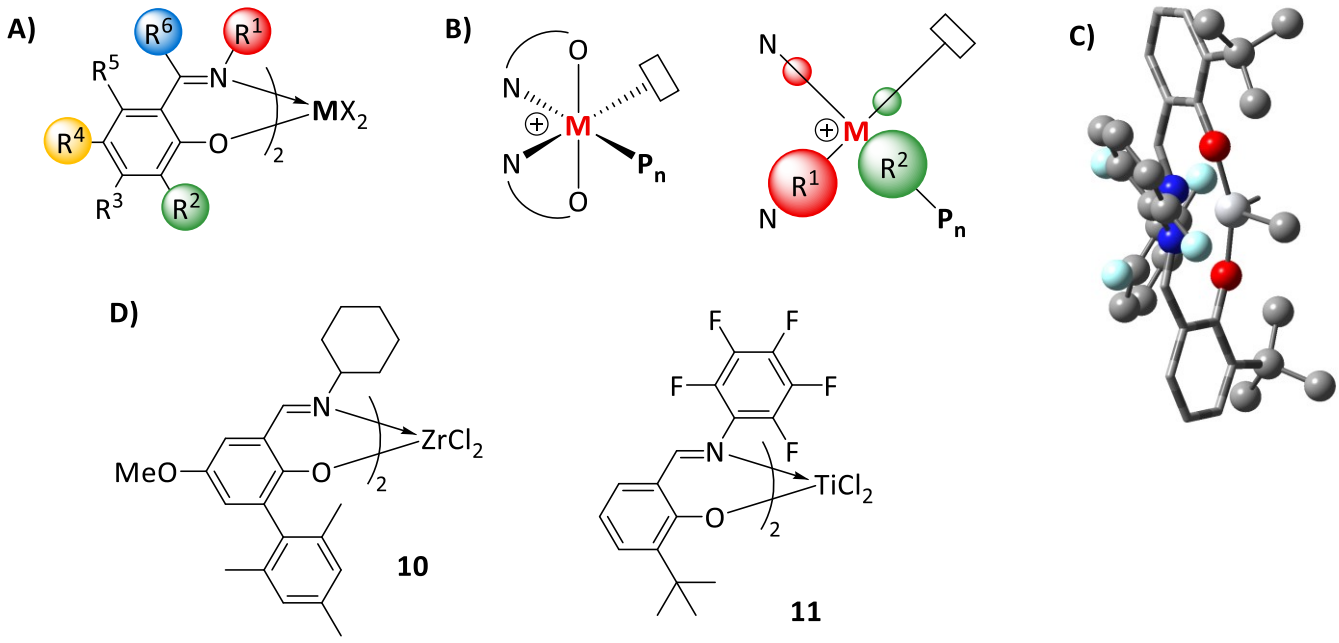


Figure 1.21 : Les catalyseurs FI. A) Structure générale. B) Représentations schématiques de la géométrie usuelle des catalyseurs FI. Le premier schéma montre l'organisation *cis*-N, *trans*-O des ligands. Le second schéma permet de visualiser la disposition des substituants autour du site catalytique. C) Modèle moléculaire du complexe actif. Pour simplifier la visualisation, les H ont été omis, et les C n'appartenant pas aux substituants sont seulement représentés par leurs liaisons. D) Exemples de catalyseurs FI.

De tous les catalyseurs produits, ceux ayant connu le plus de succès sont les « catalyseurs FI », c'est-à-dire ceux qui se basent sur des ligands phénoxy-imine (Figure 1.21). Les complexes de Zr de ces ligands sont extrêmement actifs, par exemple le complexe **10**, pour lequel, selon les auteurs, « l'activité à 75 °C […] atteint 7224 kg-polymer/(mmol-Zr·h·bar) […], l'une des plus élevées jamais atteintes dans des conditions industriellement pratiques ».[17] Les complexes de Ti sont moins actifs mais permettent généralement d'obtenir des masses molaires élevées.

Comme indiqué dans la Figure 1.21, les ligands phénoxy-imine ont quatre positions substituables utilisées pour varier les propriétés de polymérisation (les substituants R_3 et R_5 sont H dans la quasi-totalité des catalyseurs publiés) :

1. Le substituant R^1, lié à l'azote de la fonction imine, doit permettre une occupation stérique suffisante. La présence de substituants R^1 suffisamment encombrants force la géométrie *cis*-N, *trans*-O, *cis*-X du précatalyseur (Figure 1.21-B et C). Cette géométrie est essentielle à l'activité de polymérisation, d'après le mécanisme de Cossee (cf section 1.2.1, Figure 1.12). R^1 peut être aromatique ou aliphatique, et plus ou moins électro-attracteur. Dans les R^1 aromatiques, les groupes en *ortho* ont l'effet le plus marqué, car ils sont les plus proches du centre catalytique. Dans tous les cas, la masse molaire du polymère obtenu est liée au volume occupé par R^1. Les petits substituants alkyles cycliques (cyclobutyle, cyclopropyle) permettant d'obtenir des masses de

2-4 kg/mol, alors que des substituants plus gros (cyclohéxyle, phényle) permettent d'atteindre des masses dépassant 1000 kg/mol. La présence de groupes électro-attracteurs (fluor ou trifluorométhyle) sur un cycle aromatique augmente l'activité en appauvrissant le métal en électrons. Enfin, les substituants R^1 aromatiques *ortho*-fluorés ont une propriété remarquable : ils permettent aux complexes de Ti tels que **11** de produire du PE et PP par polymérisation vivante, par un mécanisme qui sera détaillé dans la section 1.2.3.[92–94]

2. Le substituant R^2, en *ortho* de la fonction phénoxy, joue principalement le rôle de protection du centre métallique. En effet, pour maximiser l'activité, la compétition entre le monomère et tout autre espèce pour l'accès au centre catalytique doit être la plus faible possible. Un substituant encombrant permet d'exclure tout contre-anion, molécule de solvant, ou activateur de la sphère de coordination. Des substituants tels que *tert*-butyl, adamantyl et cumyl sont donc fréquemment utilisés. Cette augmentation d'activité est généralement associée à une augmentation des masses molaires obtenues, ce qui montre que les substituants encombrants protègent effectivement le centre catalytique contre les réaction de désactivation et de β-élimination.
3. Le substituant R^4, en *para* de la fonction phénoxy, augmente l'activité et la stabilité à haute température lorsqu'il est électro-attracteur, comme le méthoxy utilisé dans le complexe **10**. Il peut également permettre d'améliorer la solubilité des complexes.
4. Le substituant R^6, lié au carbone de la fonction imine, tend à augmenter la masse molaire du polymère produit lorsqu'il est plus encombrant qu'un H. Ses effets sur l'activité sont variables, et relativement peu explorés compte tenu de la difficulté de synthèse et de la faible activité des complexes phénoxy-kétimine par rapport aux phénoxy-aldimines.[95]

Pour optimiser les propriétés de polymérisation, il est donc nécessaire de pouvoir changer à volonté la nature des substituants. C'est ce que permettent les méthodes de synthèse utilisées pour produire ces complexes (Figure 1.22) : le squelette phénol sur lequel se basent les ligands peut être modifié par des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques en *ortho* et *para* pour installer les substituants R^2 et R^4. Pour les ligands phénoxy-aldimine, où R^6 = H, un aldéhyde peut alors être formé par *ortho*-formylation, puis dérivé en imine par condensation de Schiff d'une amine primaire R^1-NH_2. Pour les ligands phénoxy-kétimine, un chlorure d'imidoyl formé *in situ*, contenant les substituants R^1 et R^6, peut être substitué par réaction de Friedel-Crafts. Ces étapes synthétiques sont bien connues, font appel à du matériel et des réactifs usuel, ont généralement des rendements élevés, et peuvent être réalisées à des échelles importantes. Ces qualités font des catalyseurs FI des espèces idéales pour une utilisation industrielle, et permettent également une étude poussée et systématique de leurs relations structure-propriétés.[16]

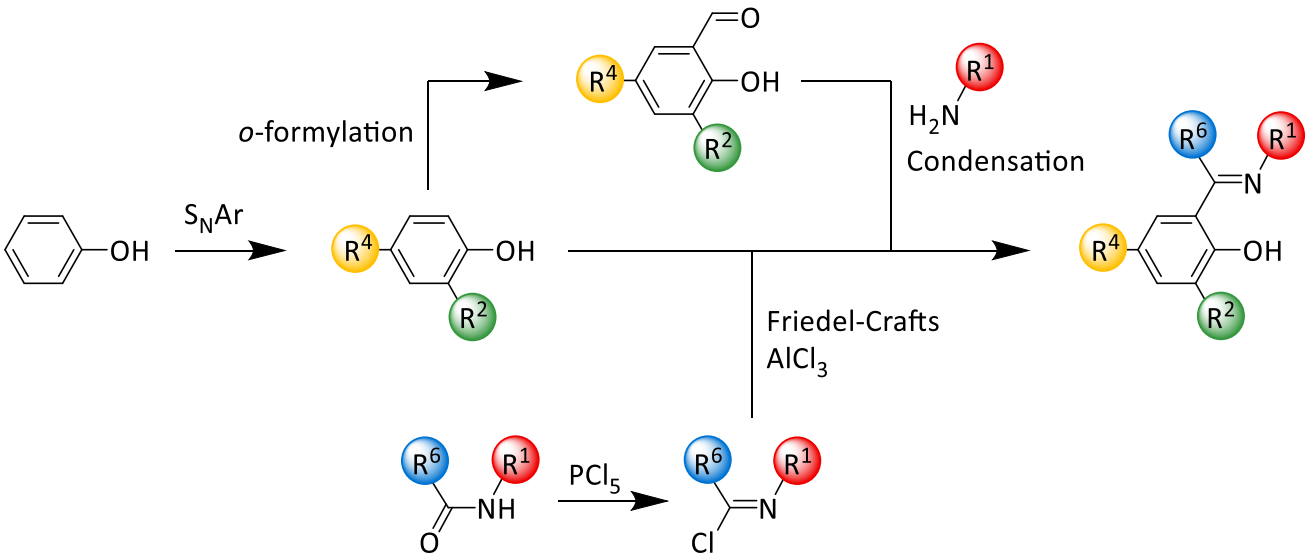


Figure 1.22 : Voies de synthèse pour la formation des ligands FI.

Les catalyseurs FI sont également utilisés dans la polymérisation des α-oléfines, et en particulier du propylène, pour laquelle ils présentent des propriétés différentes des (semi-)métallocènes. L'analyse de la microstructure[96] montre que l'étape d'insertion est généralement 2,1 et non 1,2 : d'après des calculs DFT, cette régiosélectivité serait due à des raisons à la fois électroniques (nature des orbitales anti-liantes N-Ti) et stériques (placement des substituants R^1).[97] Lorsque R^6 = H, les complexes FI produisent du PP syndiotactique, malgré leur symétrie C_2.[98] La justification de cette observation, également établie sur la base de calculs, est un mécanisme d'inversion qui change la stéréochimie relative du bout de chaîne à chaque insertion : l'interaction du substituant méthyle avec le substituant R^2 après l'insertion favorise l'isomérisation des ligands vers la géométrie opposée, qui elle-même détermine la géométrie de l'insertion suivante, et ainsi de suite.[99] Lorsque R^6 est un substituant encombrant, le PP produit est isotactique, probablement parce que l'isomérisation est rendue impossible.[100]

Récemment, d'autres structures de ligands ont également été utilisées pour la CIP. Des ligands tridentés porteurs de différents donneurs anioniques ou neutres (principalement C, N, O, parfois S et P), ont été explorés, mais ne présentent que rarement des activités élevées ou d'autres propriétés utiles à l'industrie.[101–104]

1.2.2.4. Les catalyseurs binucléaires

Dans la littérature récente, un principe de conception de catalyseurs a été utilisé pour obtenir des activités plus élevées, et de nouvelles structures de polyoléfines : les catalyseurs mulitnucléaires. N'importe quel catalyseur mono-nucléaire peut, en théorie, être « transformé » en catalyseur binucléaire par l'ajout d'un pont entre deux complexes (Figure 1.23-A). La longueur, la rigidité et l'orientation du pont sont déterminantes pour obtenir un effet coopératif entre les deux centres métalliques.[105,106] De tels catalyseurs basés sur des complexes semi-métallocènes[106–111] ou non-métallocènes[112–117] ont été testés.

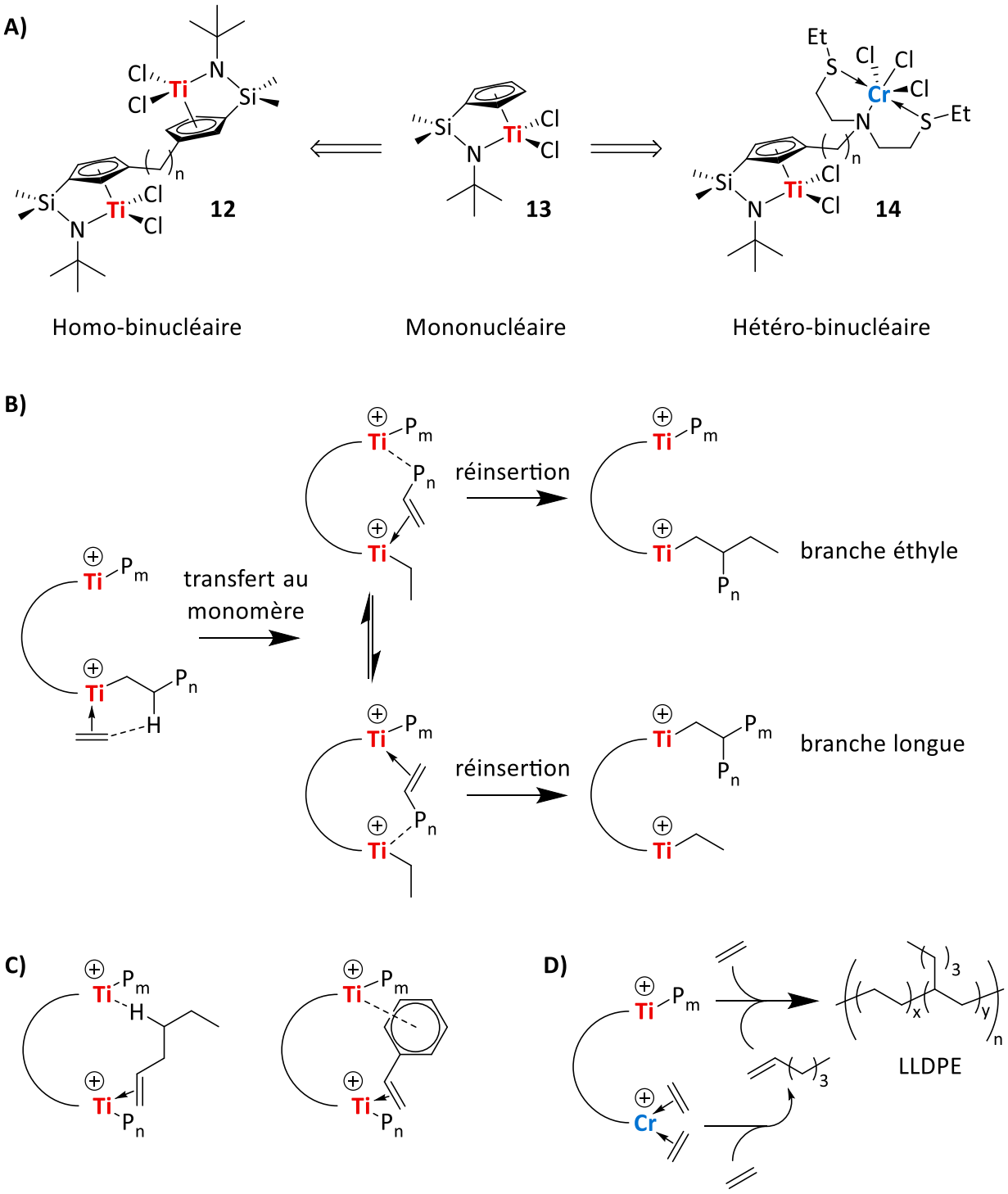


Figure 1.23 : Catalyseurs binucléaires. A) Exemples de structures de complexes binucléaires conçus à partir d'un CGC. B) Introduction de branches par effet coopératif. C) Incorporation de comonomères par effet coopératif. D) Production de LLDPE à partir d'éthylène sans comonomère.

Les différents effets coopératifs observés sont résumés dans la Figure 1.23. Pour les catalyseurs homo-binucléaires tels que **12**, ces effets permettent la création de branches à des densités élevées par un mécanisme de transfert et réinsertion (Figure 1.23-B).[107] Pendant les copolymérisations avec l'éthylène, la présence du second centre métallique

favorise l'incorporation du comonomère par des interactions faibles (Figure 1.23-C).[109] Enfin, des complexes hétéro-binucléaires tels que **14** ont été proposés, où l'un des centres métalliques est un catalyseur d'oligomérisation, et l'autre un catalyseur de polymérisation. Ce catalyseur produit du LLDPE à partir d'éthylène seul (Figure 1.23-D), avec des densités d'incorporation plus élevées que celles obtenues avec les deux centres métalliques non-liés.[110] La présence de deux centres catalytiques à des distances courtes peut aussi apporter des propriétés de stéréosélectivité à des catalyseurs qui autrement n'en montrent pas.[115] Enfin, récemment, un pont rigide anthracène a été utilisé pour augmenter la réactivité et l'incorporation de monomères, en particulier aux températures élevées (> 100 °C) utiles pour l'industrie.[111,113]

Ce concept de catalyseur binucléaire, et en particulier hétéro-binucléaire, où deux centres métalliques aux rôles différents peuvent coopérer, est prometteur pour la synthèse de polyoléfines innovantes.

1.2.3. La CIP vivante des oléfines

Le concept de polymérisation vivante prend son origine dans la polymérisation anionique, et fut décrit par Szwarc dès 1956.[118] Des amorçeurs organo-lithiens peuvent polymériser le styrène par un mécanisme anionique, le bout de chaîne consistant en un carbanion associé au cation Li^+. Une fois le monomère consommé, aucune réaction de terminaison ou transfert n'est possible, et tout ajout de monomère conduit donc à une augmentation de la masse molaire. L'étape d'amorçage étant bien plus rapide que la propagation, le polymère formé a une dispersité très proche de 1 (toutes les chaînes grandissent en même temps). Les caractéristiques essentielles d'une polymérisation vivantes sont donc les suivantes (Figure 1.24) :

- Aucune réaction de terminaison ou de transfert n'a lieu.
- La concentration en espèces actives ne varie pas pendant la polymérisation.
- L'amorçage est plus rapide que la propagation.
- Le degré de polymérisation est proportionnel au rapport [monomère]/[amorçeur].
- La dispersité est faible, la plus proche possible de 1.

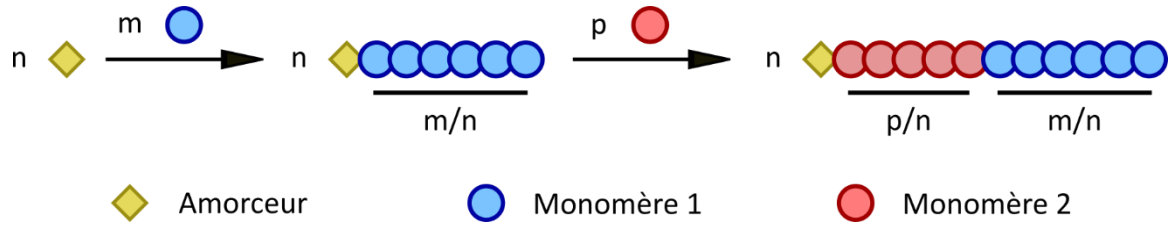


Figure 1.24 : Illustration du fonctionnement général de la polymérisation vivante.

Ces propriétés sont extrêmement utiles pour produire des polymères précisément définis, car la masse molaire et la dispersité des chaînes sont faciles à contrôler. Enfin, la polymérisation vivante permet également d'accéder facilement à des copolymères à blocs, puisqu'il suffit d'ajouter de nouveaux monomères séquentiellement à la chaîne

vivante. Pour la synthèse de polyoléfines de spécialité, la CIP vivante est donc un objectif important.

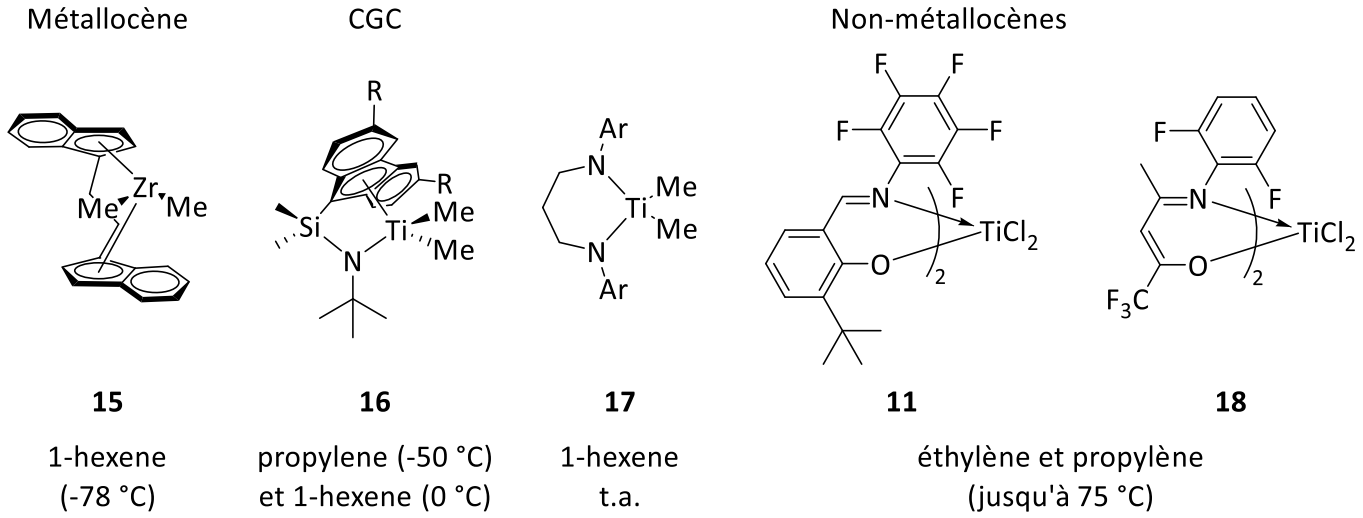


Figure 1.25 : Exemples de catalyseurs de CIP vivante. Les monomères qui peuvent être polymérisés, et les températures maximales permettant une polymérisation vivante.

La plupart des catalyseurs cités jusqu'ici ne permettent pas la polymérisation vivante des oléfines : les complexes optimisés pour leur activité sont généralement extrêmement réactifs non seulement vis-à-vis de l'insertion, mais également des réactions de β-élimination conduisant à la production d'une nouvelle chaîne. Cependant, un certain nombre de complexes sont connus pour permettre une polymérisation vivante ou « quasi-vivante » (c'est-à-dire avec de faibles dispersités mais ne respectant pas strictement les critères de polymérisation vivante) des oléfines. Deux revues publiées par le groupe de Coates[50,119] font état des différentes méthodologies permettant la CIP vivante. On peut noter que plusieurs représentants des catégories précédentes sont capables de CIP vivante (Figure 1.25), mais seulement dans des conditions spécifiques : la plupart du temps, à basse température, et souvent seulement avec des α-oléfines telles que le 1-hexene.[119–122] La sélection de l'activateur peut également jouer un rôle important, car la sélection d'un activateur ne contenant pas d'aluminium permet d'éliminer les réactions de transfert à ce métal. C'est notamment ainsi qu'avec le complexe **17**, Scollard et McConville réalisent, en 1996, la première CIP vivante à température ambiante du 1-hexene.[121]

Il est donc clair que les complexes FI tels que **11**[92,95,123,124] et leurs analogues énolato-imines tels que **18**,[125,126] sont nettement supérieurs aux autres catalyseurs pour la CIP vivante. Cette capacité sans précédent à limiter toute réaction de terminaison, y compris à haute température (75 °C), en présence de MAO, et sur des temps de réaction longs (1h), s'explique par l'effet des atomes de fluor situés en *ortho* du cycle aromatique de l'imine. Cependant, le rôle exact du fluor dans la prévention des β-élimination est resté incertain pendant plus de 10 ans après la découverte des propriétés de ces catalyseurs.

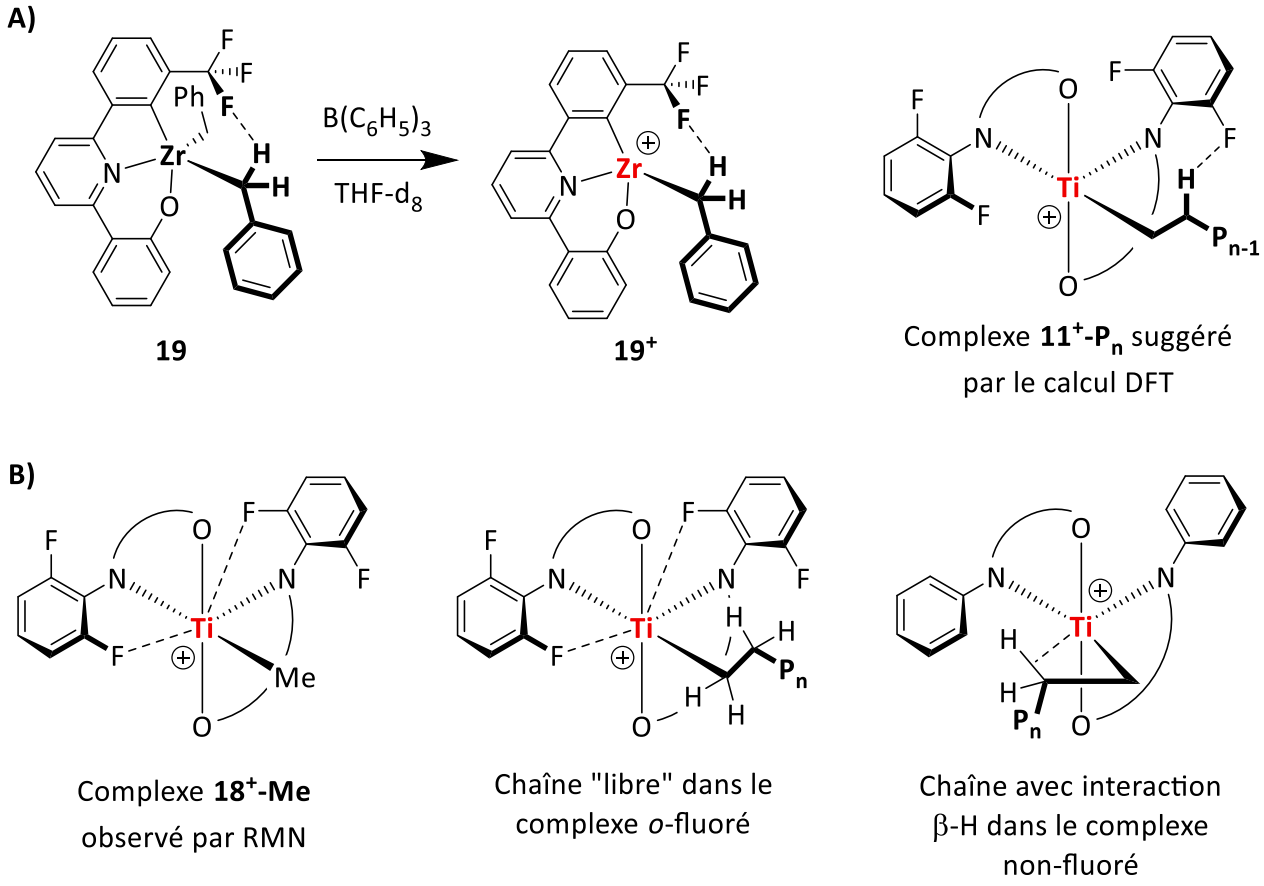


Figure 1.26 : Interactions proposées pour expliquer l'effet *o*-F dans les catalyseurs FI. A) Interactions *o*-F---H. B) Interactions *o*-F---Ti.

Le groupe de Fujita proposait initialement une interaction entre le fluor et les β-H de la chaîne en croissance,[17] sur la base de calculs DFT sur le complexe **11**,[92] et de l'observation de contacts F---H similaires par RMN (phase liquide/solvatée) et diffraction des neutrons (phase solide) dans les complexes modèles **19** et **19**$^+$ (Figure 1.26-A).[127,128] Cette interaction interdirait la β-élimination et les réactions de transfert en stabilisant la chaîne. Cependant, les complexes modèles **19** ont une structure relativement éloignée de **11**, une interaction avec un α-H et non un β-H, et ne permettent pas la CIP vivante. Le complexe **11** étant trop instable après activation pour permettre une observation par RMN, le groupe de Bryliakov a donc utilisé le complexe **18** pour mettre en évidence par spectroscopie les interactions F---H qui pourraient être présentes dans les catalyseurs actifs.[129] Le spectre du complexe activé **18**$^+$**-Me** révèle un couplage C,F entre les atomes de fluor en *ortho* et le groupe méthyle. Un tel couplage suggère que la géométrie du catalyseur est déformée pour permettre aux *o*-F d'interagir faiblement avec le centre métallique (Figure 1.26-B). Poursuivant sur cette voie, le groupe explique finalement que la présence de cette interaction F---Ti sature coordinativement le centre métallique, le protégeant ainsi contre tout contact avec un β-H. L'interaction *o*-F---β-H n'est pas détectée spectroscopiquement. A l'inverse, dans les complexes ne possédant pas de fluor en *ortho*, le signal RMN suggère une interaction Ti---β-H.[130,131]

La CIP vivante permet de créer des copolymères à blocs basés sur l'éthylène et d'autres oléfines, notamment le propylène. En sélectionnant des catalyseurs produisant du PP syndiotactique ou atactique, les propriétés mécaniques des blocs PP peuvent être contrôlées. Des propriétés élastomères peuvent notamment être obtenues. La revue du groupe de Fujita sur les catalyseurs FI rassemble tous les exemples connus jusqu'à 2011.[17] Récemment, le complexe **18** a également été utilisé pour produire des PE fonctionnalisés en bout de chaîne : à l'issue de la CIP vivante, le complexe [Ti]-PE est exposé à l'air, puis traité avec un mélange acide pour former un bout de chaîne hydroxyle (46-60% de fonctionnalisation). Ce bout de chaîne peut ensuite être dérivé par estérification.[132]

Ainsi, la CIP vivante est une méthode essentielle pour créer des polyoléfines innovantes en y ajoutant d'autres monomères ou fonctions. Cependant, comme nous allons le voir, la CIP ne permet généralement pas la copolymérisation avec des monomères polaires.

1.2.4. Le problème des monomères polaires

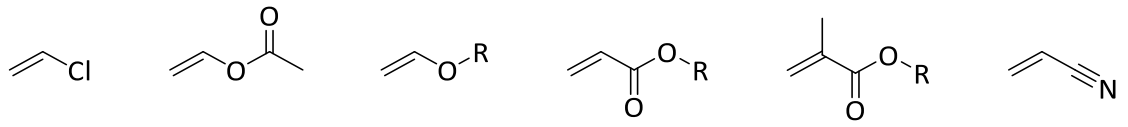


Figure 1.27 : Exemples de VPM typiques. De gauche à droite : acétate de vinyle (VAc), chlorure de vinyle (VC), éthers de vinyle, acrylates, méthacrylates, acrylonitrile (AN).

Comme nous l'avons évoqué dans la section 1.1.2, les monomères polaires possèdent un groupe fonctionnel contenant un ou plusieurs hétéroatomes. Parmi ces monomères, les VPM (Figure 1.27) sont les plus simples (le groupe fonctionnel est directement lié au carbone vinylique) et les plus fréquemment utilisés. La présence du groupe fonctionnel, qui comporte généralement des atomes électronégatifs et porteurs de doublets non-liants (O, N, Cl, etc.), entraîne plusieurs conséquences lors des copolymérisations CIP. La revue de Chen et Brookhart[133] résume celles-ci sous la forme de 5 problèmes (Figure 1.28) :

1. « Coordination du monomère par le groupe fonctionnel. » (Figure 1.28-A) Un doublet non-liant du groupe fonctionnel est lié au métal. Cet état du catalyseur ne permet pas l'insertion.
2. « Faible coordination compétitive du VPM. » (Figure 1.28-B) L'effet du groupe fonctionnel électronégatif défavorise la coordination du VPM en comparaison de l'oléfine, plus riche en électron.
3. « Elimination du β-hétéroatome. » (Figure 1.28-C) Après l'insertion, la liaison entre l'hétéroatome et la chaîne carbonée peut être affaiblie en présence du centre métallique, résultant en une β-élimination. Contrairement à la β-élimination d'un H, le complexe résultant est inactif pour la polymérisation.
4. « Formation d'un chélate fort après l'insertion. » (Figure 1.28-D) Des réactions d'isomérisation peuvent conduire à la formation d'un cycle à 6 membres contenant le métal et l'hétéroatome. Sa stabilité ralentit la reprise de la polymérisation.

5. « Barrière élevée à l'insertion suivante. » (Figure 1.28-E) L'insertion d'éthylène dans une liaison métal-VPM est généralement moins favorable cinétiquement que l'insertion dans la liaison métal-alkyle.

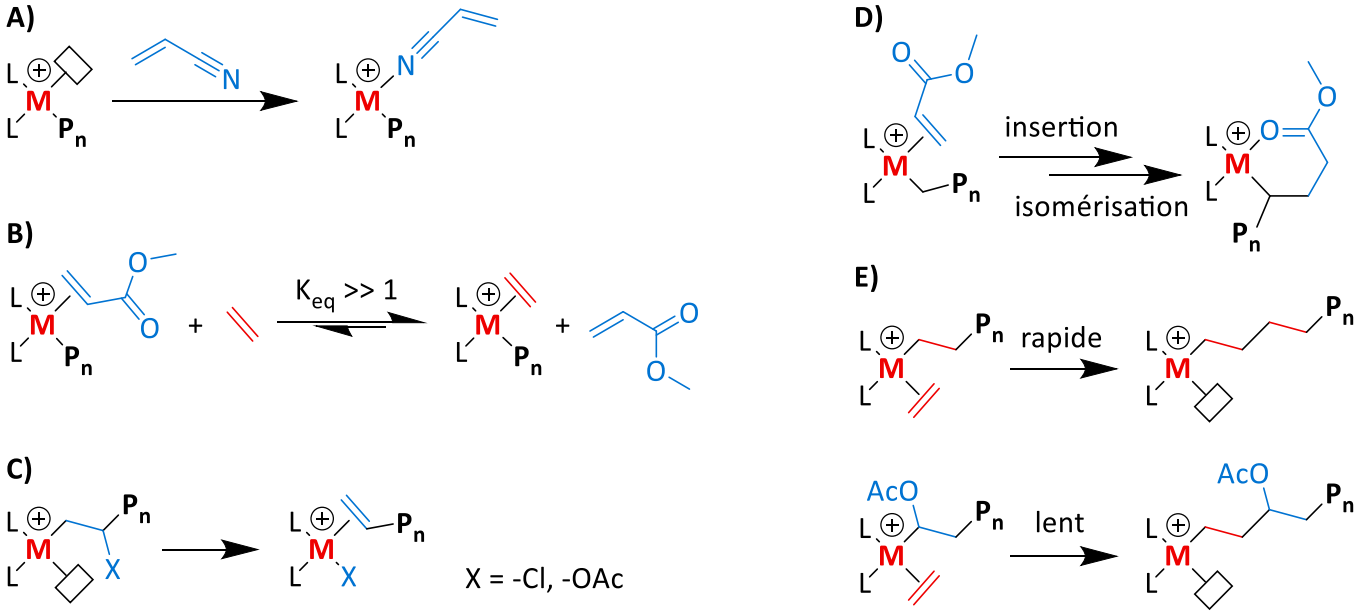


Figure 1.28 : Illustration des 5 problèmes liés à l'incorporation de monomères polaires en CIP. A) Coordination du monomère par le groupe fonctionnel. B) Faible coordination compétitive du VPM. C) Elimination du β-hétéroatome. D) Formation d'un chélate fort après l'insertion. E) Barrière élevée à l'insertion suivante.[133]

Ces 5 points, tels que décrits par Chen et Brookhart, concernent principalement les catalyseurs basés sur les métaux du groupe 10 (Ni, Pd), pour lesquels la conception de ligands appropriés permet la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires.[13,134] Notamment, les ligands porteurs de groupements très labiles tels que les sulfonates développés par Nozaki (ligands phosphine-sulfonates)[135] offrent des copolymérisations oléfines/monomères polaires intéressantes.[136] Pour les métaux du groupe 4, qui sont bien plus pauvres en électrons et considérés très « oxophiles »,[137] le problème est encore plus important, et la coordination du métal par le groupe fonctionnel bloque généralement toute polymérisation. Des stratégies reposant sur le masquage du groupe fonctionnel (basique) par un acide de Lewis existent, mais ne fonctionnent généralement que pour des monomères possédant un espaceur entre l'oléfine et la fonction (par exemple, l'acide 11-undecènoïque) ou qui placent la fonction dans un angle éloigné de l'oléfine (par exemple, les 5-norborène-2-carboxylates).[138] Dans tous les cas, le taux d'incorporation reste faible (généralement inférieur à 3 $\%_{mol}$).[139]

Ainsi, les méthodes de copolymérisation reposant sur la CIP sont limitées en termes des monomères qui peuvent être utilisés, et des taux d'incorporation permis pour ces monomères. Les stratégies mises en place depuis les années 2000 pour dépasser ces limitations seront décrites dans la partie 1.4.

1.2.5. Conclusion

Comme nous l'avons vu, la polymérisation par coordination-insertion est aujourd'hui une technique essentielle pour la préparation de polyoléfines aux propriétés finement contrôlées. Les évolutions de la CIP dans les trois dernières décennies, avec le perfectionnement des catalyseurs semi-métallocènes et l'invention de catalyseurs de nouvelle génération, ont permis la production de PE et PP possédant des structures autrefois impossibles (ultra-hautes masses molaires, tacticité contrôlée, fonctionnalisation en bout de chaîne, copolymérisation, etc.). Cependant, de nombreux types de structures, en particulier celles impliquant l'insertion de monomères polaires, sont encore impossibles à réaliser, en particulier à des échelles applicables à la production industrielle.

Les solutions aux limitations actuelles de la CIP pourront, en partie, être obtenues à l'aide de l'évolution des principes de conception des catalyseurs : ajustement des propriétés électroniques et stériques des ligands, sélection du centre métallique, préparation de bibliothèques de composés par des méthodes combinatoires, etc. Ces principes sont soutenus par des méthodes permettant de prévoir ou de comprendre les mécanismes et interactions impliqués dans la polymérisation, notamment la DFT et plus généralement les méthodes de calculs appliquées aux réactions. Le rôle de la RMN pour déterminer les interactions entre les éléments des catalyseurs et substrat est également essentiel.

Cependant, la CIP comporte clairement des limitations inhérentes qui semblent difficiles à dépasser par une simple optimisation incrémentale. De nouvelles stratégies, telles que l'utilisation d'effets coopératifs (*cf* section 1.2.2.4), de catalyseurs stimulables, ou la combinaison de plusieurs réactions, ont été proposées et font aujourd'hui l'objet de recherches actives.[140,141]

Dans la partie suivante, nous allons décrire la polymérisation radicalaire, qui représente la méthode classique de polymérisation des monomères vinyliques polaires, en particulier à l'échelle industrielle, pour comprendre comment cette réaction pourrait être combinée avec la CIP pour obtenir des copolymères innovants.

1.3. La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques

1.3.1. La polymérisation radicalaire libre

Comme la CIP, la polymérisation radicalaire est une polymérisation en chaîne. Un amorceur (composé azo, peroxyde…) est nécessaire, produisant un radical réactif, qui s'additionne ensuite sur les fonctions vinyles des monomères et induit l'amorçage de la polymérisation radicalaire. Dans la phase de propagation, le radical produit participe lui-même à une réaction d'addition, et ainsi de suite pour générer la chaîne en croissance dont l'extrémité est un radical (Figure 1.29). En l'absence de tout autre réactif, la terminaison n'a lieu que lorsque deux radicaux réagissent entre eux, par couplage (les deux chaînes s'additionnent pour former une chaîne plus longue) ou par dismutation (les deux chaînes échangent un H, pour former une terminaison alkyle et une terminaison vinyle). Des réactions de transfert de chaîne (par abstraction d'un H ou autre atome) au monomère, à l'amorceur ou au solvant (lorsqu'il est présent) sont également possibles.[1,142]

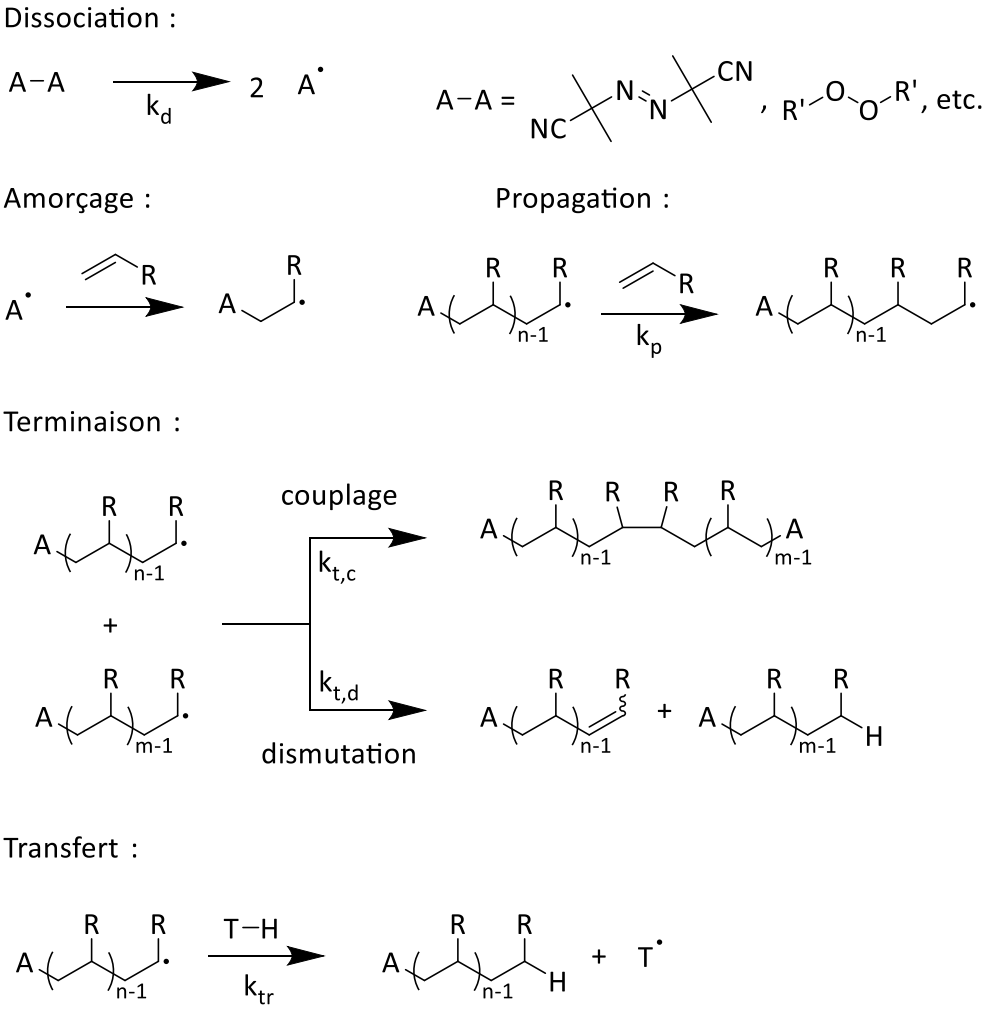


Figure 1.29 : Mécanismes de la polymérisation radicalaire libre.

Cette technique est utilisée pour synthétiser de nombreux polymères, notamment le LDPE (*cf* section 1.1.1.4), mais également le polystyrène (PS), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), qui représentent une part importante du marché des plastiques (*cf* section 1.1.1.3, Figure 1.3). Elle peut être réalisée en masse (sans solvant), en solution, ou par diverses techniques hétérogènes telles que la polymérisation en suspension, dispersion ou émulsion dans un solvant immiscible, où une polymérisation en masse a lieu dans chaque gouttelette, produisant des particules de tailles contrôlées.

La réactivité en polymérisation radicalaire est gouvernée par la nature du radical obtenu après l'addition sur un monomère, et sa capacité à s'additionner sur un second monomère. Les radicaux non stabilisés sont donc issus d'additions sur des monomères moins actifs, tels que les oléfines ou l'acétate de vinyle. Le radical peut être stabilisé principalement par un effet électrodonneur (par exemple, celui issu de l'acétate de vinyle), un effet de résonance (par exemple, celui issu du styrène, *cf* Figure 1.30), ou les deux (par exemple, ceux issus des méthacrylates).[143,144] Pour des monomères aux substituants très encombrants, un effet stérique peut également limiter la réactivité en homopolymérisation et favoriser la copolymérisation alternée.[142]

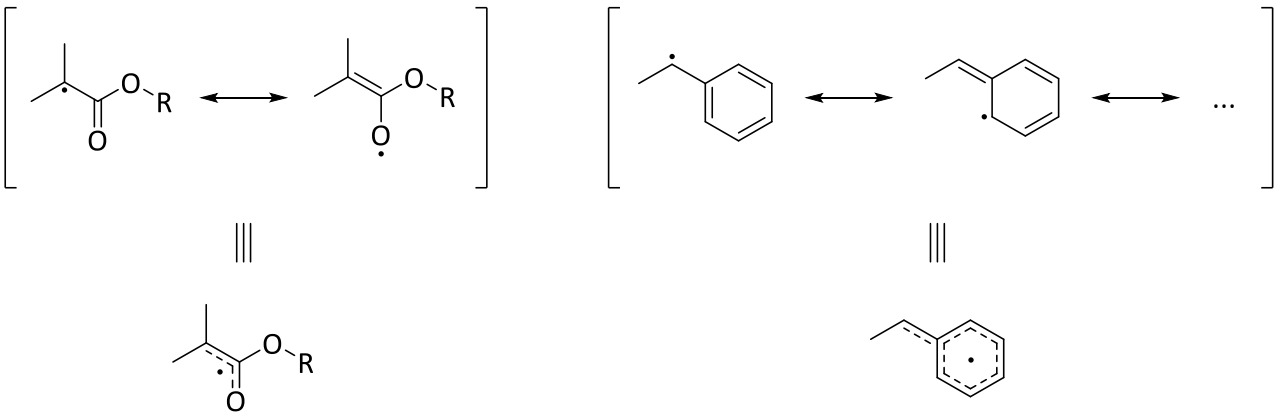


Figure 1.30 : Structures de résonnance des bouts de chaînes styrène et méthacrylate.

La polymérisation radicalaire libre (FRP) est généralement hautement régiosélective : la liaison tête-à-queue est la plus commune, pour des raisons à la fois stériques et électroniques. Cependant, lorsque le substituant ne permet pas la stabilisation par délocalisation du radical, les additions tête-à-tête et queue-à-queue peuvent être plus probables, car l'énergie d'activation de ces additions est proche de celle de l'addition tête-à-queue.[145] La FRP n'est généralement pas stéréosélective, et produit donc des polymères atactiques : la conformation du radical s'inverse facilement, et la double-liaison C=C a un environnement plan (Figure 1.31).[142]

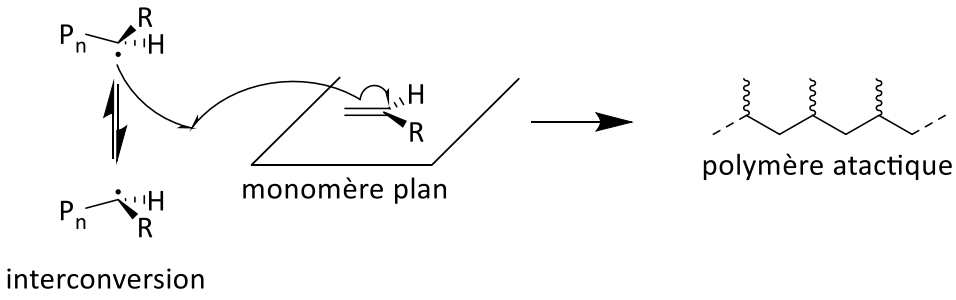


Figure 1.31 : Illustration de l'absence de stéréosélectivité pour les réactions radical-vinyle.

La FRP présente un désavantage conséquent : la durée de vie des radicaux est faible, la propagation et la terminaison sont donc rapides, alors que l'amorçage est généralement lent. De nouvelles chaînes sont donc produites constamment. De plus, le couplage et la dismutation produisent des masses molaires différentes (puisque le couplage assemble deux chaînes). Ainsi, la masse molaire et la dispersité sont difficiles à contrôler en FRP. Ces défauts ont conduit à la recherche de mécanismes de contrôle, sur des bases similaires aux polymérisations vivantes anioniques et cationiques.[142,146]

1.3.2. Le contrôle de la polymérisation radicalaire

1.3.2.1. Techniques de contrôle

Pour permettre le contrôle d'une polymérisation radicalaire, les réactions de terminaison doivent être limitées autant que possible, tout en permettant à la propagation de s'effectuer. Une telle polymérisation n'est pas « vivante » au sens utilisé pour les polymérisations anioniques, en ce que les réactions de terminaison ne peuvent jamais être complètement éliminées tant que plusieurs radicaux existent dans le milieu réactionnel. Elles peuvent cependant être réduites au point que la différence entre la polymérisation radicalaire « contrôlée » (CRP) et la polymérisation radicalaire « vivante » (LRP) semble peu importante, et ces termes sont ainsi utilisés relativement interchangeablement dans la littérature actuelle. Les propriétés recherchées sont les mêmes : concentration constante d'espèces actives, croissance linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion, possibilité de synthétiser des copolymères à blocs, de fonctionnaliser les bouts de chaînes, et de réduire la dispersité. En particulier, pour la polymérisation radicalaire, des dispersités inférieures à 1,5 sont difficilement atteignables par FRP, et sont un des critères de polymérisation contrôlée les plus faciles à détecter.[142]

Le contrôle de la polymérisation radicalaire implique de limiter les réactions de terminaison, et nécessite donc de diminuer la concentration instantanée de radicaux pouvant se recombiner ou dismuter. Plusieurs stratégies, collectivement désignées dans la nomenclature IUPAC par le terme de « polymérisation radicalaire par désactivation réversible » (RDRP), sont utilisables pour cela : polymérisation par transfert d'atome (ATRP),[146–151] par nitroxyde (NMP),[152] par transfert d'iode (ITP),[153–155] par organométalliques (OMRP),[143,144,156,157] transfert de chaîne par addition/fragmentation réversible (RAFT),[158–161] etc.

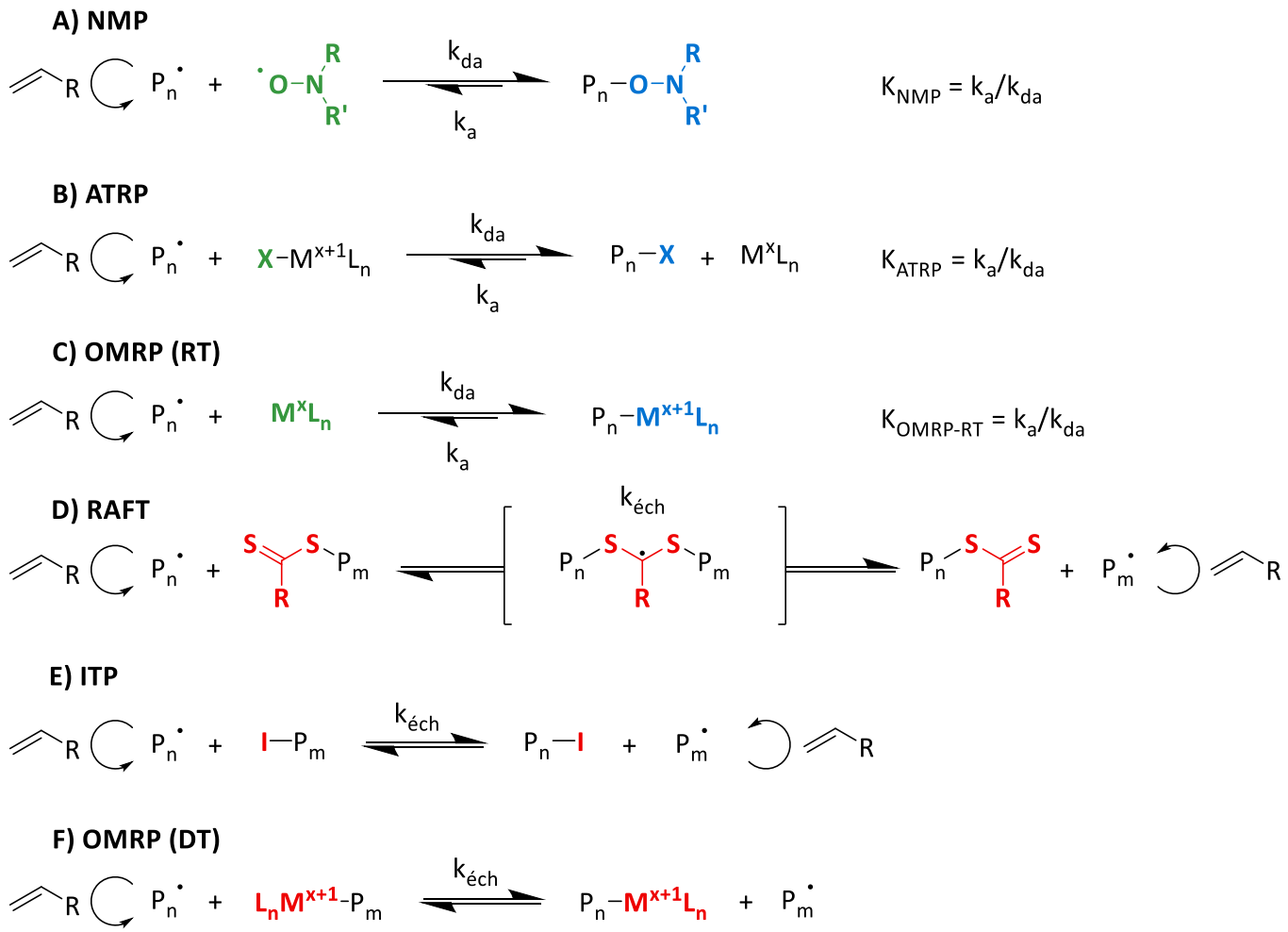


Figure 1.32 : Méthodes de contrôle de la polymérisation radicalaire. A) Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). B) Polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP). C) Polymérisation contrôlée par espèce organométallique (OMRP), mécanisme RT. D) Transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT). E) Polymérisation par transfert d'iode (ITP). F) OMRP, mécanisme DT.

Elles sont classées entre :

- Terminaison réversible (RT) : la chaîne en croissance est « piégée » par la formation d'une liaison, pour obtenir une espèce « dormante » non-réactive, mais qui reste en équilibre avec la forme active. Si l'équilibre est correctement ajusté, il y a alors très peu de radicaux présents instantanément en solution, mais toutes les chaînes restent « disponibles » pour additionner du monomère. Le contrôle de la polymérisation est dépendant de l'équilibre thermodynamique entre les espèces actives et dormantes.[142,148] Les polymérisations ATRP et NMP (Figure 1.32-A et B) ont un mécanisme RT.
- Transfert dégénératif (DT) : les chaînes en croissance participent à un équilibre dynamique dans lequel les chaînes sont constamment échangées entre leur forme active et leur forme dormante par un agent de transfert de chaînes (CTA). Là encore, il y a très peu de radicaux présents instantanément sous forme active. Cependant, le contrôle de la polymérisation n'est pas dépendant d'un équilibre

thermodynamique, puisque que chaque transfert produit autant de chaînes actives qu'il en consomme. Le contrôle dépend alors de la cinétique de la réaction d'échange.[142,158] Les polymérisations RAFT et ITP (Figure 1.32-D et E) ont un mécanisme DT.

- Pour la polymérisation OMRP (Figure 1.32-C et F), des mécanismes RT et DT ont été décrits, en fonction de la nature du centre métallique.[143,162]

La NMP (Figure 1.32-A) fait appel à des agents de contrôle nitroxydes, qui sont des radicaux stables tels que **SG1** (Figure 1.33) ou le tétraméthylpiperidine-N-oxyl (TEMPO).[152] L'espèce dormante est donc une alcoxyamine. Les substituants du nitroxyde doivent être sélectionnés pour que l'énergie de rupture homolytique (BDE) de la liaison polymère-nitroxyde permette la libération de chaînes actives à la température choisie. Les nitroxydes généralement utilisées forment des liaisons O–C très fortes, ce qui rend très difficile la polymérisation de monomères peu activés (notamment VAc et oléfines). La NMP a l'avantage de pouvoir être amorcée par un système unimoléculaire, constituée d'une alcoxyamine dont le substituant constitue le radical amorceur. De nombreux systèmes ont été décrits, et permettent des applications innovantes en chimie des matériaux.[163] D'autres radicaux stables (triazine, verdazyl) contrôlent la polymérisation selon des mécanismes similaires.[164,165]

L'ATRP (Figure 1.32-B) utilise des complexes métalliques, généralement de cuivre(I) comme **(Me$_6$tren)Cu$^+$** (Figure 1.33), pour activer une liaison C–Cl ou C–Br.[149] Un paramètre essentiel est donc le ligand utilisé, car il est responsable de la solubilisation du cuivre dans le milieu réactionnel, et détermine sa réactivité. De nombreux ligands de ce type (des polyamines multidentées, qui peuvent être macrocycliques) sont disponibles à l'achat, et le cuivre(I) est également un précurseur simple à obtenir, ce qui fait de l'ATRP la méthode de CRP la plus utilisée.[147] Elle est très largement décrite dans de nombreuses revues.[147,149,151] En raison des ligands polyamines utilisés, l'ATRP n'est pas compatible avec les monomères contenant des protons acides.[149] Le fer est un métal attractif pour l'ATRP, pour des raisons environnementales, mais les résultats obtenus avec ce métal ne peuvent généralement pas rivaliser avec ceux du cuivre.[151] D'autres métaux plus « halogénophiles » (notamment Ru, Re) peuvent également être utilisés.[150] D'autres modifications de l'ATRP permettent de l'utiliser en présence de certaines quantités d'oxygène (ajout d'un agent réducteur ou d'une enzyme pouvant consommer O_2),[166–168] ou en utilisant les complexes de cuivre dans des quantités extrêmement faibles.[169,170] Enfin, l'ATRP en mode inverse (rATRP) consiste à amorcer la polymérisation de manière conventionnelle (par exemple avec l'azobisisobutyronitrile, AIBN) et à ajouter au milieu réactionnel le *désactivateur* de l'ATRP (par exemple, si l'activateur est un complexe de cuivre(I), le désactivateur est le complexe de cuivre(II) correspondant).[147,149]

La polymérisation RAFT (Figure 1.32-D) emploie des CTA tels que le dithiobenzoate **CP-DTB** (Figure 1.33).[158] Le substituant attaché au soufre doit avoir une énergie d'activation suffisamment basse pour permettre l'échange du groupement avec une chaîne de polymère. Une fois échangé, ce radical doit être suffisamment actif pour amorcer la polymérisation. L'autre substituant contrôle la réactivité des liaisons C–S et

donc la vitesse d'addition/fragmentation. Ces deux groupes doivent donc être adaptés aux monomères utilisés. Enfin, la mise en place de l'équilibre de transfert dégénératif nécessite une production de radicaux externe. La RAFT est donc amorcée par des amorceurs conventionnels (par exemple AIBN). De nombreux CTA ont été développés pour couvrir un large ensemble de monomères.[159–161] Notamment, certains CTA permettent la copolymérisation de monomères peu activés, tels que l'éthylène et le VAc.[171–174] Des CTA ne contenant pas de soufre ont également été développés.[175]

L'ITP (Figure 1.32-E) s'appuie sur des CTA iodoalkyles, généralement fluorés. C'est avant tout une méthode industrielle pour la synthèse de fluoro-polymères,[153–155,176] mais elle a également été utilisée pour la (co-)polymérisation du styrène et de monomères peu activés.[177] Elle a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre mais n'est pas aussi efficace que l'ATRP ou la RAFT pour les monomères usuels.[154]

L'OMRP (Figure 1.32-C et F) utilise des complexes de métaux de transition tels que **Co(acac)$_2$** et **Cp$_2$TiCl** (Figure 1.33).[178,179] Contrairement aux complexes de cuivres de l'ATRP, ces complexes ne réagissent pas avec un halogène, mais sont destinés à piéger directement la chaîne en croissance, similairement aux nitroxydes. La liaison métal-carbone (M–C) étant généralement faible, il y a un équilibre de terminaison réversible. Cependant, en fonction de la concentration d'espèces actives, un mécanisme de transfert dégénératif est également possible.[180] De plus, certains complexes utilisés en OMRP sont également capables d'entrer dans un équilibre ATRP si des espèces halogénées sont présentes.[181,182] Selon les conditions de réaction, il peut donc y avoir des interactions entre plusieurs équilibres différents (*cf* section 1.3.2.2). La BDE de la liaison M–C est affectée par la nature du métal et par les ligands utilisés.[156,157] L'OMRP offre donc de nombreux moyens d'ajuster l'équilibre de terminaison réversible.

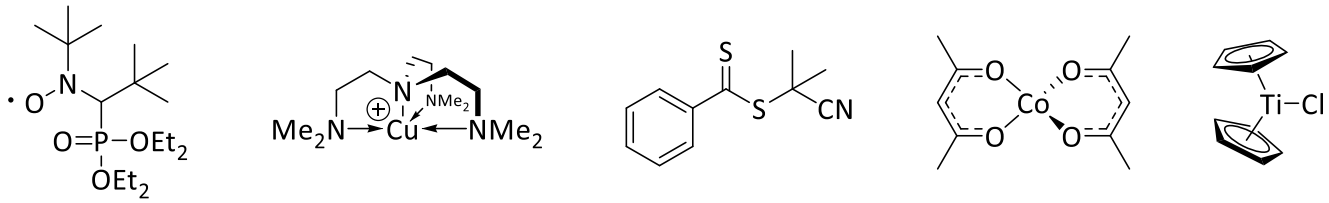


Figure 1.33 : Exemples d'espèces impliquées dans différentes réactions de CRP.

D'autres méthodes de polymérisation emploient des éléments métalliques ou métalloïdes tels que le tellure (TeRP), l'antimoine (SbRP), et le bismuth (BiRP).[183–185] Cependant, les mécanismes mis en œuvre sont souvent de type DT, et les substituants pouvant être modifiés sont des groupes alkyles ou aryles, plutôt que les ligands chélateurs de complexes de métaux de transition, ce qui conduit à des principes de conception différents. Ces méthodes sont plus proches des polymérisation RAFT, et ne feront donc pas partie de la description détaillée de la polymérisation OMRP que nous ferons dans la section 1.3.3. Ces méthodes sont utilisées pour polymériser les monomères peu activés, dont l'éthylène.[186]

1.3.2.2. Interaction de plusieurs mécanismes

Les mécanismes ATRP et OMRP reposent tous les deux sur la présence d'un complexe métallique et d'espèces radicalaires dans le milieu réactionnel. Par conséquent, dans les conditions classiques de l'ATRP, où sont présents un complexe métallique, des chaînes dormantes halogéno-alkyles, et des chaînes actives radicalaires, le métal peut participer à deux réactions (Figure 1.34) : le transfert d'atome d'halogène depuis une chaîne dormante, créant une chaîne active, ou la capture d'un radical alkyle, c'est-à-dire la désactivation d'une chaîne sous la forme d'espèce dormante métal-alkyle.[143,181,182] Il est donc possible de s'assurer que seul l'équilibre OMRP contrôle la réaction : il suffit de ne pas utiliser d'amorceurs halogénés. Cependant, dans les conditions de l'ATRP, la compétition avec un mécanisme OMRP est toujours possible.

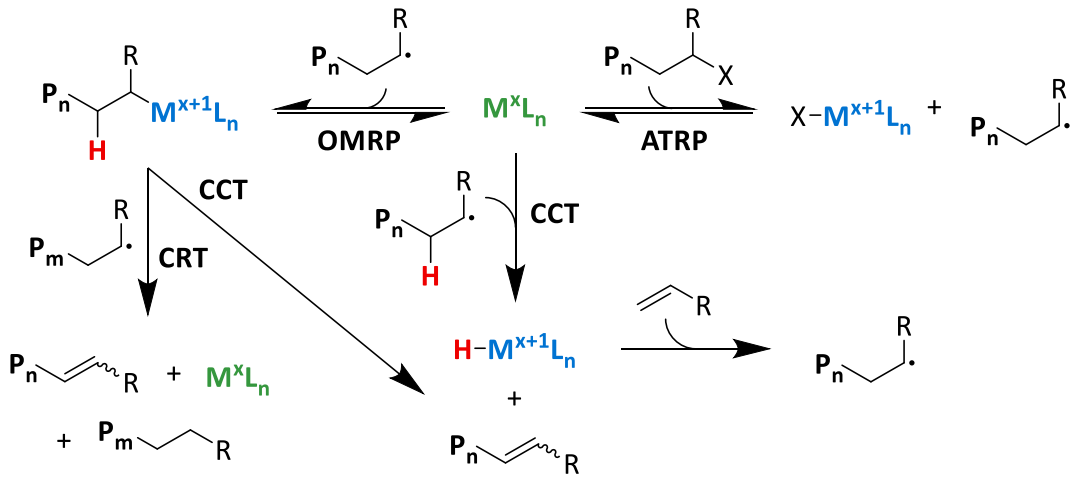


Figure 1.34 : Interactions entre les différents mécanismes en présence d'un complexe métallique.

De plus, le complexe métallique peut catalyser des réactions entre les chaînes en croissance et d'autres espèces. Une réaction de transfert de chaîne catalytique au monomère (CCT) peut, *via* l'abstraction d'un proton d'une chaîne active ou la β-élimination d'une chaîne dormante, produire d'une part un hydrure métallique, qui activera un monomère pour former une nouvelle chaîne, et d'autre part une chaîne morte à terminaison vinyle. Cette réaction est facile à détecter car elle produit des chaînes dont le DP_n est indépendant de la conversion, avec une terminaison vinyle.[181] Les réactions de terminaison peuvent également être catalysées par le centre métallique, un processus appelé CRT, qui n'a pour le moment été confirmé que pour Cu et Fe, et seulement pour la polymérisation des acrylates. La description de ce mécanisme est récente, et la nature exacte du mécanisme n'est pas confirmée.[187] Pour ces deux réactions (CCT et CRT), le complexe métallique est régénéré.[143] Elles dépendent de la concentration du complexe, et peuvent donc être limitées en ATRP en utilisant des concentrations faibles. Cependant, en OMRP, il faut au moins un centre métallique par chaîne en croissance. Le seul moyen de limiter CCT et CRT est alors d'agir directement sur la sphère de coordination du métal en sélectionnant des ligands appropriés.

1.3.2.3. Caractérisation du degré de contrôle

Comme nous l'avons vu, la qualification de « polymérisation contrôlée » s'appuie sur plusieurs critères. Dans la littérature, ils sont généralement définis de la manière suivante[142,148,188] :

1. Cinétique du premier ordre linéaire en fonction du temps : Grâce au mécanisme de désactivation réversible, la concentration de radicaux propagateurs [P•] est constante. La vitesse de propagation est alors

$$-\frac{d[\mathrm{M}]}{dt} = k_p \times [\mathrm{P}^\bullet] \times [\mathrm{M}] = k_{app} \times [\mathrm{M}] \quad (1.1)$$

   Avec [M] la concentration de monomère, k_p la constante de vitesse de propagation et k_{app} la constante apparente. Puis, par intégration,

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{M}]_0}{[\mathrm{M}]}\right) = k_{app} \times t \quad (1.2)$$

   Le tracé semi-logarithmique de la concentration de monomère par rapport au temps doit donc présenter une ligne droite. Cette cinétique n'est pas spécifique à la CRP, car une FRP où les vitesses d'amorçage et de terminaison sont identiques conduit également à une concentration constante de radicaux propagateurs. Dans le cas de la CRP, des déviations à cette cinétique sont observées si l'amorçage est lent (concentration de radicaux plus faible, et donc cinétique plus lente, en début de polymérisation) ou si des réactions de terminaison ont lieu (baisse de la concentration de radicaux, et donc de la cinétique, pendant la polymérisation).
2. Evolution linéaire du degré de polymérisation (ou de la masse molaire) en fonction de la conversion : En l'absence de réactions de terminaison ou de transfert, le nombre de chaînes ne change pas et reste égal au nombre de chaînes produites par l'amorceur ($[\mathrm{I}]_0$) en début de polymérisation. On obtient donc un degré de polymérisation moyen égal au nombre total de monomères ajoutés ($[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]$) divisé par le nombre de chaînes actives ($[\mathrm{I}]_0$) :

$$\mathrm{DP}_n = \frac{[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]_0} = \frac{[\mathrm{M}]_0}{[\mathrm{I}]_0} \times Conv \quad (1.3)$$

   Des déviations sont observées en cas de couplage (des chaînes plus longues que théoriquement prévu sont produites), de transfert (des chaînes mortes plus courtes sont libérées) ou si l'amorçage est lent (les chaînes sont moins nombreuses au début, et ont donc un DP_n plus élevé que prévu).
3. Dispersité faible : Dans une CRP idéale, toutes les chaînes sont amorcées rapidement, et restent vivantes tout au long de la polymérisation. Chaque chaîne a donc une probabilité égale d'additionner du monomère, et une durée égale pendant laquelle ces monomères peuvent être additionnés. Cela conduit à des dispersités faibles (proches de 1). La dispersité augmente en présence de réactions secondaires, ou si la cinétique d'activation-désactivation n'est pas suffisamment rapide par rapport à la vitesse de propagation.

4. Possibilité de réamorçage ou fonctionnalisation du bout de chaîne (ou « chain-end fidelity ») : S'il y a peu de réactions secondaires et de terminaisons, les chaînes obtenues en fin de polymérisation sont des espèces dormantes. Celles-ci peuvent alors être réamorcées par un second monomère pour ajouter un second bloc, ou fonctionnalisées par diverses réactions (selon l'agent de contrôle utilisé). La proportion des chaînes qui peut être ainsi réamorcée ou fonctionnalisée est un indicateur de la qualité du contrôle.

Nous nous appuierons sur ces critères pour discuter de l'efficacité en CRP des différents complexes testés pour l'OMRP.

1.3.3. OMRP : Particularités et applications

1.3.3.1. Métaux impliqués dans des mécanismes OMRP

Parmi les méthodes de CRP, l'OMRP a la particularité d'impliquer des liaisons carbone-métal. La nature du métal est donc un aspect essentiel du contrôle de la polymérisation par cette technique. Des complexes de nombreux métaux de transition ont été testés pour l'OMRP, avec différent niveaux de succès : groupe 4 (Ti), groupe 5 (V), groupe 6 (Cr, Mo), groupe 7 (Mn), groupe 8 (Fe, Os), groupe 9 (Co, Rh), groupe 10 (Ni, Pd).[143,144,156,157] D'autres métaux sont parfois cités (Re, Ru) mais ne semblent en fait avoir été utilisés que dans des mécanismes ATRP.[150,151,189]

Le cobalt est de loin le métal pour lequel la littérature est la plus abondante, et pour lequel les résultats les plus importants ont été obtenus. Nous détaillerons les propriétés des complexes de Co et leurs applications dans la section 1.3.3.2.

Le titane a été étudié de manière approfondie par le groupe d'Asandei,[179] et est, par ailleurs, utilisé pour de nombreuses applications en chimie organique radicalaire.[190,191] Ces deux aspects seront abordés dans la section 1.3.4.

Le rhodium fut le premier métal clairement caractérisé et identifié comme agent OMRP, avec des porphyrines de rhodium(II) capables de polymériser les acrylates et l'acide acrylique.[192] Le mécanisme est remarquable : en présence d'un excès de monomère acrylate, un dimère [Rh^{III}]–monomère–monomère–[Rh^{III}] est formé. Les monomères sont orientés « tête-à-tête », les complexes étant liés aux bouts de chaînes -CH_2-. Ce complexe peut être utilisé pour la photopolymérisation (en lumière visible) des acrylates et acide acrylique : l'une des liaisons Rh–C est rompue et le radical résultant forme du polymère. Cependant, la libération du complexe [Rh^{II}] peut conduire de nouveau à la dimérisation qui constitue l'étape d'amorçage, ce qui entraine la perte de contrôle par consommation de l'agent OMRP. Ce métal n'est donc pas efficace pour la CRP.

Le vanadium (Figure 1.35) a été testé dans le groupe de Shaver pour la polymérisation du VAc et du styrène.[193–195] L'amorçage par des amorceurs conventionnels (AIBN) en présence du complexe de vanadium(III) **20-Cl** conduit à la réduction du métal en vanadium(II) capable de piéger les chaînes en croissance.[195] Le système présente un contrôle seulement OMRP, et seulement pour le VAc. Ceci s'explique par la stabilité de l'espèce **20-PVAc**, due à la fois à l'instabilité du radical PVAc$^{\bullet}$, mais également à la

formation d'un chélate *via* la fonction carbonyle dans l'espèce dormante. Des calculs DFT ont permis de modéliser les espèces dormantes, et ainsi de justifier la réactivité observée en comparant les énergies de rupture de liaison pour différents monomères.[194] Le système peut également être étendu à d'autres esters vinyliques, mais son utilisation est limitée par des réactions de désactivation qui réduisent la durée de vie de l'agent de contrôle.

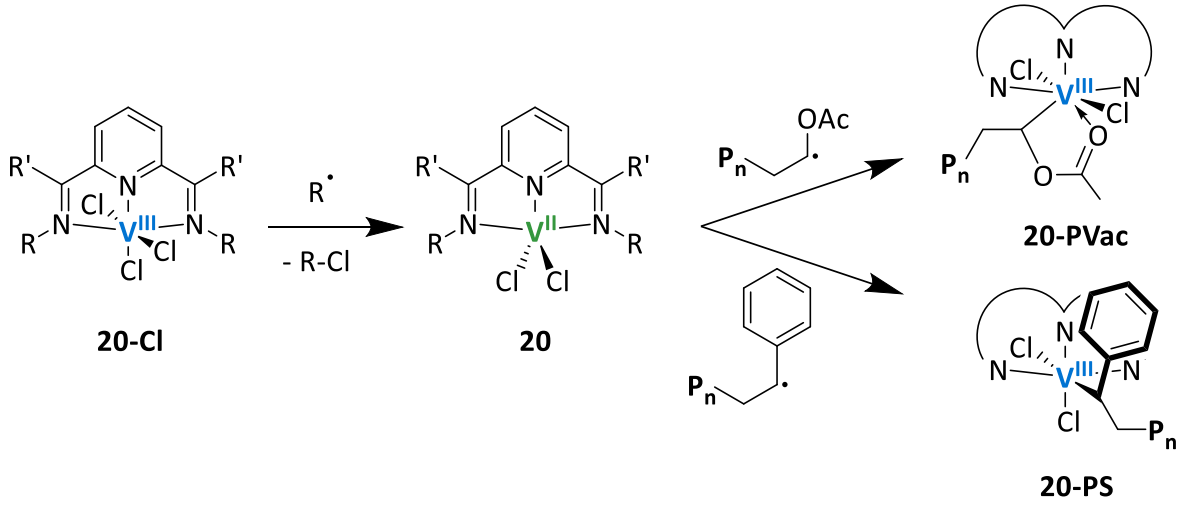


Figure 1.35 : Mécanisme de contrôle OMRP par un complexe de vanadium.

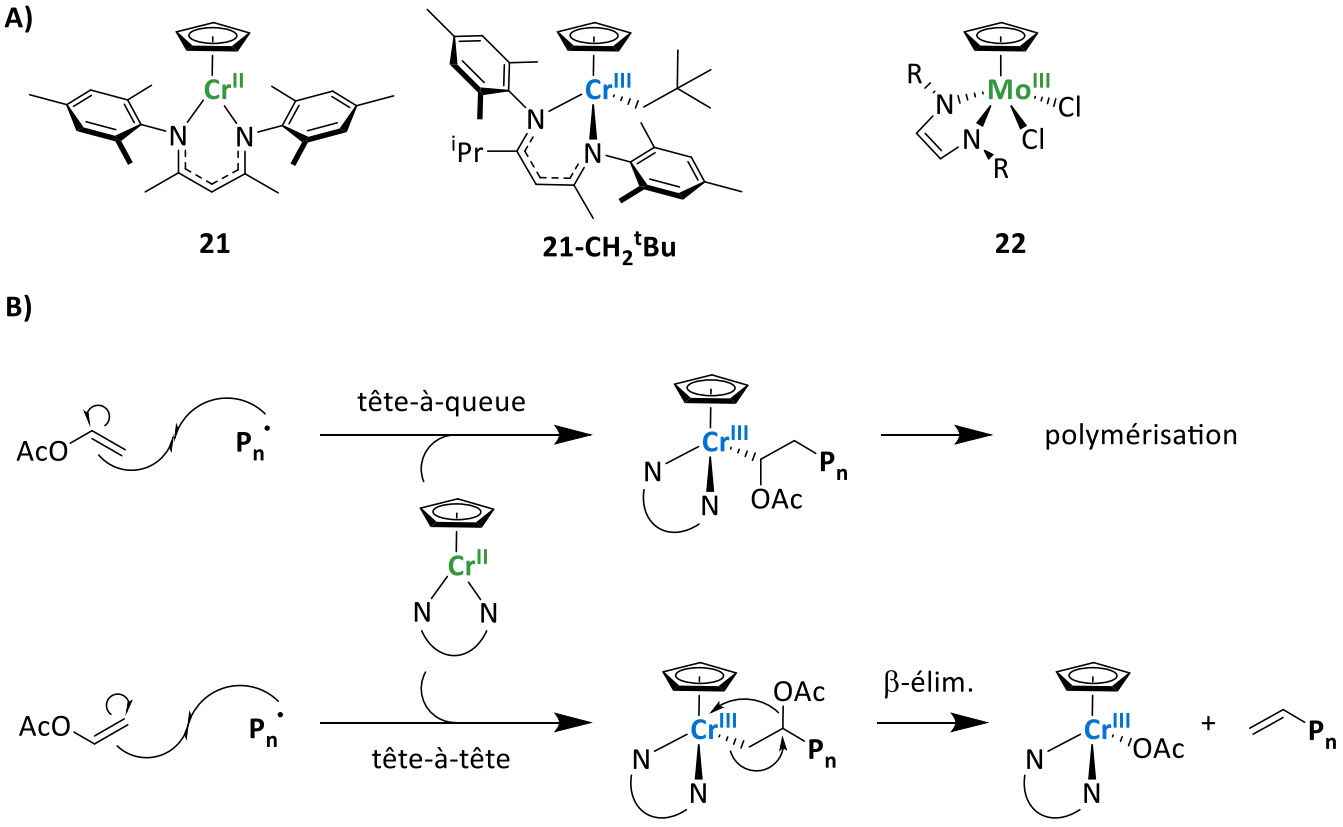
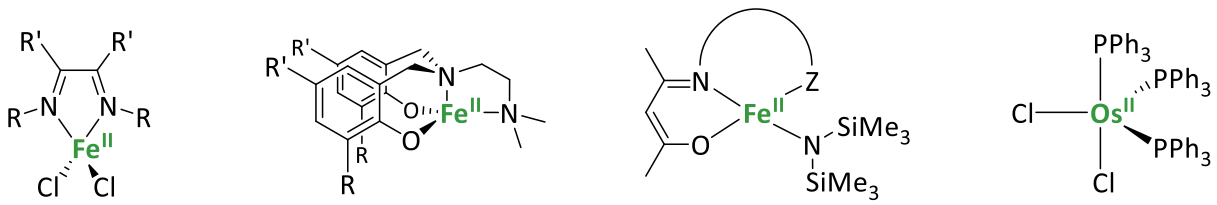


Figure 1.36 : OMRP basée sur les métaux du groupe 6. A) Exemples de complexes de Cr et Mo. B) Polymérisation du VAc et réaction secondaire pour un complexe de Cr.

Les métaux du groupe 6 (Cr, Mo) ont été testés par le groupe de Poli (Figure 1.36-A).[182,196–198] Dans les complexes semi-métallocènes testés **21**, la liaison Cr–styrène s'avère trop faible pour contrôler la polymérisation.[196] Dans les polymérisations de VAc, une réaction de β-élimination de l'acétate suite à l'insertion tête-à-tête forme un complexe [Cr^{III}]–OAc inactif (Figure 1.36-B), ce qui réduit le contrôle obtenu. En présence d'amorceurs d'ATRP, une interaction OMRP-ATRP est observée (*cf* section 1.3.2.2). Un point remarquable est le développement d'un complexe **21-$CH_2{}^tBu$**, qui constitue un système OMRP mono-moléculaire : l'amorçage thermique par rupture homolytique produit l'espèce désactivatrice **21** et un radical réactif néopentyle.[197] Pour le molybdène, l'espèce capable de piéger les radicaux est Mo^{III} et non Mo^{II}. Dans le complexe **22**, l'encombrement stérique des substituants R peut être varié pour changer la force de la liaison Mo–C, permettant le contrôle de la polymérisation du styrène.[198] Là encore, en conditions ATRP, l'interaction OMRP-ATRP est observée. Avec d'autres complexes, une interaction CCT est également présente.[182]

Le fer (Figure 1.37) est le métal pour lequel les interactions OMRP-ATRP-CCT (*cf* section 1.3.2.2) ont été explorées avec le plus de détail.[156,181,199–206] La structure des ligands employés,[205] les substituants de ces ligands,[200,202] mais aussi les conditions de réaction,[206] permettent d'orienter la polymérisation vers un mécanisme ou l'autre. La température est un paramètre particulièrement important : en particulier, des polymérisations mieux contrôlées, à des températures plus basses, peuvent être obtenues avec des amorceurs dont la température de décomposition est faible, tels que le 2,2'-azo-bis-(4-méthoxy-2,4-diméthyle-valéronitrile) (V-70, $T_{1/2}$(10 h) = 30 °C). Ces recherches ont permis d'obtenir l'OMRP contrôlée par le fer du styrène, du MMA et du VAc. La polymérisation du styrène est la mieux contrôlée, atteignant des dispersités $Đ \leq 1{,}3$ avec les complexes amino-bis(phénolate) **24**.[206] Cependant, ces complexes restent plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés dans un mode ATRP.[201,202] Leur intérêt en OMRP est donc pour le moment principalement académique, puisqu'ils ont permis d'explorer les paramètres favorisant un mode de polymérisation ou l'autre, notamment la multiplicité de spin du centre métallique.[200] L'osmium étant plus bas dans le tableau périodique, il est attendu qu'il forme des liaisons plus fortes avec le carbone. Cependant, l'équilibre OMRP est lent en début de polymérisation, ce qui conduit à l'accumulation de chaînes mortes courtes, et donc à des dispersités élevées. Il est lui-aussi plus efficace en ATRP.[189,207]



23 **24** **25** **26**

Figure 1.37 : Exemple de complexes des métaux du groupe 8 utilisés en OMRP.

Les métaux du groupe 10 (Ni, Pd) peuvent subir une rupture homolytique M–C par décomposition thermique ou lorsqu'ils sont exposés à la lumière.[208–212] Cette rupture ne semble généralement pas réversible, et les polymérisations obtenues ne sont pas suffisamment contrôlées.[208,210,211] Cette réactivité pourrait cependant permettre de combiner la polymérisation radicalaire des VPM avec la polymérisation CIP des oléfines réalisable avec ces mêmes complexes **27** et **28** (Figure 1.38).[208,209] Elle a été exploitée récemment dans le groupe de Harth, sur les complexes du type **30**, pour créer la technique de polymérisation par « insertion métal-organique/radical photo-amorcé » (MILRad),[213] sur laquelle nous reviendrons dans la partie 1.4. Des complexes de nickel utilisant des ligands bases de Schiff ont également été testés récemment dans le groupe de Goi pour la polymérisation d'acétate de vinyle, avec un contrôle thermique[214] ou photolytique.[215] Un article récent de ce même groupe présente également une OMRP contrôlée par des complexes similaires mais basés sur le manganèse, un métal pour lequel l'OMRP n'avait jusqu'ici pas été étudiée.[216] Pour ces trois exemples, des dispersités faibles (jusqu'à Đ = 1,1) et des masses molaires proches des masses théoriques peuvent être obtenues en choisissant les substituants appropriés sur les ligands. Cette relation structure-propriétés est expliquée par des calculs DFT.

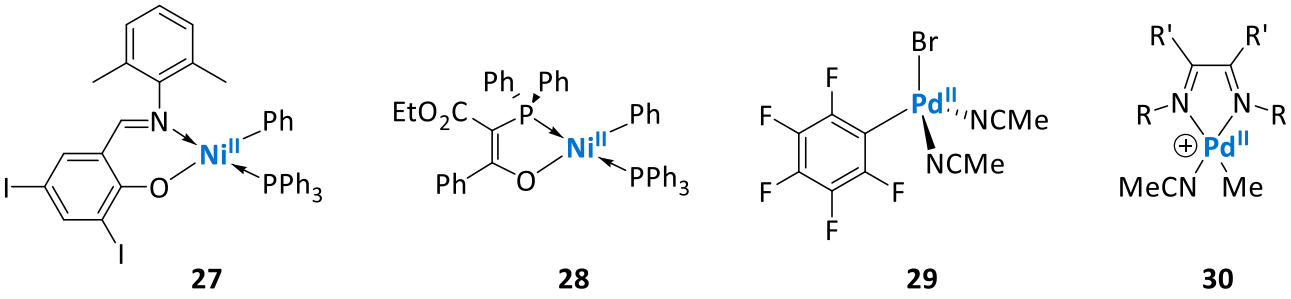


Figure 1.38 : Exemples de complexes de métaux du groupe 10 amorçant des polymérisations radicalaires.

Enfin, des interactions ATRP-OMRP sont également connues pour le cuivre, qui permettent d'expliquer certaines réactions parallèles pouvant perturber l'ATRP (transferts de chaîne et terminaisons catalysées par le cuivre). Cependant, le cuivre en lui-même ne permet pas l'OMRP.[143]

Ainsi, de nombreux métaux participent à des processus OMRP. Ces réactions ont permis une meilleure compréhension des mécanismes mis en œuvre pendant l'OMRP et l'ATRP. La chimie de coordination, les études cinétiques, et les calculs théoriques DFT sont les éléments essentiels qui ont permis ces découvertes. Cependant, les métaux décrits jusqu'ici ne sont pas suffisamment efficaces pour permettre leur application à la synthèse de matériaux innovants, contrairement au cobalt, que nous allons maintenant aborder.

1.3.3.2. Evolution de la Co-OMRP

Les complexes de cobalt sont les plus fréquemment utilisés et étudiés en OMRP. Dès 1994, peu après ses travaux sur le rhodium, Wayland démontre la polymérisation vivante d'acrylates avec des porphyrines de cobalt(II).[217,218] Les systèmes mono-moléculaires

[Co^{III}]-alkyle semblent alors peu efficaces. Des polymérisations plus simples et mieux contrôlées sont obtenues avec des complexes [Co^{II}] et des sources de radicaux conventionnelles telles que le V-70, dont le temps de demi-vie aux températures utilisées est très court (11 minutes à 60 °C) et donc plus adapté à des polymérisations à température modérée. Le mécanisme de contrôle prédominant est DT, ce qui conduit à une période d'induction tant que la concentration de radicaux produits ne dépasse pas la concentration de complexe désactivateur.[180]

Depuis, le potentiel du cobalt pour l'OMRP a été testé avec de nombreux ligands différents, appartenant à 4 classes principales (Figure 1.39) : les porphyrines **31**, les cobaloximes **32**, les complexes de bases de Schiff **33**, et les complexes de ligands acétylacétonates **34**. Les méthodes de synthèse de ces complexes, et en particulier des complexes alkylcobalt correspondant tels que **34-PVAc** et **34-CH$_2$X**, ainsi que les utilisations de ces complexes comme sources de radicaux et comme agents OMRP, ont été recensées en détail dans une revue de Demarteau *et al.*[219] L'OMRP contrôlée par le cobalt (également appelée CMRP) est également au centre de plusieurs revues générales sur l'OMRP.[143,144,156,157]

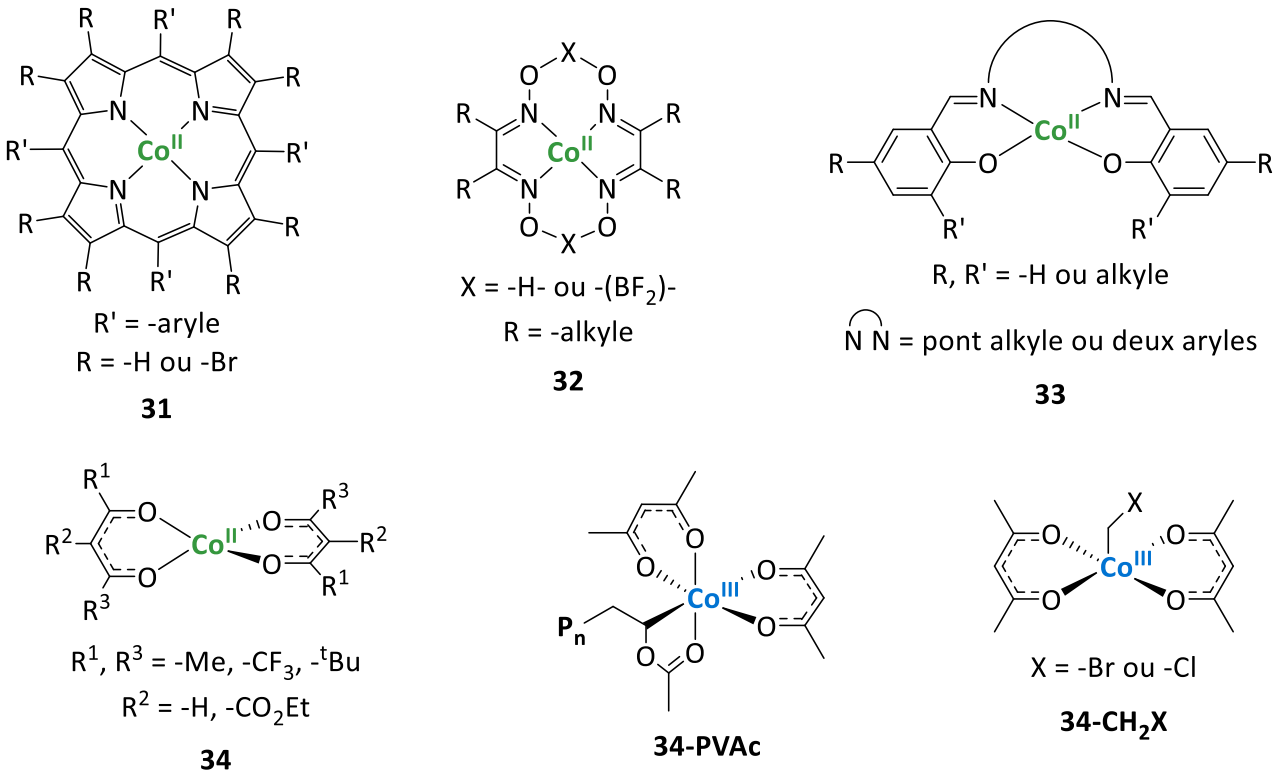


Figure 1.39 : Exemples de complexes de cobalt utilisés en OMRP.

Les porphyrines de cobalt **31** peuvent être utilisées pour la CRP des acrylates, et permettent également la copolymérisation de VAc.[157,219] Avec le MMA, le mécanisme CCT prédomine, formant des chaînes de PMMA à terminaisons vinyle qui peuvent être utilisés comme macro-monomères. La présence de CCT dépend de la propension du système à favoriser les β-éliminations. Les propriétés du système sont donc affectées à la fois par le monomère (le MMA est bien plus susceptible à la β-élimination que l'acrylate de méthyle,

par exemple), par le complexe (un complexe plus encombré peut limiter l'abstraction de protons par le centre métallique), et par les conditions de réaction (notamment la température).[220] L'amorçage est généralement thermique, mais la photolyse de la liaison Co–C a également été utilisée pour le contrôle de l'OMRP à température ambiante des acrylates.[221] Avec des substituants permettant la solubilité dans l'eau (tels que R' = -Ph(SO_3)Na), la polymérisation de l'acide acrylique est également possible.[222] Enfin, des complexes hétéro-binucléaires cobalt-terre rare ont récemment été utilisés pour la photopolymérisation isospécifique des acrylamides. Des porphyrines de cobalt sont substituées par un macrocycle polyamine permettant de complexer un acide de Lewis tel que La(OTf)$_3$, et dans ces conditions l'OMRP produit un polymère avec un taux de dyades m > 80% avec 1,2 < Đ < 1,5.[223]

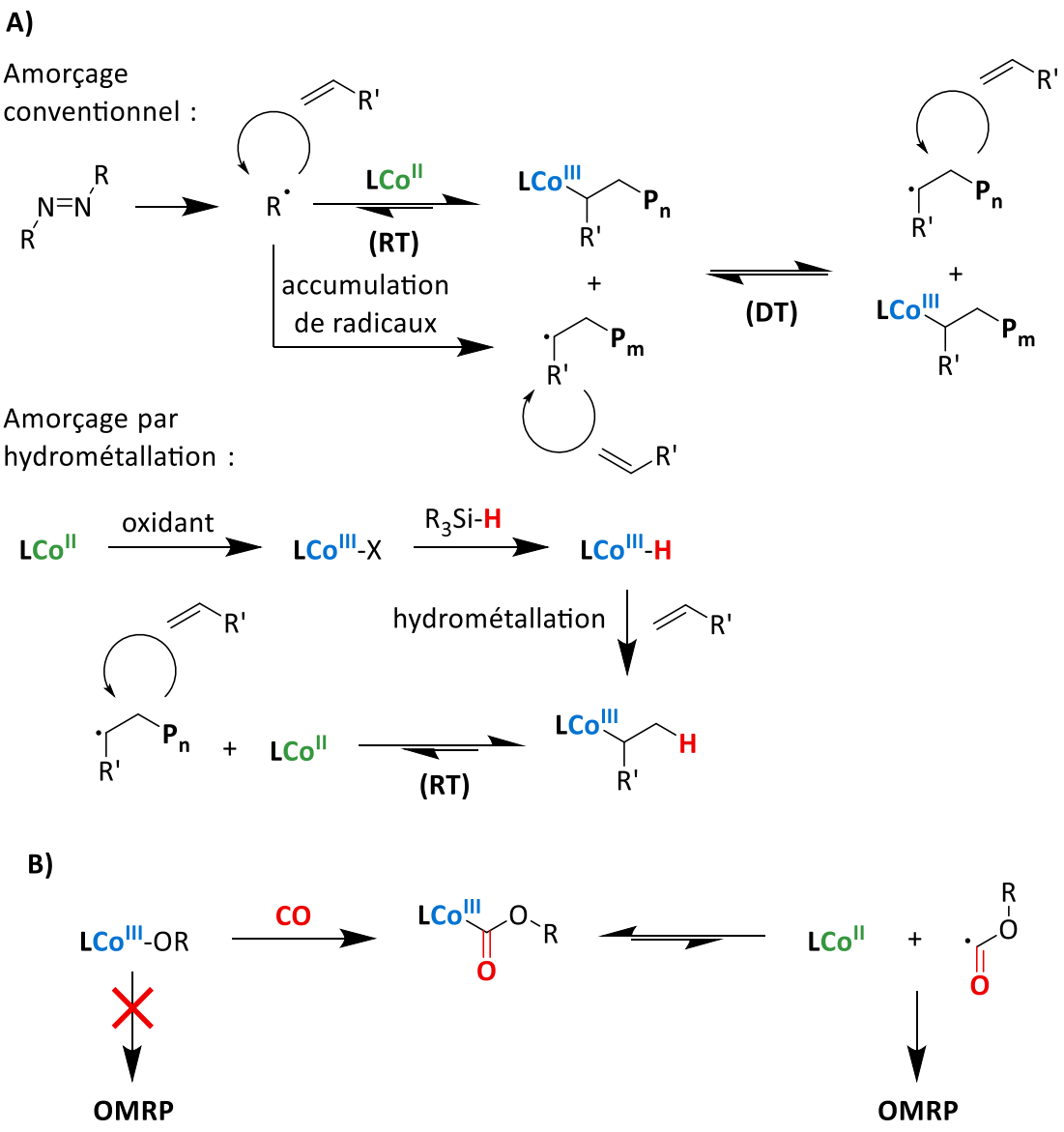


Figure 1.40 : Réactivité des complexes de cobalt à ligands bases de Schiff. A) Amorçage conventionnel comparé à l'amorçage par hydrométallation. B) Insertion de CO dans la liaison Co–O.

Les cobaloximes **32** sont utilisées pour la polymérisation CCT. Ces complexes favorisent un taux élevé de transfert de chaînes, pour MMA mais également avec le styrène et l'*alpha*-méthyle-styrène.[220]

Les complexes de bases de Schiff **33** sont utilisés pour l'OMRP,[156,157] mais aussi dans de nombreuses réactions organiques, notamment en catalyse.[219] Un intermédiaire fréquent dans ces réactions est l'hydrure de cobalt, souvent formé par β-élimination, mais également par transmétallation avec un silane $R_3Si–H$. Cette réactivité a été utilisée pour un amorçage ne nécessitant pas d'amorceur thermique (Figure 1.40-A) : l'hydrure de cobalt formé *in situ* réagit avec un monomère pour former une espèce alkylcobalt, puis la polymérisation se poursuit par un mode RT. Ce mécanisme permet d'éviter la période d'induction observée avec les porphyrines, et exclue le mode DT.[224] Ces complexes présentent également la capacité d'insérer le monoxyde de carbone dans la liaison Co–O (Figure 1.40-B). Ce mécanisme permet de produire des complexes cobalt-acyles à partir de cobalt-alcoxydes,[225] mais également de commuter des copolymérisations alternées par ouverture de cycles d'époxydes/anhydrides (ROCOP), dans lesquelles le bout de chaîne forme une liaison Co–O, vers un mode OMRP avec une liaison Co–C pour copolymériser des acrylates.[226,227]

Enfin, les complexes bis(acétylacétonates) **34** ont été étudiés en détail pour l'OMRP de nombreux monomères, en particulier les monomères peu activés : esters vinyliques, mais aussi N-vinyl amides, oléfines, et monomères fluorés.[144,219] Le complexe de cobalt(II) **34** peut être utilisé comme agent de contrôle avec un amorceur conventionnel (V-70),[178] mais des polymérisations mieux contrôlées ont pu être obtenues lorsque le macro-amorceur **34-PVAc** est utilisé.[144,228] Comme pour les complexes présentés précédemment, la thermolyse de la liaison Co–PVAc produit une chaîne active et un complexe désactivateur (agent de contrôle). Le complexe **Co(acac)$_2$** (R_1 = R_3 = -Me, R_2 = -H) est particulièrement efficace pour la polymérisation du VAc,[178] la liaison Co–C formée pendant l'OMRP du VAc présente une énergie adaptée. De plus, l'espèce dormante formée a une énergie de rupture de liaison similaire pour une addition « tête-à-tête » ou une addition « tête-à-queue » (Figure 1.41-A). Cela évite l'accumulation de chaînes au réamorçage lent, et permet donc de conserver des dispersités faibles, et une cinétique de polymérisation convenable. Ces hypothèses ont été confirmées expérimentalement et par des calculs DFT.[145] L'OMRP avec **Co(acac)$_2$** présente des propriétés similaires à celle contrôlée par les porphyrines : le mode de contrôle DT prédomine, avec une période d'induction. Cependant, en présence de pyridine ou même de traces d'eau, la période d'induction disparaît, et le mode de contrôle est RT. Ce comportement est dû à l'occupation d'un des sites de coordination du cobalt par le ligand pyridine ou H_2O (Figure 1.41-B).[228] Une publication récente indique que la coordination de ce même site par le groupe nitrile de l'amorceur est également possible dans les complexes **33**.[229]

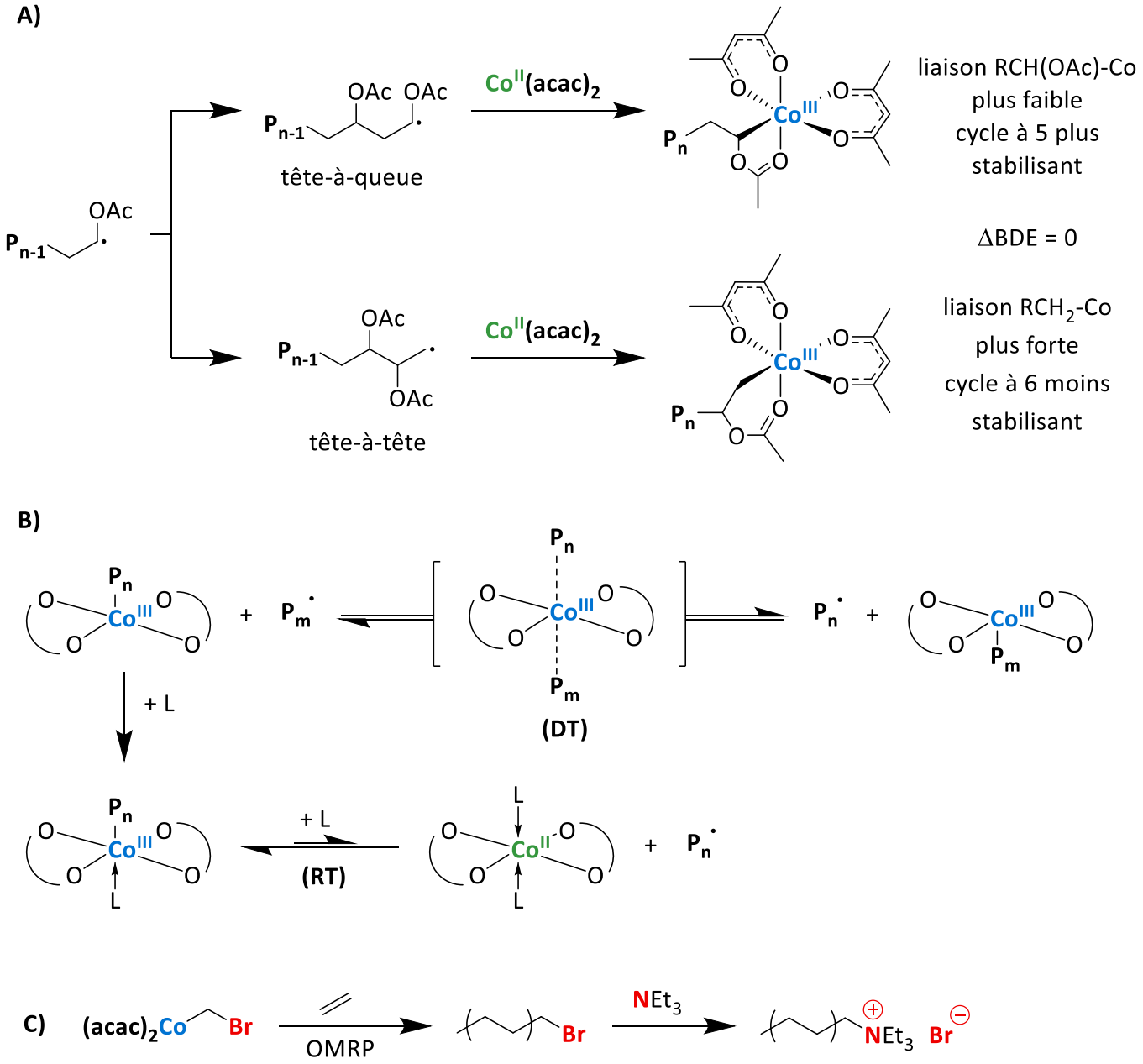


Figure 1.41 : Réactivité de **Co(acac)$_2$** en OMRP. A) Stabilisation des espèces produites par propagation tête-à-queue et tête-à-tête. B) Contrôle du mode RT ou DT par la présence d'un ligand L = pyridine ou H_2O. C) OMRP de l'éthylène et fonctionnalisation par quaternisation avec un bout de chaîne -CH_2Br.

Co(acac)$_2$ a également été utilisé pour la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères polaires.[230] Cette méthode nécessite des pressions relativement élevées (10-50 bars), mais permet l'incorporation de quantités importantes d'éthylène (jusqu'à 54 %) dans le PVAc, pour former des polymères EVA linéaires et monodisperses.[231] L'analyse RMN démontre que le copolymère est statistique, et l'incorporation d'éthylène peut être variée en cours de polymérisation pour créer des polymères « pseudo-blocs ». L'utilisation de pressions et températures élevées (500 bars, 60-100 °C) permet l'homopolymérisation de l'éthylène à partir du macroamorceur **34-PVAc**.[232] Des

complexes halométhylcobalt **34-CH_2X** ont également été synthétisés par une réaction radicalaire multicomposants utilisant un amorceur conventionnel et le tris(triméthylsilyl)silane. Ce dernier permet une déhalogénation radicalaire pour produire un radical $XCH_2^{\bullet}$, qui peut être capturé par le complexe de cobalt(II).[233] L'halogène présent dans **34-CH_2X** sert ensuite à produire des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne (Figure 1.41-C).[232] Pour les complexes **34**, la réaction de CCT n'est généralement pas observée. Cependant, un complexe similaire remplaçant les ligands acac par des ligands 9-oxyphénalénone est le premier à permettre la CCT du VAc.[234]

Les complexes de cobalt, et en particulier **$Co(acac)_2$**, ont donc permis des développement importants dans le domaine de l'OMRP. Les complexes de titane ont, comparativement, reçu moins d'attention. Pourtant, comme nous allons le voir dans la section suivante, leur réactivité pourrait permettre des innovations en OMRP.

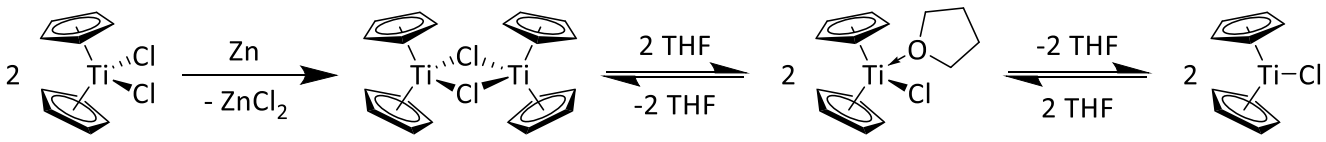
1.3.4. Réactivité du Ti^{III} et Ti-OMRP

1.3.4.1. Le titane en synthèse organique

La polymérisation OMRP par des complexes de titane (Ti-OMRP), telle qu'étudiée principalement par le groupe d'Asandei,[179,235–243] diffère des autres techniques de CRP par son mode d'activation et d'amorçage, qui repose sur la réactivité du titane(III). Pour comprendre ce point, il est nécessaire de présenter l'utilisation du titane dans les réactions de chimie organique, en particulier les réactions radicalaires.

Les complexes de Ti^{III} sont des réducteurs à 1 électron, car l'état d'oxydation IV est le plus stable (complexe d^0). En particulier, $TiCl_3$,[244] Cp_2TiCl (le réactif de Nugent-RajanBabu),[191,245] ou des dérivés de bases de Schiff[246] sont fréquemment utilisés pour diverses réactions stœchiométriques[245,247–249] ou catalytiques.[191,250]

Le chlorure de titanocène (Cp_2TiCl) **36** étant très sensible à l'oxygène, il est rarement isolé, et est plus généralement préparé in situ à partir du dichlorure de titanocène (Cp_2TiCl_2) **35**, qui est stable et commercial, par réduction avec un métal ou alliage (Figure 1.42). Le zinc est le plus fréquemment utilisé, mais d'autres, tels que le manganèse, sont également représentés dans la littérature.[248,251] Le sel métallique coproduit par la réaction (par exemple, $ZnCl_2$) est un acide de Lewis, mais n'intervient généralement pas dans les réactions qui suivent. **36** tend à former le dimère $[Cp_2TiCl]_2$, **$(36)_2$**, avec deux μ-Cl (Figure 1.42), mais en solution dans un solvant coordinant tel que le THF ou le 1,4-dioxane, il se sépare en complexes tétraédriques **36-THF** avec une position occupée par une molécule de solvant.[251,252] La coordination du solvant est relativement faible, ce qui rend le centre métallique disponible pour de nombreuses réactions de transfert d'électron.



35 **$(36)_2$** **36-THF** **36**

Figure 1.42 : Réduction de Cp_2TiCl_2 et dissociation du dimère $[Cp_2TiCl]_2$ en $Cp_2TiCl(THF)$.

La première réaction de ce type, découverte en 1988 par Nugent et RajanBabu,[245] est l'ouverture des époxydes, et l'addition subséquente du radical produit sur un groupe vinyle. Cette addition peut être intramoléculaire (Figure 1.43, voie I) ou intermoléculaire (Figure 1.43, voie II).[249] En l'absence d'une espèce vinylique (Figure 1.43, voie III), le radical peut également abstraire un proton d'une source telle que le 1,4-cyclohexadiène (CHD). Après ces réactions, un alcool est produit après élimination acide du titane. Enfin, en l'absence de tout autre substrat, le radical peut être piégé par un second équivalent de Cp_2TiCl, puis désoxygéné par élimination d'oxydes de titane (Figure 1.43, voie IV).[247] Dans les conditions d'addition intermoléculaire utilisées (température ambiante, 10 équivalents d'une espèce vinylique telle que le MMA, temps de réactions de 10-15 minutes), aucune polymérisation ou oligomérisation n'est observée.

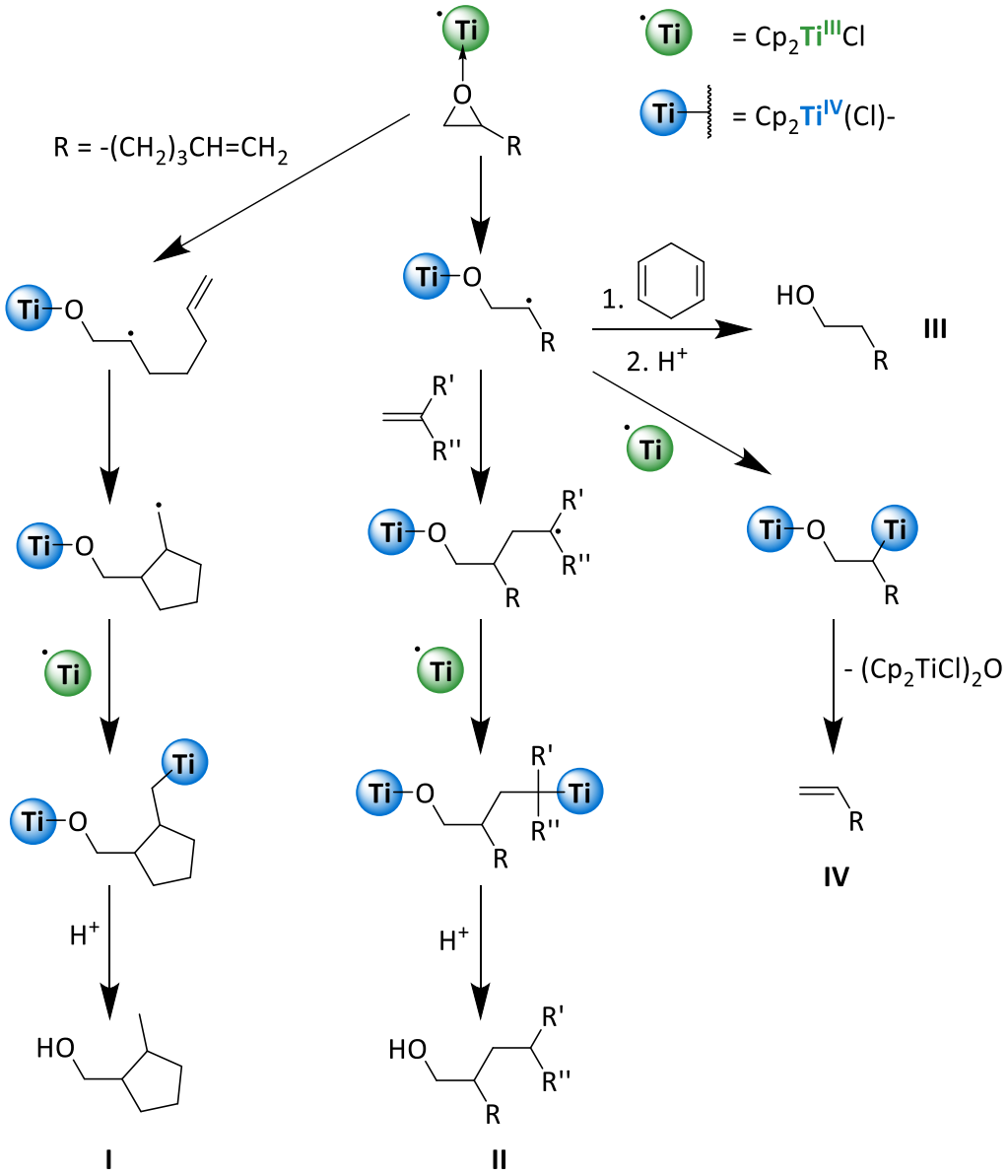


Figure 1.43 : Réactions de Cp_2TiCl avec les époxydes. L'ouverture vers un radical secondaire, telle que représentée, est majoritaire par rapport à l'ouverture vers un radical primaire, moins stable.

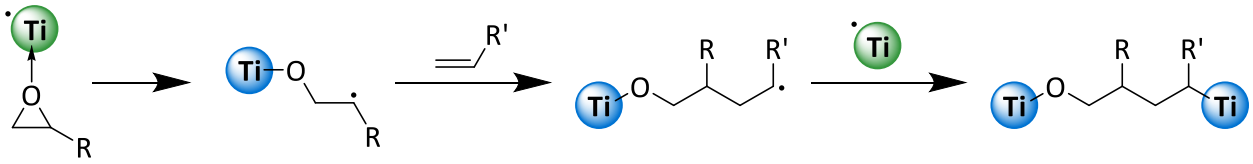
La réaction de transfert d'un électron par Cp_2TiCl a ensuite été étendue à de nombreux groupes fonctionnels. La revue récente de Martínez *et al.*[251] recense 17 types de groupes différents, dont des cycles comme les époxydes et aziridines, des groupes contenant des doubles liaisons C=O et C=N, des groupes halogénés, etc. Ces réactions reposent toutes sur des intermédiaires contenant un radical alkyle (ou parfois allyle), qui peut être recapturé par un complexe de titane(III).

Enfin, une publication récente a étudié l'utilisation d'un complexe titane(IV)-alkyle pour produire un complexe de titane(III) et un radical alkyle par homolyse. Dans ce cas, le métal est lié à un ligand phosphino-trialcoxyde (PO_3) et non à des Cp, et la rupture de la liaison n'a lieu qu'en présence d'un solvant coordinant comme le THF. Cette réactivité a été exploitée pour transférer des radicaux alkyles.[253]

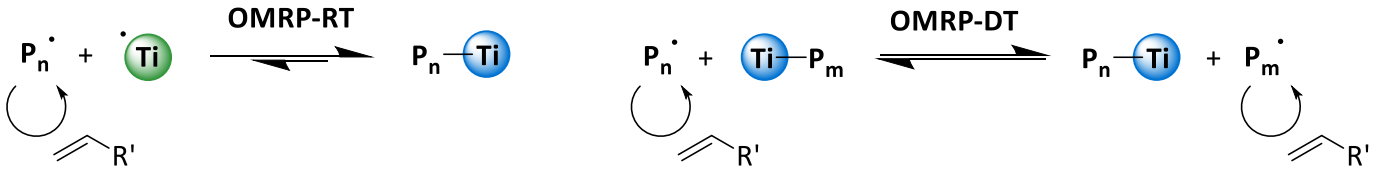
La capacité du titane(III) à produire un radical alkyle à partir de différentes fonctions a été l'inspiration des recherches d'Asandei et Moran sur la Ti-OMRP.

1.3.4.2. Amorçage et contrôle de la polymérisation

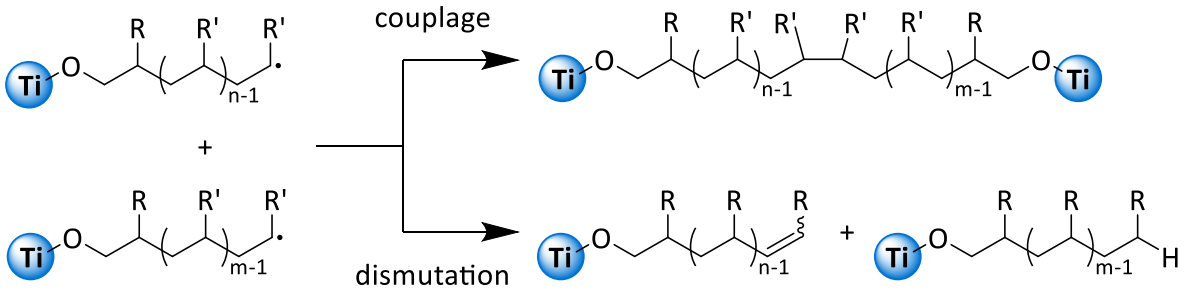
Amorçage :



Propagation contrôlée :



Terminaison :



Hydrolyse :

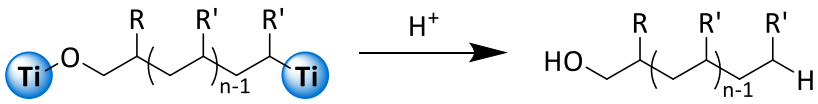


Figure 1.44 : Mécanismes impliqués dans la polymérisation Ti-OMRP avec amorçage par ouverture d'époxyde.

Les premières recherches d'Asandei et Moran en Ti-OMRP[238] emploient la réduction de Cp_2TiCl_2 par le zinc (*cf* Figure 1.42) et la réaction d'ouverture d'époxyde (*cf* Figure 1.43) décrites dans la partie précédente pour amorcer une polymérisation radicalaire : le radical carboné produit par l'ouverture est exposé à un excès de monomère vinylique, ce qui permet la croissance des chaînes (Figure 1.44). Une température élevée (60-120 °C) est nécessaire pour permettre cette réaction. Les réactions de propagation et de terminaison sont les mêmes que pour toutes les CRP. Un équivalent de titane(III) ayant été consommé à l'amorçage, un second équivalent est nécessaire pour obtenir un équilibre OMRP. Les études d'Asandei ne permettent pas de conclure sur le mode (RT ou DT) du mécanisme, et les auteurs considèrent simplement une combinaison des deux mécanismes. En fin de polymérisation, les deux bouts de chaînes peuvent être hydrolysés pour retirer le titane et obtenir un polymère incolore.

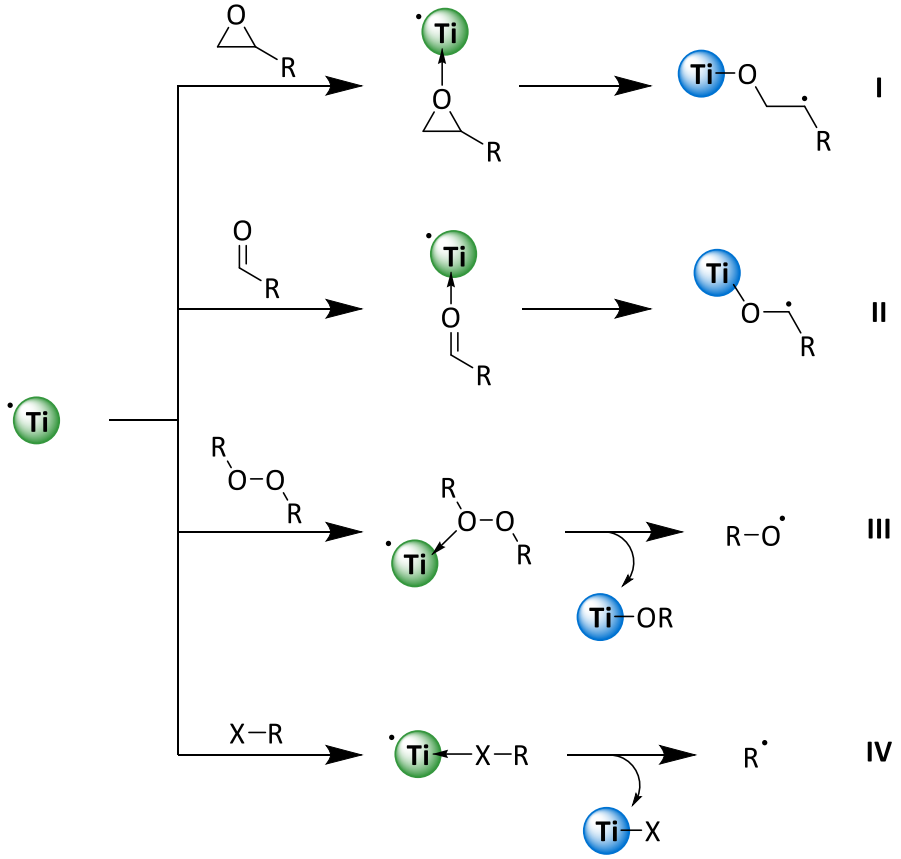


Figure 1.45 : Systèmes amorceurs testés pour la Ti-OMRP.

Par la suite, les amorceurs suivants ont été testés par le même groupe :

- Aldéhydes (Figure 1.45, voie II) : par transfert d'un électron pour former une espèce $[Ti]–O–CH_2^{\bullet}$.[179,237]
- Peroxydes (Figure 1.45, voie III) : par réaction rédox pour produire un complexe titane(IV)-peroxyde et un radical alcoxyle. L'homolyse thermique de l'amorceur n'entre pas en jeu car, aux températures employées, elle est beaucoup plus lente que la réaction rédox.[179,242]

- Halogénoalcanes (Figure 1.45, voie IV) : le titane(III) peut abstraire l'halogène et produire un radical, comme en ATRP. Cependant, en présence de deux équivalents de titane par amorceur, le mécanisme est strictement OMRP, ce que les auteurs confirment en observant l'absence de tout bout de chaîne halogéné.[179]

Cependant, l'utilisation d'amorceurs conventionnels de type AIBN ou V-70 n'a pas été décrite. L'amorçage par « sacrifice » d'un équivalent de Ti^{III} présente l'avantage d'introduire des fonctionnalités en bout de chaîne (alcool à partir des époxydes et aldéhydes), et l'inconvénient de permettre aux différentes voies de réactions présentées dans la section précédente (désoxygénation, couplage, *cf* Figure 1.43) d'entrer en compétition avec l'amorçage. Ainsi, les efficacités d'amorceurs rapportées par Asandei sont rarement proches de 1.[179]

Les monomères utilisés se limitent au styrène et à ses dérivés substitués (*p*-Cl-styrène, *p*-^{t}Bu-styrène et *p*-MeO-styrène).[238] La copolymérisation de *p*-MeO-styrène est une observation particulièrement intéressante car ce monomère ne peut pas être polymérisé en ATRP.[254]

1.3.4.3. Optimisation des paramètres pour la Ti-OMRP

Les publications du groupe d'Asandei décrivent différents paramètres qui peuvent être optimisés pour obtenir le meilleur contrôle possible sur la polymérisation :

1. Amorceur : L'amorceur choisi a un impact important sur l'efficacité de l'amorçage, et parfois sur la dispersité obtenue. L'explication de cet effet est claire pour certains amorceurs portant des groupes pouvant conduire à des réactions secondaires (-OH, $-NO_2$).[237] D'autres effets sont plus difficiles à expliquer. Par exemple, pour la polymérisation amorcée par l'ouverture d'époxydes, les diépoxydes ont une efficacité bien supérieure aux époxydes monofonctionnels. Les auteurs évoquent la possibilité d'une chélation stabilisante en présence de plusieurs atomes d'oxygène, mais aucun mécanisme concret n'a été démontré.[238]
2. Ligands du complexe : Les ligands Cp semblent essentiels à la réactivité OMRP. Des ligands tels que les phtalocyanines ne permettent pas la réduction du complexe, et ne contrôlent donc pas la polymérisation. De même, Cp_2TiF_2 et Cp_2TiMe_2, ne sont pas réduits par le zinc et sont donc inactifs. Enfin, le degré d'oxydation du métal est évidemment essentiel, et un complexe de titane(II) tel que $Cp_2Ti(CO)_2$ est donc également inactif. Les complexes contenant des ligands perméthylecyclopentadienyl (Cp*) sont à la fois difficiles à réduire[239] et forment des liaisons Ti–C trop fortes,[240] à cause de l'effet électrodonneur des groupes méthyle. Les métallocènes et les semi-métallocènes peuvent tous deux contrôler la polymérisation, mais les métallocènes sont nettement supérieurs vis-à-vis des efficacités d'amorçage obtenues. Enfin, la présence d'un unique substituant alkyle ou aryle sur Cp n'a pas d'influence significative sur la

polymérisation, probablement car les effets électroniques et stériques se compensent.

3. Solvant : Un solvant coordinant est essentiel pour la réduction du complexe (*cf* Figure 1.42). Ainsi, en présence d'un solvant non-coordinant comme le toluène, le titane est difficile à réduire et, une fois réduit, peu soluble, car il reste sous forme de dimère. Celui-ci ne permet pas de contrôler la polymérisation. Ce problème se retrouve pour la polymérisation en masse du styrène. Il est possible d'y remédier en ajoutant plusieurs équivalents d'un ligand faiblement coordinant, comme la triphénylphosphine. A l'inverse, des solvants trop fortement coordinants, tels que la pyridine et l'acétonitrile, bloquent irréversiblement le site de coordination nécessaire aux réactions d'amorçage et à la capture de radicaux.[236]
4. Réducteur : De nombreux réducteurs métalliques ont été testés, mais Zn semble être le seul qui donne lieu à une polymérisation réellement contrôlée. La raison de cette observation n'est pas claire, car d'autres métaux tels que Mn sont connus pour la réduction de Cp_2TiCl_2. Asandei émet l'hypothèse que Zn pourrait être impliqué dans l'ouverture de l'époxyde et/ou la terminaison réversible, mais aucun mécanisme concret n'a été démontré. Le zinc étant sous forme hétérogène, il doit être utilisé en excès car sa surface disponible peut être faible.[235]
5. Déshydratant : La présence d'un agent asséchant dans le milieu est bénéfique pour la polymérisation, tant que celui-ci ne peut réagir avec le complexe. C'est le cas en particulier pour l'hydrure de calcium CaH_2, qui permet d'obtenir des polymérisations plus reproductibles en éliminant les traces d'eau, qui pourraient hydrolyser la liaison Ti–C.[236]

1.3.4.4. Autres systèmes basés sur le titane

En parallèle des recherches d'Asandei, quelques travaux indépendants décrivent l'utilisation de titane en polymérisation radicalaire.

Les travaux de Grishin *et al.*[255,256] montre la possibilité d'obtenir une OMRP du styrène et du MMA avec un système composé de Cp_2TiCl_2 et de l'amorceur AIBN. Ici, le titane n'est pas pré-réduit, et le mécanisme invoqué implique donc l'abstraction d'un Cl par l'amorceur, d'une manière similaire à ce qui a été démontré pour les complexes de vanadium (*cf* section 1.3.3.1). Les dispersités présentées sont cependant élevées (> 1,9).

Un autre article décrit un système similaire mais basé sur l'amorceur 1-chloro-1-phényl-éthane, à des températures élevées (130 °C). Un seul équivalent de complexe par amorceur est utilisé et, dans ces conditions, le mécanisme ATRP est plus probable.[257]

Enfin, un article décrit un système combinant le semi-métallocène Cp^*TiMe_3, l'activateur CIP $[Ph3C^+(F_5C_6)_4B^-]$, et le réducteur Zn. Si ce système peut sembler similaire à celui d'Asandei, la polymérisation décrite n'est en fait pas radicalaire, car le polymère obtenu est isotactique.[258]

Ainsi, en ce qui concerne la Ti-OMRP, le système décrit par Asandei reste le plus efficace et le mieux décrit.

1.3.4.5. Homolyse titane-carbone dans les systèmes catalytiques

L'homolyse Ti–C est l'étape essentielle de la polymérisation Ti-OMRP. Cependant, les publications du groupe de Ehm montrent que cette réaction est aussi présente dans des conditions de CIP.[259–263] En effet, certaines réactions de transfert au solvant[259,261,262] ou au monomère,[262] observées en polymérisation du propylène et du 1-hexène, sont expliquées par un mécanisme radicalaire : homolyse Ti–C libérant la chaîne de polymère dont le bout est un radical, transfert *radicalaire* d'un atome d'hydrogène, puis recombinaison du nouveau radical (benzyle généré à partir du toluène ou allyle généré à partir du 1-hexène) avec un centre métallique.[263] Des modélisations DFT ont permis d'expliquer l'influence des conditions de polymérisation sur ce mécanisme, mais également l'impact de la nature du métal (Ti ou Zr) et des ligands sur la compétition entre homolyse et propagation par insertion.[260]

L'existence d'un mécanisme radicalaire semble dépendre de la nature du métal : le transfert au solvant observé dans la polymérisation du styrène par des complexes de Sc s'opérerait par une activation de liaison C–H dans la sphère de coordination du Sc, sans homolyse.[263,264] Par contre, un mécanisme radicalaire a également été décrit dans une polymérisation catalytique de l'éthylène par Ni, où des radicaux générés dans le milieu réactionnel ont été incorporés en bout de chaîne, indiquant la capacité du centre métallique à capturer les radicaux (incorporation au bout de chaîne « amorceur »), à les libérer (incorporation au bout de chaîne « terminal »), ou les deux.[265]

Ces articles expliquent donc comment des coupures homolytiques métal-carbone peuvent avoir lieu dans des systèmes de polymérisation, notamment avec des catalyseurs au titane.

1.3.5. Conclusion

Comme nous l'avons vu, la polymérisation radicalaire contrôlée est une technique extrêmement performante pour la synthèse de macromolécules avec des architectures précisément définies. De multiples techniques sont disponibles, ce qui permet de couvrir un vaste ensemble de monomères. Depuis son invention, l'ATRP est devenue une technique de polymérisation fondamentale pour les monomères vinyliques. Cependant, elle reste peu efficace pour la polymérisation de monomères peu activés tels que l'acétate de vinyle, et surtout l'éthylène et les α-oléfines. Les autres techniques de CRP sont donc essentielles pour le développement de nouveaux polymères.

En particulier, l'OMRP permet la polymérisation de monomères peu activés. De tous les catalyseurs décrits, $Co(acac)_2$ est de loin le plus performant dans cette application, et permet également des copolymérisations avec l'éthylène. La réactivité innovante du cobalt (possibilité de fonctionnalisation par un groupe halo-méthyle, copolymérisations, insertion de CO, diversité d'amorceurs, etc.) représente un potentiel très important pour la synthèse de polymères. Cependant, les complexes de cobalt présentent toujours certaines limitations, notamment au niveau des masses molaires obtenues, des taux d'incorporation d'éthylène, et des conditions de pression et température nécessaires pour obtenir une OMRP de l'éthylène. Comparés aux complexes présentés dans la partie 1.2,

l'activité des complexes de cobalt pour la polymérisation des oléfines semble également insuffisante pour de nombreuses applications industrielles.

La réactivité d'un autre métal attire alors notre attention : le titane, qui comme nous l'avons vu est un composant essentiel des polymérisations CIP, est également impliqué dans un mécanisme OMRP. Ce mécanisme présente de nombreux avantages : l'amorçage permet la fonctionnalisation du bout de chaîne, la modification des ligands peut affecter la vitesse et l'efficacité de la polymérisation, et surtout, l'espèce dormante est un complexe de titane(IV) présentant une liaison Ti–C. Ce dernier élément rend le complexe de la Ti-OMRP très proche des complexes de Ti-CIP : l'abstraction du ligand chlorure de l'espèce dormante permettrait la formation du complexe cationique [Ti^+]–alkyle. Cette observation est à la base de notre proposition de polymérisation combinée OMRP-CIP, que nous expliquerons en détail dans la partie 1.5.

Plus généralement, nous avons montré que la CRP est la méthode de choix pour la polymérisation des monomères polaires, ce qui la rend complémentaire de la CIP, méthode idéale pour la polymérisation des α-oléfines. Ceci nous amène à notre partie suivante, dans laquelle nous détaillerons la littérature récente sur les techniques de copolymérisation oléfine-VPM.

1.4. La copolymérisation oléfine-VPM : techniques actuelles

1.4.1. Copolymères : éléments de définitions

Cette partie concerne la synthèse de copolymères : des polymères composés de deux monomères différents ou plus. La présence de deux monomères offre de nombreuses possibilités de structure du polymère, en fonction de la position relative des monomères dans la chaîne (Figure 1.46-A à G).

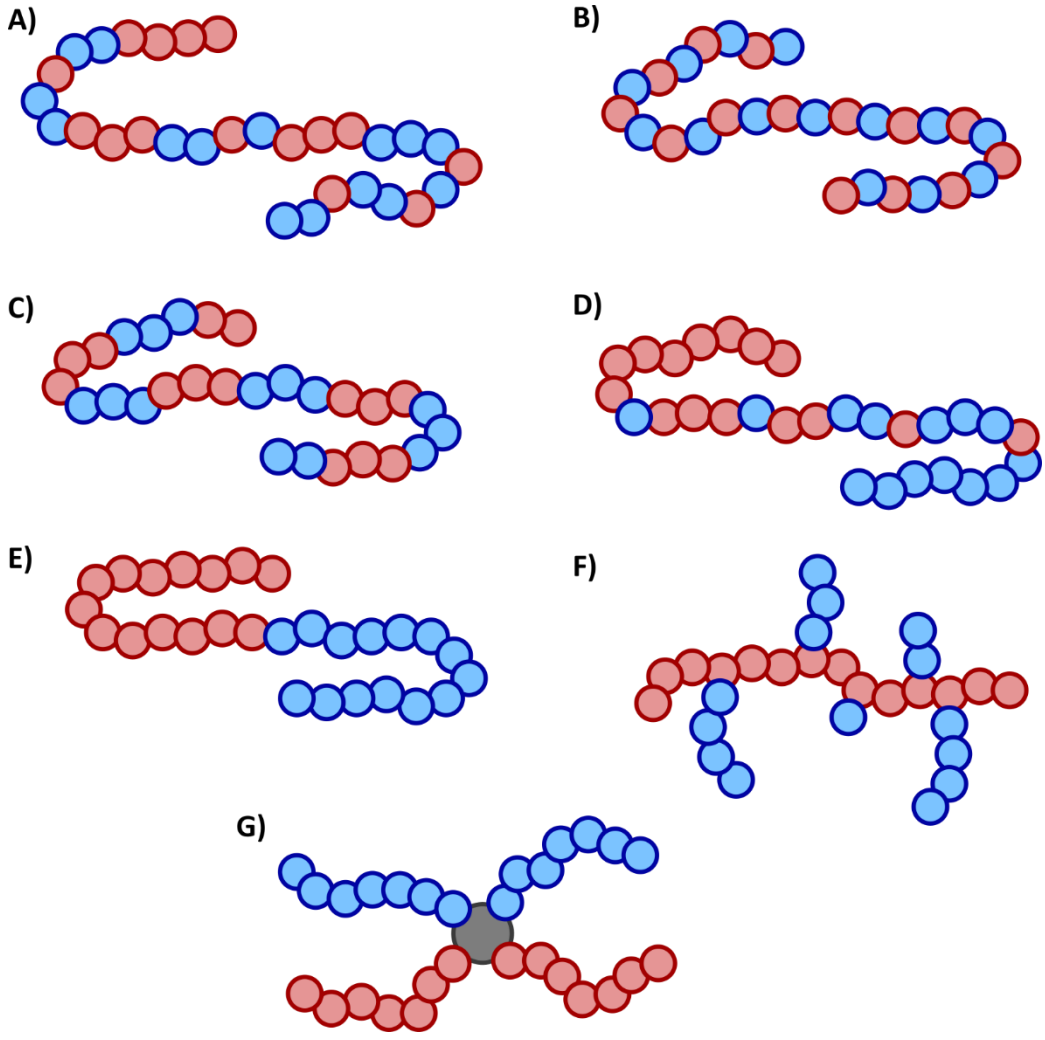


Figure 1.46 : Structures de copolymères. A) Copolymère statistique. B) Copolymère alterné. C) Copolymère segmenté. D) Copolymère à gradient. E) Copolymère dibloc. F) Copolymère greffé. G) Copolymère en étoile.

La composition des copolymères dépend à la fois de la méthode de synthèse et des réactivités inhérentes aux monomères utilisés. En présence de deux monomères (M_1 et M_2), une copolymérisation en chaîne (par exemple radicalaire libre) est représentée, dans le modèle terminal,[142] par l'équation générale de propagation :

$$M_i^* + M_j \xrightarrow{k_{ij}} M_i M_j^* \quad (i,j = 1 \text{ ou } 2) \qquad (1.4)$$

où M* représente le dernier monomère incorporé au bout d'une chaîne active, et M un monomère libre. A partir des 4 constantes de réactivité k_{ij}, les rapports de réactivités sont définis par : $r_1 = k_{11}/k_{12}$ et $r_2 = k_{22}/k_{21}$. Ils représentent donc la propension de chaque monomère à s'additionner sur un monomère de même type plutôt que sur l'autre monomère. Cela détermine la composition des copolymères produits : lorsque $r_1 \approx r_2 \approx 1$, chaque monomère a une probabilité similaire d'être incorporé, et le copolymère est **statistique** (Figure 1.46-A). Par contre, si $r_1 \approx r_2 \approx 0$, l'homopolymérisation est impossible, et chaque monomère ne peut incorporer que l'autre monomère : le copolymère obtenu est **alterné** (Figure 1.46-B). Pour des rapports plus élevés, $r_1 \approx r_2 > 1$, l'homopolymérisation est favorisée, et plusieurs monomères de même type sont donc enchaînés à la suite, ce qui donne lieu à des copolymères **segmentés** (Figure 1.46-C). Enfin, si les rapports de réactivités sont très différents, $r_1 >> 1 >> r_2$, le premier monomère est incorporé en grande quantité au début de la polymérisation, mais également consommé plus vite, ce qui provoque une dérive de composition. Dans ce cas, la probabilité d'incorporer le second monomère augmente au cours de la polymérisation, produisant des copolymères à **gradient** (Figure 1.46-D).

Si au contraire les monomères sont séparés en deux régions distinctes, un copolymère **dibloc** (Figure 1.46-E) est obtenu. Ce type de polymères devient possible en polymérisation vivante (*cf* sections 1.2.3 et 1.3.2.3), ou par activation d'une fonction en bout de chaîne pour amorcer une seconde polymérisation.

Des topologies plus complexes sont possibles. Si des chaînes secondaires sont attachées à la chaîne principale, des copolymères **greffés** sont obtenus (Figure 1.46-F). Avec des amorceurs multi-fonctionnels, il est également possible d'obtenir des configurations « en **étoile** » (Figure 1.46-G), ou même des polymères « hyperbranchés » et des réseaux réticulés.

1.4.2. Techniques de polymérisation

Comme nous l'avons vu, la copolymérisation des α-oléfines et VPM est difficile, autant en CIP (où la présence de fonctions polaires cause plusieurs problèmes pour leur insertion, *cf* section 1.2.4) qu'en CRP (où la faible réactivité des α-oléfines et l'instabilité des radicaux issus de ces monomères nécessite des conditions spécifiques pour permettre leur copolymérisation, *cf* section 1.3.3.2). Dans les sections 1.4.2.1 et 1.4.2.2, nous allons donc résumer les stratégies mises en place, respectivement, en CIP et en CRP pour tenter de dépasser ces problèmes tout en restant dans le cadre de techniques de polymérisations usuelles. Puis, dans la section 1.4.2.3, nous détaillerons les stratégies visant à exploiter chaque mécanisme pour le type de monomère pour lequel il est le plus approprié (CIP pour les α-oléfines, CRP pour les VPM), en passant d'une technique à l'autre par des réactions ou stimuli. Ce panorama s'appuie notamment sur la revue publiée par le groupe de Harth en 2019,[141] qui constitue une excellente ressource sur ce sujet. Nous y ajouterons les articles qui nous semblent pertinents, en particulier ceux parus au cours des 5 dernières années.

1.4.2.1. Copolymérisation basée sur la CIP

Les copolymérisations basées sur la CIP partagent un inconvénient : les catalyseurs CIP étant généralement incapables d'homopolymériser les VPM, il est impossible d'obtenir des copolymères polaires à blocs par CIP. Les copolymères décrits dans cette partie sont donc généralement statistiques.

Les catalyseurs du groupe 4 (Ti, Zr, Hf) ont l'avantage d'être les systèmes déjà employés industriellement. Cependant, les conditions industrielles impliquent généralement des températures élevées (120 °C), alors que peu de catalyseurs produits par la recherche académique sont stables à ces températures. Les catalyseurs du groupe 4 sont également les plus actifs, comparés aux autres métaux.[44] Cependant, l'activité reste réduite par rapport à l'homopolymérisation d'oléfines. Enfin, l'inconvénient principal des catalyseurs du groupe 4 est la nécessité d'utiliser des monomères spéciaux.[44,138,266,267] En effet, les monomères vinyliques et allyliques approchent le groupe fonctionnel trop près du centre métallique, ce qui désactive la polymérisation (*cf* section 1.2.4). Des monomères α,ω-fonctionnalisés sont donc utilisés (Figure 1.47-A). Les norbornènes et α,ω-diènes fonctionnalisés peuvent également être copolymérisés de cette façon. Pour les monomères contenant des groupes -OH (alcools, acide carboxyliques), il est nécessaire de protéger le monomère à l'aide d'un acide de Lewis encombré.[21,138,266,268] Les alkylaluminiums, déjà utilisés dans ces polymérisations pour l'activation, remplissent généralement ce rôle (Figure 1.47-B). Malgré les limitations de ce procédé, des taux d'incorporation élevés de monomères α,ω-fonctionnalisés peuvent être atteints dans certains cas. Des incorporations de 8,8 %$_{mol}$ ont pu être atteintes avec le complexe [O,N,S]$TiCl_3$ **37**,[269] et récemment jusqu'à 32,1 %$_{mol}$ avec un semi-métallocène à ligand boryloxy **38** (Figure 1.47-C).[270] Le caractère électro-donneur des ligands de ces complexes, et la protection stérique qu'ils apportent au centre métallique, sont cités comme les caractéristiques essentielles qui donnent à ces systèmes leurs propriétés de copolymérisation.

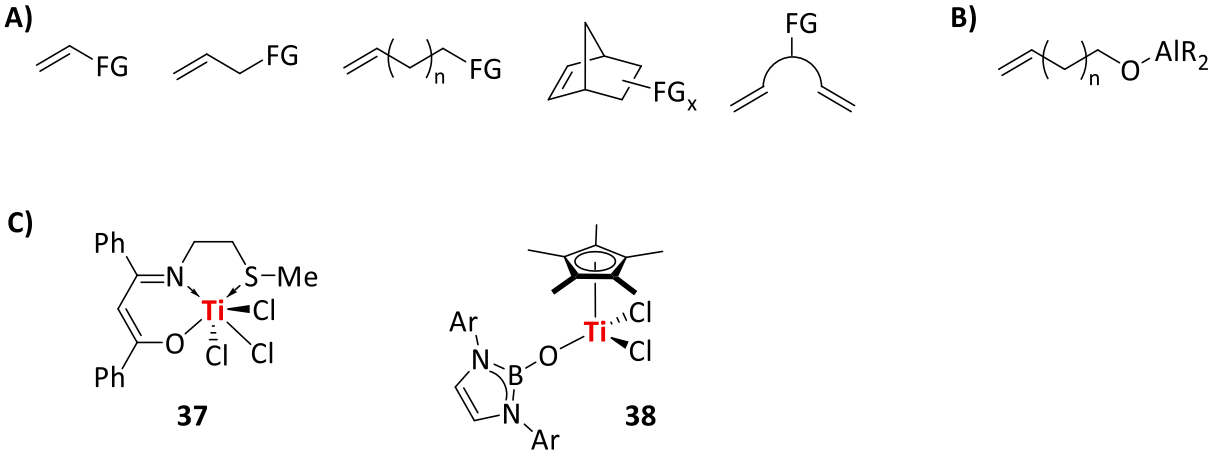


Figure 1.47 : Insertion de monomères spéciaux en CIP. A) De gauche à droite, monomères acryliques, allyliques, α,ω-fonctionnalisés, norbornènes, α,ω-diènes. B) Monomère protégé par un groupe alkylaluminium. C) Complexes de titane pour l'insertion de monomères polaires en CIP.

Une autre approche utilise également les monomères spéciaux norbornènes (ou d'autres oléfines cycliques) et α,ω-diènes (Figure 1.47-A). Les polymérisations par métathèse par ouverture de cycle (ROMP) et par métathèse des diènes acycliques (ADMET) ne reposent pas sur le mécanisme CIP, mais ce sont également des polymérisations en chaînes catalytiques. Elles sont bien plus tolérantes des fonctions polaires, mais produisent des polymères insaturés, qui nécessitent donc une étape d'hydrogénation pour former une polyoléfine fonctionnalisée (Figure 1.48).[141,271,272] Malgré cette contrainte, ces polymérisations ont l'avantage de pouvoir sélectionner précisément la position des fonctions dans la chaîne, selon la longueur du monomère.

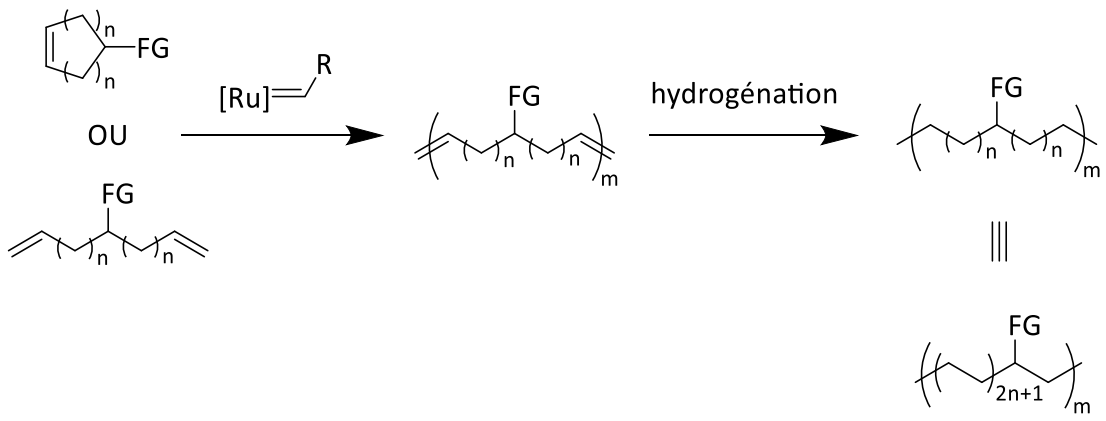


Figure 1.48 : Principe d'utilisation de la ROMP/ADMET pour obtenir des polymères équivalent à des polyoléfines fonctionnalisées.

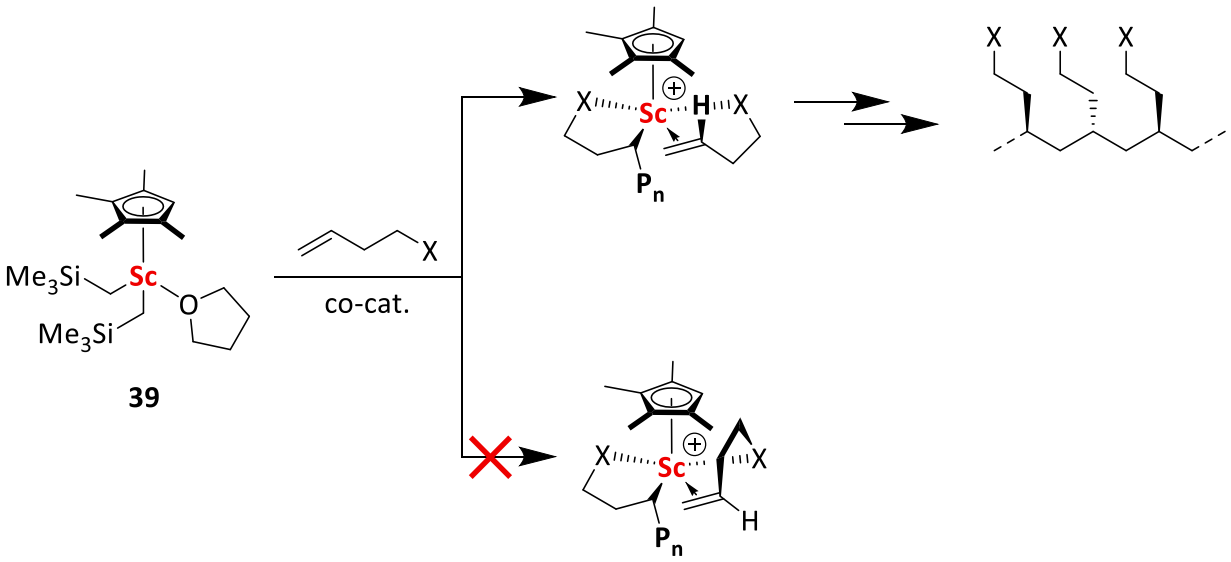


Figure 1.49 : Exemple de complexe pour la HOP et mécanisme d'homopolymérisation syndiospécifique.

La CIP peut également employer les complexes de métaux du groupe 3, et particulièrement le scandium, pour des polymérisations « assistées par l'hétéroatome » (HOP).[273] Dans ce cas, la chélation du centre métallique n'est plus un problème (*cf* section 1.2.4), mais permet au contraire d'augmenter l'activité. Ces catalyseurs peuvent ainsi

homopolymériser des monomères allyliques et α,ω-fonctionnalisés (Figure 1.47-A), et les copolymériser avec l'éthylène. Lors de l'homopolymérisation, l'orientation de la chaîne liant le groupe vinyle et le groupe polaire est déterminée par l'encombrement des ligands, ce qui conduit à des polymérisations syndiotactiques (Figure 1.49). Cependant, de par son caractère non-vivant, cette méthode ne permet pas la formation de copolymères à blocs.

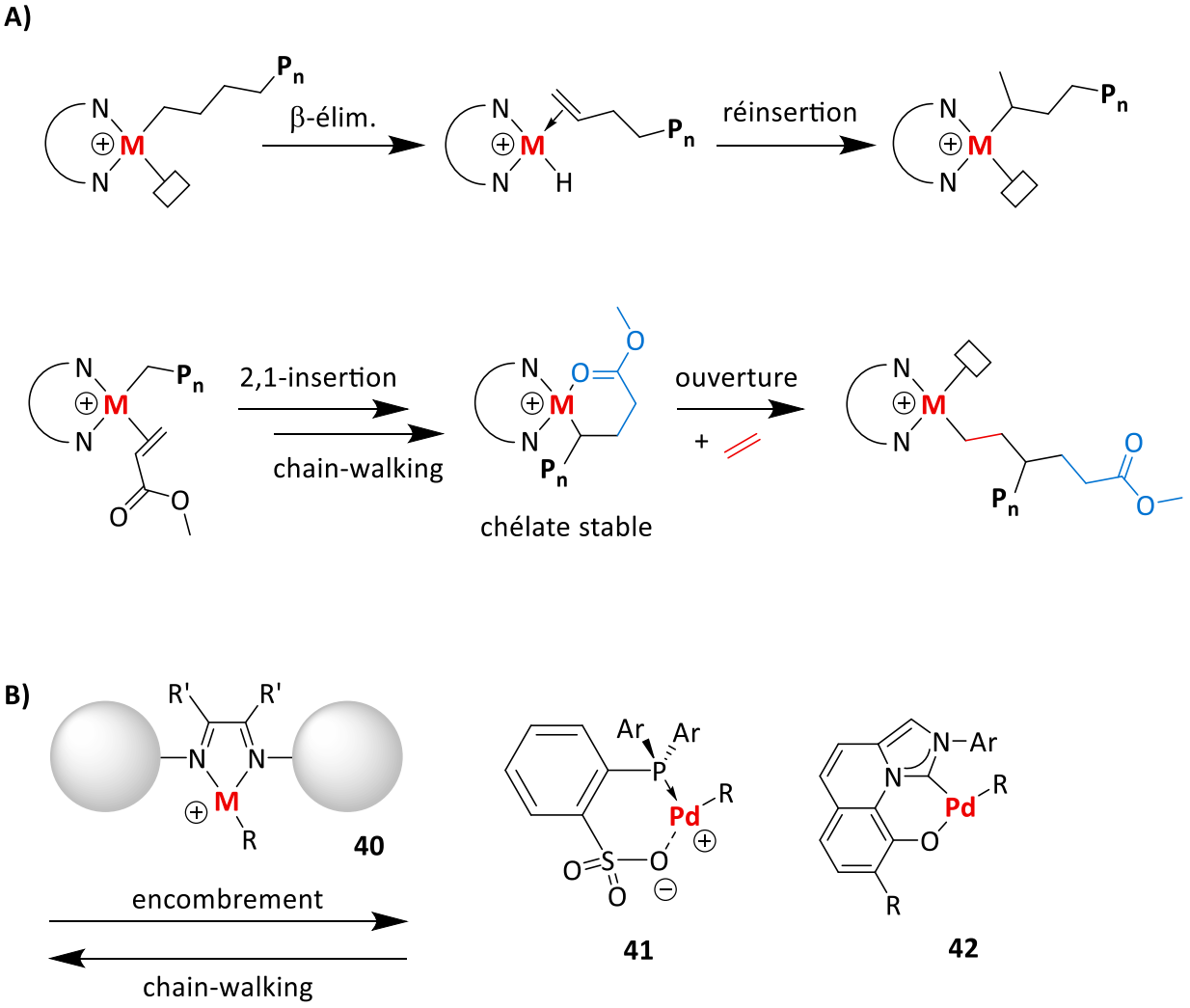


Figure 1.50 : CIP incorporant des VPM par des complexes de métaux du groupe 10. A) Mécanisme de migration de chaîne et impact sur la copolymérisation de l'acrylate de méthyle. B) Complexes permettant de limiter ou d'éliminer la migration de chaîne.

Les trois méthodes citées précédemment permettent donc de contourner les limitations de la CIP, mais partagent un inconvénient majeur : la nécessité d'utiliser des monomères spécialisées, ce qui réduit leur viabilité économique. A l'inverse, les catalyseurs basés sur des métaux du groupe 10 (Ni, Pd) ont pour cible principale la copolymérisation des oléfines avec des VPM usuels. Ils sont très efficaces pour la copolymérisation éthylène-acrylate, des taux d'incorporations jusqu'à 52 $\%_{mol}$ pouvant être atteints par certains catalyseurs.[136] Cependant, l'incorporation de VAc et de VC reste faible. Un autre inconvénient de ces catalyseurs est leur propension à favoriser la migration de chaîne (« chain-walking », Figure 1.50-A).[274,275] Ainsi, l'acrylate incorporé

se trouve en bout de branche et non dans la chaîne principale. De plus, la polymérisation de propylène n'est pas régiospécifique, et produit un polymère proche de l'éthylène. Le développement de ligands diimine **40** dotés de substituants de plus en plus encombrants a permis de limiter cette migration de chaîne (Figure 1.50-B). Les complexes de phosphine-sulfonate **41** permettent également de produire des polymères linéaires statistiques.[136,141] Le complexe **42** permet la polymérisation régiocontrôlée de polypropylène et l'incorporation de plusieurs VPM, bien que le copolymère obtenu soit atactique.[276] Les complexes de palladium ont longtemps été favorisés, principalement car ils sont plus tolérants aux hétéroatomes. Cependant, dans la littérature récente, le nickel, qui a l'avantage d'être plus abondant et moins cher, a été développé de manière significative.[277–280] Notamment, la polymérisation en milieu aqueux a été développée.[281] L'utilisation de catalyseurs binucléaires a également été explorée avec ce métal.[282,283]

Enfin, des agents de transfert de chaîne peuvent être utilisés avec les catalyseurs CIP. Ils permettent de récupérer une chaîne dont le bout est fonctionnalisé par l'agent de transfert.[284] Cette fonctionnalité peut ensuite être modifiée chimiquement, voire transformée en macro-amorceur pour d'autres mécanismes de polymérisation (*cf* section 1.4.2.3). Mais de tels CTA peuvent également être exploités pour la production de copolymères à blocs. Le rôle de l'agent de transfert est alors de réaliser un « chain shuttling » pour échanger les chaînes entres deux catalyseurs à la réactivité différente (par exemple, capacité d'incorporation de comonomère plus ou moins élevée).[285] L'utilisation de ce mécanisme s'est pour le moment limitée aux oléfines apolaires, mais il a été cité comme une potentielle voie de synthèse de polymères polaires innovants.[140,141]

La CIP présente donc de multiples désavantages pour l'incorporation de VPM dans les polyoléfines, parmi lesquels l'impossibilité de synthétiser des copolymères à blocs et la difficulté d'utiliser certains monomères (principalement MMA, VC, VAc) sont certainement les plus importants. Plus généralement, une tendance fréquemment remarquée dans ces copolymérisations est la corrélation inverse entre activité et taux d'incorporation, mais aussi entre masse molaire et taux d'incorporation.[136,266] La production de copolymère dégrade donc deux qualités importantes de la CIP.

1.4.2.2. Copolymérisation basée sur la CRP

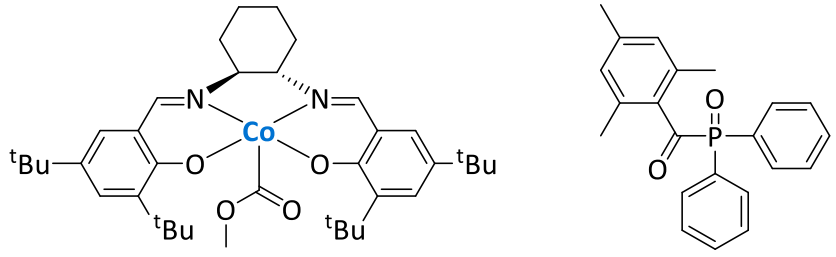
Les méthodes de CRP peuvent également être adaptées à la copolymérisation oléfine-VPM, avec le problème « inverse » de la CIP : ici, c'est l'oléfine qui est généralement plus difficile à incorporer dans le polymère polaire. Cependant, plusieurs CRP sont capables d'homopolymériser l'éthylène, ce qui permet la production de copolymères à blocs.

La technique la moins à même de permettre la polymérisation des oléfines est l'ATRP : en effet, la stabilité des liaisons halogène-alkyle rend la thermodynamique de l'ATRP très défavorable.[142,149] En présence d'éthylène, un seul monomère est incorporé, bloquant toute polymérisation.[286] En présence de 1-octène, la copolymérisation est possible, mais la masse molaire et le taux d'incorporation sont faibles.[287,288]

Les techniques reposant sur le transfert dégénératif ont eu bien plus de succès, car elles ne reposent pas sur un équilibre, et ne sont donc pas désavantagées thermo-

dynamiquement. Ainsi, des agents RAFT,[171,289] ITP[177] et TeRP[186] ont été utilisés pour contrôler l'homopolymérisation de l'éthylène. Il est alors possible d'obtenir des copolymères à blocs éthylène-VAc[174,177,290,291] et éthylène-méthacrylate,[172,289] et des copolymères statistiques α-oléfine-acrylate,[292–295] α-oléfine-méthacrylate[293,295] et α-(fluoro)oléfine-VAc.[174,296] L'utilisation de conditions de pression et de température relativement douces (≤ 200 bar et ≤ 100 °C), ainsi que la copolymérisation de monomères de réactivités très différentes (par exemple, MMA et éthylène), font partie des objectifs des recherches récentes. Des structures complexes telles que des polymères en étoiles ont également été obtenues grâce à des CTA polyfonctionnels.[291]

L'OMRP a également été utilisée pour la copolymérisation oléfine-VPM, comme nous l'avons vu dans la section 1.3.3.2 avec l'exemple de $Co(acac)_2$. Cependant, le cobalt semble être le seul métal pour lequel une OMRP de l'éthylène ait été observé. Au-delà de la copolymérisation éthylène-VAc, l'OMRP a permis la copolymérisation d'éthylène et d'α-oléfines avec des monomères polaires tels que l'AN et la N-méthyle vinyle-acétamide.[231,297] Un article récent décrit également l'utilisation de la photo-polymérisation amorcée par l'oxyde de triméthylbenzoyl-diphénylphosphine (TPO) contrôlée par un complexe à ligand base de Schiff (salen)$Co(CO_2CH_3)$ **43** (Figure 1.51). Ce système polymérise le 1-octène avec les acrylates, acrylamides, et acrylates fluorés.[298]



43 **TPO**

Figure 1.51 : Système de photopolymérisation oléfine-VPM basé sur un complexe de cobalt.

Enfin, des copolymères éthylène-VPM ont pu être obtenus par une voie alternative reposant sur la polymérisation RAFT. Au lieu d'incorporer directement l'éthylène ou le propylène, des monomères tels que l'acide (méth)acrylique[299] ou des (méth)acrylates basés sur le N-(acyloxy)phtalimide[300] sont copolymérisés avec des (méth)acrylates (Figure 1.52). Puis, une étape de décarboxylation (photocatalytique ou photorédox) permet d'obtenir un copolymère statistique (méth)acrylate-éthylène ou (méth)acrylate-propylène. Cette technique a l'avantage de ne pas dépendre de la réactivité radicalaire des oléfines, mais elle nécessite une étape post-polymérisation.

Ainsi, des méthodes de polymérisations CRP ont récemment été développées pour dépasser les limites de la polymérisation radicalaire vis-à-vis des oléfines. Cependant, ces méthodes partagent plusieurs défauts : les degrés de polymérisation d'oléfines obtenus sont généralement faibles par rapport aux polymères issus de CIP. Pour la polymérisation de l'éthylène, le contrôle reste imparfait pour certaines de ces méthodes, et des dispersités relativement élevées (1,5 à 2) sont souvent observées. Dans le cas des

polymérisations statistiques, le taux d'incorporation d'oléfines reste souvent faible, ce qui s'explique par la réactivité inhérente aux radicaux issus de ces monomères.

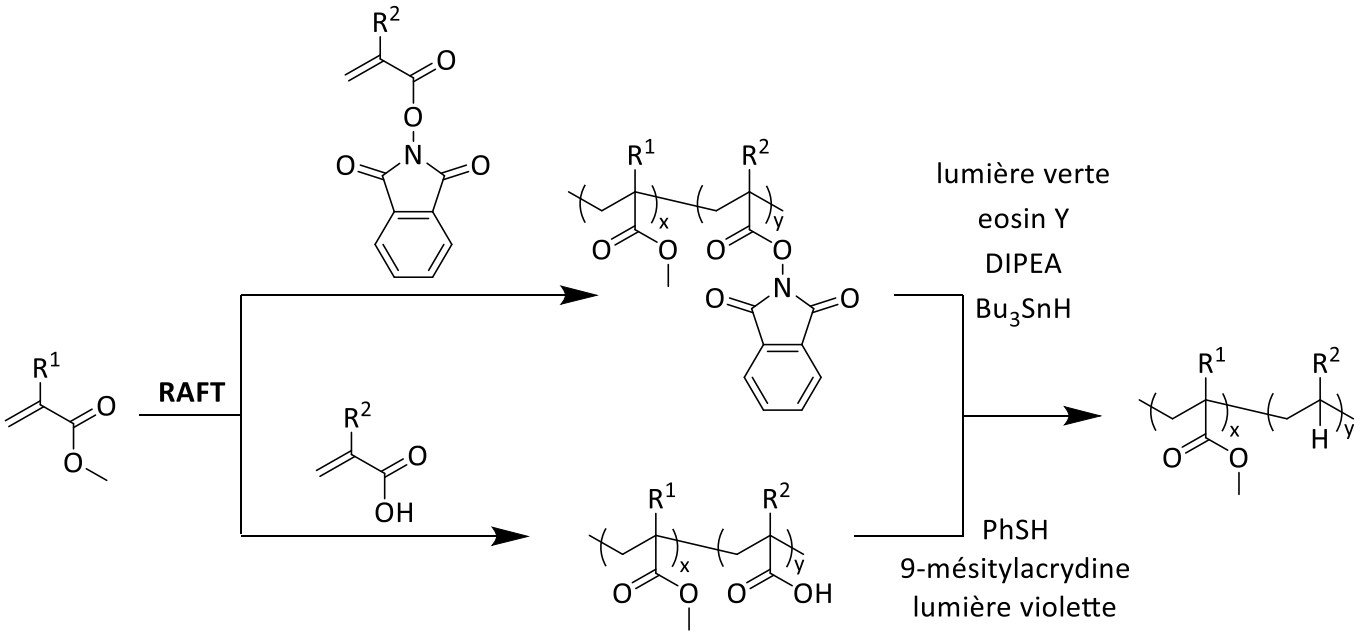


Figure 1.52 : Voies de synthèse d'une oléfine fonctionnalisée par décarboxylation.

1.4.2.3. Combinaisons de réactivités

La troisième option est donc de tenter de combiner plusieurs réactivités, pour tenter d'utiliser, pour chaque monomère, la plus appropriée.

Plusieurs méthodes de ce type sont présentées dans la revue de Harth, et toutes présentent le défaut majeur de nécessiter de nombreuses étapes pour passer d'une réactivité à l'autre. La CIP, qui est sensible aux fonctions polaires, est réalisée en premier. Cette CIP doit permettre la fonctionnalisation de la chaîne par un groupe qui peut ensuite être dérivé en macroamorceur pour la technique de polymérisation suivante. Si la fonctionnalisation est en bout de chaîne, un copolymère à blocs est obtenu. Par contre, si des monomères fonctionnels sont incorporés dans la chaîne, un copolymère greffé peut ensuite être synthétisé.[141]

Pour réduire au maximum le nombre d'étapes nécessaires pour passer d'une technique à l'autre, tout en rendant la fonctionnalisation la plus versatile possible, le groupe de Harth propose une CIP à partir d'un complexe de palladium **44** contenant un ester activé, qui sera incorporé en bout de chaîne et pourra ensuite être transformé quantitativement en un macroamorceur par aminolyse ou transestérification (Figure 1.53).[301]

Le seul moyen de diminuer encore le nombre d'étapes est de passer d'un mécanisme à l'autre dans une réaction « one-pot », par un stimulus qui changerait la réactivité du centre métallique. Peu de systèmes de ce type existent, et la plupart de ceux listés dans la revue de Harth ne permettent pas une copolymérisation efficace d'oléfines avec les VPM usuels.[141] Cependant, trois techniques récentes reposant sur ce principe ont permis des copolymérisations oléfine-VPM remarquables.

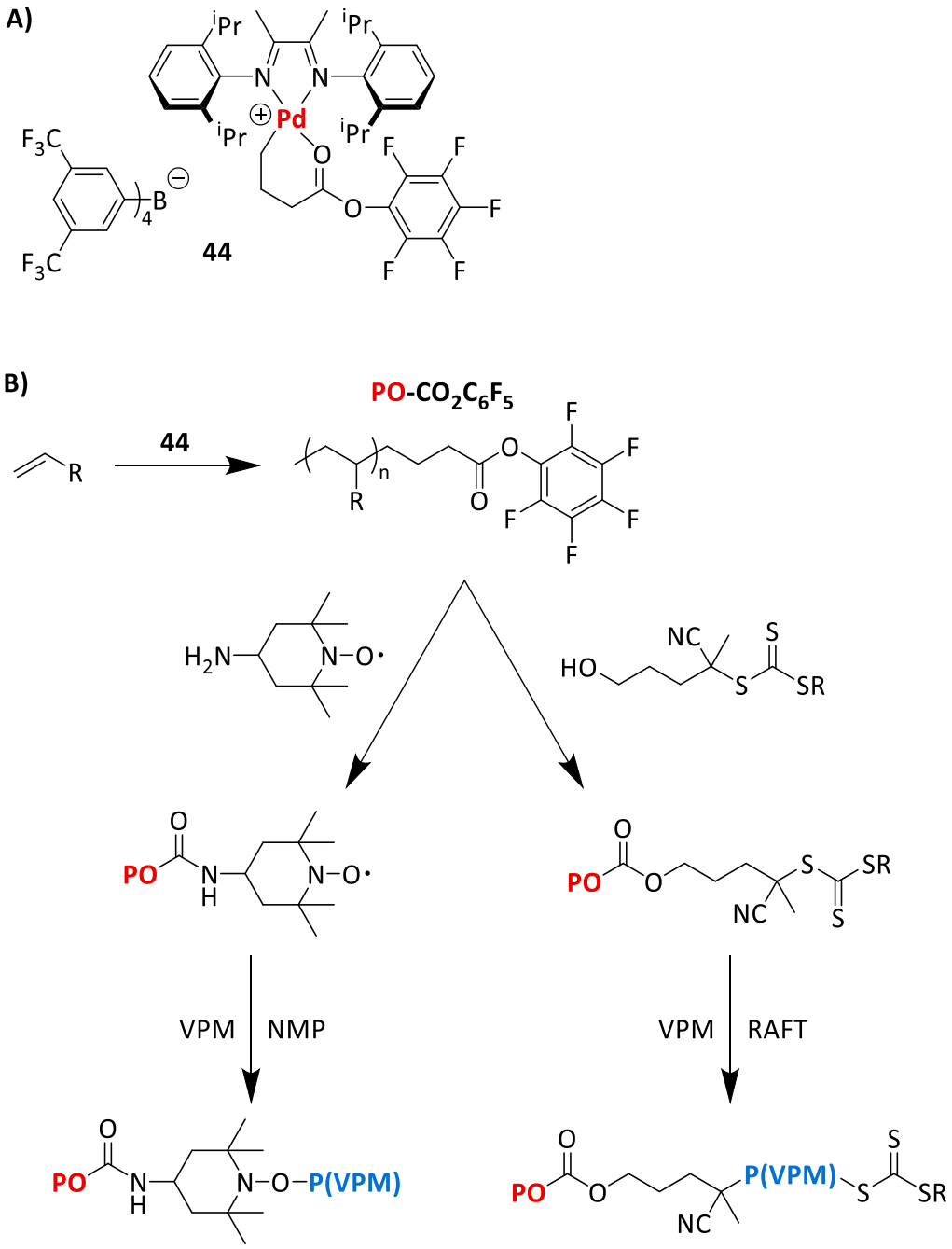


Figure 1.53 : Copolymérisation oléfine-VPM par CIP-CRP *via* un ester activé.

La technique MILRad proposée par l'équipe de Harth repose sur la CIP de l'éthylène suivie de la photolyse (lumière bleue) de la liaison Pd–acrylate pour amorcer une polymérisation radicalaire. Pendant la polymérisation dans le noir, l'acrylate de méthyle ne peut pas être inséré dans la chaîne, mais reste en bout de chaîne à cause du mécanisme de migration de chaîne (*cf* section 1.4.2.1, Figure 1.50-A). Le stimulus de la lumière bleue permet l'homolyse de ce bout de chaîne, générant un radical qui peut propager l'acrylate de méthyle (Figure 1.54).[213,302] Cette seconde polymérisation n'est cependant pas contrôlée, car le complexe de palladium favorise la terminaison par dismutation.[303] Pour permettre un contrôle de la polymérisation, l'espèce radicalaire produite par la photolyse

peut être piégée par des radicaux stables pour former des macroamorceurs NMP ou ATRP, mais cela rajoute une étape.[304,305]

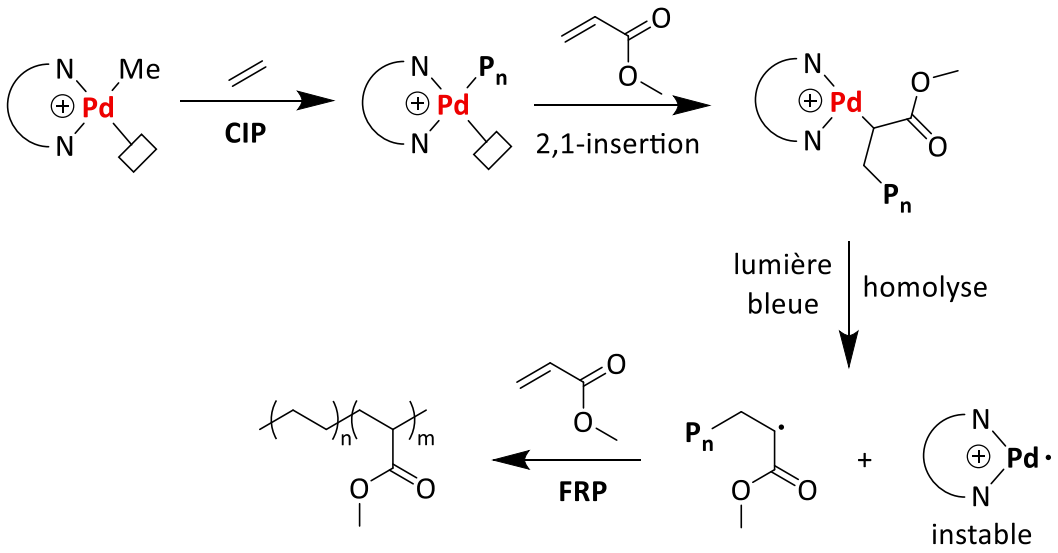


Figure 1.54 : Polymérisation MILRad. Après 2,1-insertion de l'acrylate, la photolyse permet de produire un bout de chaîne acrylate qui amorce la polymérisation radicalaire libre.

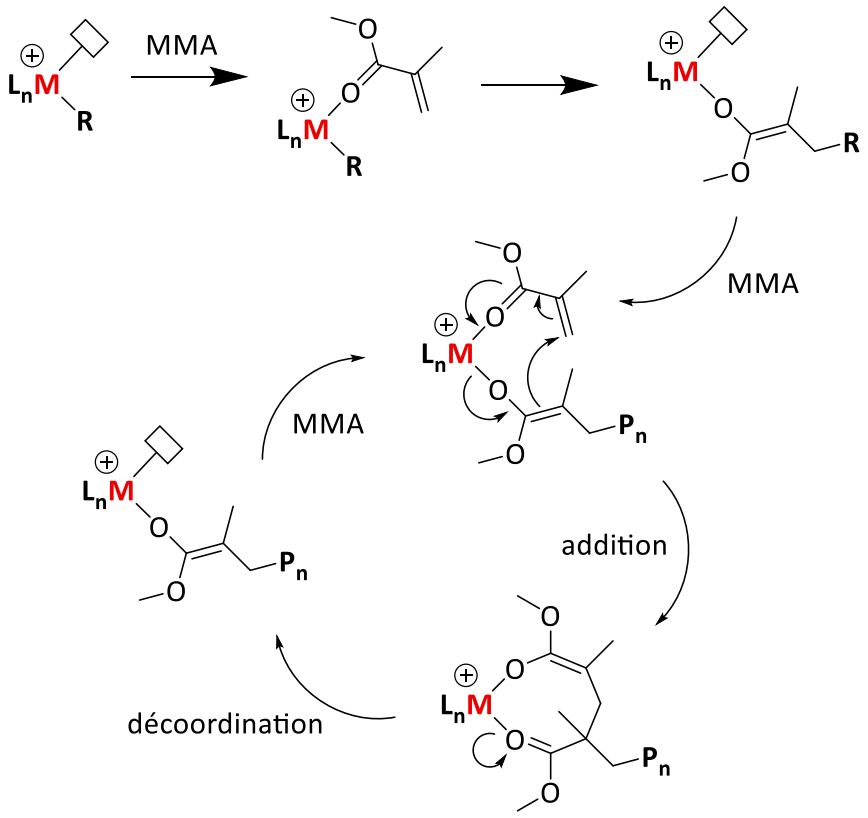


Figure 1.55 : Polymérisation GTP. R peut être un groupe alkyle ou une chaîne polyoléfine.

La polymérisation vivante des méthacrylates peut également être réalisée par un mécanisme qui n'est ni radicalaire, ni une coordination-insertion. En effet, l'addition d'un éther d'énol sur un monomère méthacrylate peut être réalisée par un mécanisme

anionique. Ce type de mécanisme, parfois appelé « polymérisation par transfert de groupe » (GTP), a d'abord été décrit pour des éthers d'énol silylés,[306] mais des réactions similaires sont possibles avec des complexes des métaux du groupe 4.[307–311] Le mécanisme décrit est généralement monométallique (Figure 1.55), mais des exemples de mécanismes bimétalliques ont été publiés.[307,311] Cette réactivité a été exploitée pour la copolymérisation oléfine-méthacrylate : l'injection du monomère polaire dans le milieu réactionnel permet le passage de la CIP vers la GTP par addition de la chaîne PO sur le méthacrylate.[312–314] Le passage en sens inverse est impossible, car une liaison M–O, plus stable que la liaison M–C, a été formée. Un système similaire basé sur un complexe de samarium a également été décrit.[315]

Enfin, un système capable à la fois de CIP et d'OMRP pourrait permettre une copolymérisation oléfine-VPM versatile, le mécanisme de polymérisation dépendant seulement du monomère présent dans le milieu réactionnel. Un tel système a été décrit récemment : le complexe de cobalt **45** ($Cp^*Co^{III}I_2P(OMe)_3$, avec $Cp^* = C_5Me_5$), activé par le MAO modifié (MMAO), homopolymérise l'éthylène par CIP et l'acrylate de méthyle par OMRP.[316] En présence des deux monomères, un polymère « multiblocs » est obtenu, ce qui suggère que le mécanisme commute d'un type de polymérisation à l'autre plusieurs fois, de manière réversible. Un dibloc peut également être obtenu par polymérisation séquentielle CIP puis OMRP. Si les homopolymérisations semblent relativement contrôlées ($Đ < 2$), les copolymères ont systématiquement des dispersités élevées ($2 \leq Đ \leq 7{,}3$).

1.4.3. Conclusion

Ainsi, diverses méthodes ont été explorées pour tenter de copolymériser de manière efficace les oléfines avec les VPM. La CIP et la CRP sont des méthodes efficaces pour l'un ou pour l'autre de ces types de monomères, mais il est clair que l'utilisation d'une seule de ces méthodes ne suffit pas à répondre au besoin de structures innovantes incorporant des monomères polaires et apolaires. Les dernières avancées dans le domaine reposent plutôt sur la combinaison de plusieurs méthodes, pour exploiter les meilleures propriétés de chacune. Cependant, combiner plusieurs voies de synthèse nécessite souvent plusieurs étapes, qui peuvent elles-mêmes impliquer des conditions difficiles, des rendements faibles, des réactifs au coût important, etc. Les recherches actuelles se tournent donc de plus en plus vers la limitation du nombre d'étapes, en utilisant des systèmes stimulables et des réactions « one-pot ».

C'est à partir de ces considérations, et des exemples de réactivité du titane en CIP (*cf* partie 1.2) et en OMRP (*cf* partie 1.3), que nous avons conçu notre projet de copolymérisation au titane par deux mécanismes, que nous présentons dans la partie suivante.

1.5. Objectifs du projet

La conception de notre projet rassemble les éléments suivants, tels que décrits dans les parties précédentes :

- La copolymérisation oléfine-VPM permettrait la production de matériaux innovants.
- Les méthodes actuelles permettant cette copolymérisation sont limitées et peu versatiles.
- La polymérisation CIP des oléfines basée sur des complexes de titane(IV) cationiques est extrêmement performante, applicable industriellement, et permet des polymérisations vivantes.
- La polymérisation OMRP permet la copolymérisation de monomères vinyliques plus ou moins activés.
- Des complexes de titane(IV) neutres ont été employés en OMRP.

Ces éléments nous amènent à la question suivante : pourrions-nous combiner la polymérisation CIP et OMRP, à partir d'un même complexe de titane, en changeant son état de charge, pour obtenir diverses structures de copolymères oléfine-VPM ?

Ce concept est résumé dans la Figure 1.56. Le mécanisme qui permettrait de commuter la polymérisation reste à déterminer, mais il devra impliquer l'abstraction/installation d'une base de Lewis anionique pour changer la charge du complexe. La chimie de ce changement de mécanisme déterminera les structures possibles. Si une seule commutation est possible (mécanisme irréversible), des copolymères à blocs seront obtenus. Si un échange réversible dynamique est possible, les copolymères seront statistiques si l'échange est plus rapide que la propagation, ou segmentés si l'échange est plus lent, la longueur des segments dépendant alors de la vitesse d'échange.

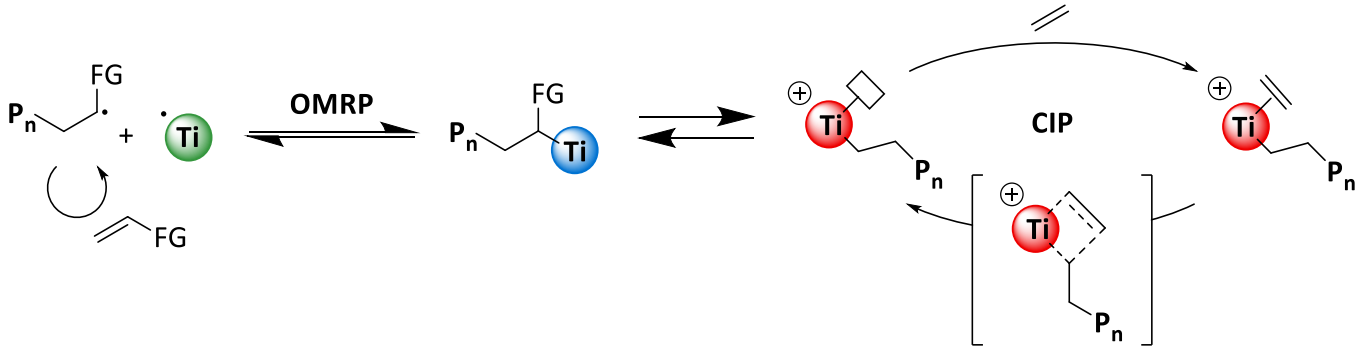


Figure 1.56 : Concept de la polymérisation combinée CIP-OMRP au titane. FG est un groupe fonctionnel polaire (-CO_2R, -OAc, etc.).

Pour obtenir ce système, nous devons réaliser les objectifs suivants :

1. Démontrer qu'il est possible d'amorcer une polymérisation radicalaire à partir d'un complexe titane-alkyle.

2. Etendre la Ti-OMRP à des monomères vinyliques polaires usuels, tels que les acrylates, méthacrylates, ou éthers vinyliques.
3. Obtenir un complexe capable à la fois de catalyser la CIP vivante des oléfines et de contrôler l'OMRP des VPM.
4. Trouver un mécanisme permettant de passer d'un mode de polymérisation à l'autre.

Les chapitres qui suivent décrivent nos efforts pour tenter de remplir ces objectifs, et les phénomènes observés pendant ces recherches.

Références

[1] D. B. Malpass, *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*, Scrivener Pub. John Wiley & Sons, Salem, Mass. Hoboken, NJ, **2010**.

[2] C. Vasile, *Handbook of Polyolefins*, Dekker, New York Basel, **2000**.

[3] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, *Polymerization of Olefins*, **1939**, US2153553A.

[4] J. P. Hogan, R. L. Banks, *Polymers and Production Thereof*, **1958**, US2825721A.

[5] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.

[6] G. Natta, I. Pasquon, in *Adv. Catal.* (Eds.: D.D. Eley, P.W. Selwood, P.B. Weisz), Academic Press, **1959**, pp. 1–66.

[7] W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297.

[8] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.

[9] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.

[10] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.

[11] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888–899.

[12] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.

[13] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5215–5244.

[14] E. Y.-X. Chen, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5157–5214.

[15] T. Fujita, Y. Tohi, M. Mitani, S. Matsui, J. Saito, M. Nitabaru, K. Sugi, H. Makio, T. Tsutsui, *Olefin Polymerization Catalysts, Transition Metal Compounds, Processes for Olefin Polymerization, and Alpha-Olefin/Conjugated Diene Copolymers*, **1998**, EP0874005A1.

[16] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477–493.

[17] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363–2449.

[18] S. Kumar, B. Z. Dholakiya, R. Jangir, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *953*, 122066.

[19] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.

[20] A. A. Antonov, K. P. Bryliakov, *Eur. Polym. J.* **2021**, *142*, 110162.

[21] J. Chen, Y. Gao, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14726–14735.

[22] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1700782.

[23] S. T. Schwab, M. Baur, T. F. Nelson, S. Mecking, *Chem. Rev.* **2024**, *124*, 2327–2351.

[24] E. F. McCord, W. H. Shaw, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 246–256.

[25] M. J. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6110–6112.

[26] P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–88.

[27] H. Sinn, W. Kaminsky, in *Adv. Organomet. Chem.* (Eds.: F.G.A. Stone, R. West), Academic Press, **1980**, pp. 99–149.

[28] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.

[29] H. Makio, T. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1532–1544.

[30] K. S. Anderson, S. H. Lim, M. A. Hillmyer, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3757–3768.

[31] K. S. Anderson, M. A. Hillmyer, *Polymer* **2004**, *45*, 8809–8823.

[32] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11–29.

[33] M. Mehrabzadeh, M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44*, 1152–1161.

[34] A. Durmuş, M. Woo, A. Kaşgöz, C. W. Macosko, M. Tsapatsis, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3737–3749.

[35] A. Durmuş, A. Kasgoz, C. W. Macosko, *Polymer* **2007**, *48*, 4492–4502.

[36] Y. Zhong, D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer, D. De Kee, *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1101–1107.

[37] H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Polymer* **2011**, *52*, 1837–1846.

[38] V. Mittal, *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, *299*, 906–931.

[39] A. L. Da Róz, A. M. Ferreira, F. M. Yamaji, A. J. F. Carvalho, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 34–40.

[40] P. Matzinos, D. Bikiaris, S. Kokkou, C. Panayiotou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 2548–2557.

[41] M. A. Rodriguez-Perez, R. D. Simoes, C. J. L. Constantino, J. A. de Saja, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 2324–2330.

[42] M. Sabetzadeh, R. Bagheri, M. Masoomi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, E63–E69.

[43] V. Flaris, S. Bagrodia, in *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.*, **2008**.

[44] C. Tan, C. Zou, C. Chen, *Macromolecules* **2022**, *55*, 1910–1922.

[45] Y. Schneider, M. A. Modestino, B. L. McCulloch, M. L. Hoarfrost, R. W. Hess, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1543–1548.

[46] G. Moad, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 81–142.

[47] K. E. Russell, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1007–1038.

[48] E. Passaglia, S. Coiai, S. Augier, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 911–947.

[49] N. K. Boaen, M. A. Hillmyer, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 267–275.

[50] G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257.

[51] W. Kaminsky, in *Hist. Polyolefins World's Most Widely Used Polym.* (Eds.: R.B. Seymour, T. Cheng), Springer Netherlands, Dordrecht, **1986**, pp. 257–270.

[52] J.-N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1095–1123.

[53] F. Prades, J.-P. Broyer, I. Belaid, O. Boyron, O. Miserque, R. Spitz, C. Boisson, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2288–2293.

[54] A. F. R. Kilpatrick, J.-C. Buffet, P. Nørby, N. H. Rees, N. P. Funnell, S. Sripothongnak, D. O'Hare, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7444–7450.

[55] T. Nakashima, Y. Nakayama, T. Shiono, R. Tanaka, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 865–870.

[56] A. Chen, Z. Ma, Y. Pan, M. Chen, C. Zou, *ChemCatChem* **2022**, *n/a*, e202200578.

[57] G. Urciuoli, F. Zaccaria, C. Zuccaccia, R. Cipullo, P. H. M. Budzelaar, A. Vittoria, C. Ehm, A. Macchioni, V. Busico, *Polymers* **2023**, *15*, 1378.

[58] F. Zaccaria, C. Zuccaccia, R. Cipullo, P. H. M. Budzelaar, A. Vittoria, A. Macchioni, V. Busico, C. Ehm, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4464–4475.

[59] K. P. Bryliakov, D. E. Babushkin, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, H. Gritzo, L. Schröder, H.-R. H. Damrau, U. Wieser, F. Schaper, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **2005**, *24*, 894–904.

[60] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252.

[61] W. Spaleck, F. Kueber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954–963.

[62] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217–219.

[63] A. O. Starzewski, M. Kelly, A. Stumpf, D. Freitag, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2439–2443.

[64] A. O. Starzewski, *Macromol. Symp.* **2004**, *213*, 47–56.

[65] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.

[66] F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63–67.

[67] J. Saßmannshausen, A. K. Powell, C. E. Anson, S. Wocadlo, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 84–94.

[68] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai, *Constrained Geometry Addition Polymerization Catalysts, Processes for Their Preparation, Precursors Therefor, Methods of Use, and Novel Polymers Formed Therewith*, **1991**, EP0416815A2.

[69] J. A. M. Canich, *Olefin Polymerization Catalysts*, **1991**, EP0420436A1.

[70] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.

[71] J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2004–2016.

[72] H. Braunschweig, F. M. Breitling, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720.

[73] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411–4423.

[74] S. Lee, S. S. Park, J. G. Kim, C. S. Kim, B. Y. Lee, *Molecules* **2017**, *22*, 258.

[75] D. J. Cho, C. J. Wu, S. S, W.-S. Han, S. O. Kang, B. Y. Lee, *Organometallics* **2006**, *25*, 2133–2134.

[76] M. Kamigaito, T. K. Lal, R. M. Waymouth, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4649–4660.

[77] P. Liu, W. Liu, W.-J. Wang, B.-G. Li, S. Zhu, *Macromol. React. Eng.* **2016**, *10*, 156–179.

[78] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649–1651.

[79] L. Resconi, I. Camurati, C. Grandini, M. Rinaldi, N. Mascellani, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 5–26.

[80] Y.-X. Chen, P.-F. Fu, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 5958–5963.

[81] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936–1945.

[82] S. Ciruelos, T. Cuenca, P. Gomez-Sal, A. Manzanero, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 177–185.

[83] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588–7597.

[84] K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitiyanan, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *267*, 1–29.

[85] K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811–8823.

[86] K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D.-H. Kim, I. Saeed, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1986–1998.

[87] K. Nomura, G. Nagai, A. Nasr, K. Tsutsumi, Y. Kawamoto, K. Koide, M. Tamm, *Organometallics* **2019**, *38*, 3233–3244.

[88] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415.

[89] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049–4050.

[90] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, G. J. P. Britovsek, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, *Chem. Commun.* **1998**, 849–850.

[91] T. Matsugi, T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1264–1277.

[92] M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, S. Kojoh, T. Matsugi, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3327–3336.

[93] J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S. Ishii, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2918–2920.

[94] M. Mitani, R. Furuyama, J. Mohri, J. Saito, S. Ishii, H. Terao, T. Nakano, H. Tanaka, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4293–4305.

[95] S. Reinartz, A. F. Mason, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Organometallics* **2003**, *22*, 2542–2544.

[96] J. Saito, M. Mitani, M. Onda, J.-I. Mohri, S.-I. Ishii, Y. Yoshida, T. Nakano, H. Tanaka, T. Matsugi, S.-I. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1072–1075.

[97] A. Correa, G. Talarico, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4519–4527.

[98] R. Furuyama, J. Saito, S. Ishii, M. Mitani, S. Matsui, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, H. Tanaka, T. Fujita, *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, *200*, 31–42.

[99] P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 231–241.

[100] A. F. Mason, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16326–16327.

[101] D. Peng, X. Yan, C. Yu, S. Zhang, X. Li, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2601–2634.

[102] J. Tian, W. Feng, S. Liu, Z. Li, *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2785–2793.

[103] P. Sudhakar, G. Sundararajan, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1854–1859.

[104] J. C. Y. Lo, M. C. W. Chan, P.-K. Lo, K.-C. Lau, T. Ochiai, H. Makio, *Organometallics* **2013**, *32*, 449–459.

[105] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450–2485.

[106] S. Liu, A. M. Invergo, J. P. McInnis, A. R. Mouat, A. Motta, T. L. Lohr, M. Delferro, T. J. Marks, *Organometallics* **2017**, *36*, 4403–4421.

[107] H. Li, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15295–15302.

[108] J. P. McInnis, M. Delferro, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2545–2557.

[109] M. R. Salata, T. J. Marks, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1920–1933.

[110] S. Liu, A. Motta, M. Delferro, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8830–8833.

[111] Z. Liu, Y. Gong, J. Zhang, S. Liu, Z. Li, *Macromolecules* **2024**, *57*, 162–173.

[112] Y. Li, Q. Liu, J. Bao, S.-M. Yiu, M. C. W. Chan, *Dalton Trans.* **2023**, *53*, 346–353.

[113] S. Liu, Y. Xing, Q. Zheng, Y. Jia, Z. Li, *Organometallics* **2020**, *39*, 3268–3274.

[114] H.-K. Luo, C. Wang, W. Rusli, C.-Z. Li, E. Widjaja, P.-K. Wong, L. P. Stubbs, M. Van Meurs, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 354–366.

[115] M. R. Radlauer, T. Agapie, *Organometallics* **2014**, *33*, 3247–3250.

[116] M. Xue, L. Lei, S. Ren, T. Li, Q. You, G. Xie, *Polymer* **2023**, *277*, 125995.

[117] L. Zhang, X. Chen, X. Xiao, D. Luo, Y. Zeng, T. Li, X. Li, A. Zhang, G. Xie, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *856*, 50–55.

[118] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.

[119] G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Bolig, M. Brookhart, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 30–92.

[120] Z. Cai, M. Ohmagari, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1812–1816.

[121] J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008–10009.

[122] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664–11665.

[123] M.-S. Weiser, M. Wesolek, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2945–2952.

[124] J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5134–5135.

[125] S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13204–13205.

[126] Y. Ma, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12265–12272.

[127] S. C. F. Kui, N. Zhu, M. C. W. Chan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1628–1632.

[128] M. C. W. Chan, S. C. F. Kui, J. M. Cole, G. J. McIntyre, S. Matsui, N. Zhu, K.-H. Tam, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 2607–2619.

[129] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, H. M. Möller, M. C. Baier, S. Mecking, *Organometallics* **2010**, *29*, 4428–4430.

[130] H. Möller, M. Baier, S. Mecking, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 848–856.

[131] E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 914–922.

[132] M. Baier, D. Wöll, S. Mecking, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1873–1884.

[133] Z. Chen, M. Brookhart, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1831–1839.

[134] H. Mu, L. Pan, D. Song, Y. Li, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12091–12137.

[135] S. Noda, A. Nakamura, T. Kochi, L. W. Chung, K. Morokuma, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14088–14100.

[136] A. Nakamura, T. M. J. Anselment, J. Claverie, B. Goodall, R. F. Jordan, S. Mecking, B. Rieger, A. Sen, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Nozaki, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1438–1449.

[137] G. O. Kayode, M. M. Montemore, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 22325–22333.

[138] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479–1494.

[139] A. Sen, S. Borkar, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3291–3299.

[140] C. Chen, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 6–14.

[141] A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, E. Ordonez, U. Ha, D. B. Beezer, H. Dau, Y.-S. Liu, E. Tsogtgerel, G. R. Jones, E. Harth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12370–12391.

[142] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, **2002**.

[143] R. Poli, *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21*, 6988–7001.

[144] A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Polymer* **2017**, *115*, 285–307.

[145] A. N. Morin, C. Detrembleur, C. Jérôme, P. De Tullio, R. Poli, A. Debuigne, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4303–4312.

[146] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rec.* **2004**, *4*, 159–175.

[147] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.

[148] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674–680.

[149] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.

[150] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1120–1132.

[151] F. di Lena, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959–1021.

[152] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.

[153] B. Améduri, B. Boutevin, *J Fluor. Chem* **1999**, *100*, 97–116.

[154] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936–3962.

[155] S. Dolui, D. Kumar, S. Banerjee, B. Ameduri, *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2*, 242–251.

[156] L. E. N. Allan, M. R. Perry, M. P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 127–156.

[157] M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, A. Debuigne, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 188–213.

[158] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.

[159] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669–692.

[160] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402–1472.

[161] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985–1076.

[162] R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1513–1530.

[163] H. R. Lamontagne, B. H. Lessard, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 5327–5344.

[164] J. Areephong, K. M. Mattson, N. J. Treat, S. O. Poelma, J. W. Kramer, H. A. Sprafke, A. A. Latimer, J. R. de Alaniz, C. J. Hawker, *Polym. Chem.* **2015**, *7*, 370–374.

[165] E. K. Y. Chen, S. J. Teertstra, D. Chan-Seng, P. O. Otieno, R. G. Hicks, M. K. Georges, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8609–8616.

[166] A. E. Enciso, L. Fu, S. Lathwal, M. Olszewski, Z. Wang, S. R. Das, A. J. Russell, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16157–16161.

[167] G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 1779–1790.

[168] G. Szczepaniak, J. Jeong, K. Kapil, S. Dadashi-Silab, S. S. Yerneni, P. Ratajczyk, S. Lathwal, D. J. Schild, S. R. Das, K. Matyjaszewski, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 11540–11550.

[169] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087–1097.

[170] D. Konkolewicz, A. J. D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. He, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4461–4468.

[171] C. Dommanget, F. D'Agosto, V. Monteil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6683–6686.

[172] C. Bergerbit, B. Farías-Mancilla, L. Seiler, V. Monteil, S. Harrisson, F. D'Agosto, M. Destarac, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 6630–6640.

[173] A. Wolpers, C. Bergerbit, B. Ebeling, F. D'Agosto, V. Monteil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14295–14302.

[174] A. Wolpers, F. Baffie, V. Monteil, F. D'Agosto, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100270.

[175] M. Amano, M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *n/a*, e202212633.

[176] M. Tatemoto, T. Suzuki, M. Tomoda, Y. Furukawa, Y. Ueta, *Cross Linkable Fluorine-Containing Polymer and Its Production*, **1981**, US4243770A.

[177] A. Wolpers, F. Baffie, L. Verrieux, L. Perrin, V. Monteil, F. D'Agosto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19304–19310.

[178] A. Debuigne, J.-R. Caille, R. Jérôme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101–1104.

[179] A. D. Asandei, Y. Chen, G. Saha, I. W. Moran, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11831–11838.

[180] B. B. Wayland, C.-H. Peng, X. Fu, Z. Lu, M. Fryd, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8219–8222.

[181] B. R. M. Lake, M. P. Shaver, in *ACS Symp. Ser.* (Eds.: K. Matyjaszewski, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky, J. Chiefari), American Chemical Society, Washington, DC, **2015**, pp. 311–326.

[182] F. Stoffelbach, R. Poli, S. Maria, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3133–3143.

[183] A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8720–8721.

[184] Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, Y. Kobayashi, S. Yamago, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4671–4679.

[185] S. Yamago, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5051–5068.

[186] Y. Nakamura, B. Ebeling, A. Wolpers, V. Monteil, F. D'Agosto, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 305–309.

[187] L. Thevenin, C. Fliedel, K. Matyjaszewski, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4489–4499.

[188] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Polimery* **2001**, *46*, 453–460.

[189] W. A. Braunecker, W. C. Brown, B. C. Morelli, W. Tang, R. Poli, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8576–8585.

[190] M. Castro Rodríguez, I. Rodríguez García, R. N. Rodríguez Maecker, L. Pozo Morales, J. E. Oltra, A. Rosales Martínez, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 911–923.

[191] J. M. Cuerva, J. Justicia, J. L. Oller-López, J. E. Oltra, in *Radic. Synth. II* (Ed.: A. Gansäuer), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, pp. 63–91.

[192] B. B. Wayland, G. Poszmik, M. Fryd, *Organometallics* **1992**, *11*, 3534–3542.

[193] L. E. N. Allan, E. D. Cross, T. W. Francis-Pranger, M. E. Hanhan, M. R. Jones, J. K. Pearson, M. R. Perry, T. Storr, M. P. Shaver, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4072–4081.

[194] M. R. Perry, L. E. N. Allan, A. Decken, M. P. Shaver, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9157–9165.

[195] M. P. Shaver, M. E. Hanhan, M. R. Jones, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2127–2129.

[196] Y. Champouret, K. C. MacLeod, K. M. Smith, B. O. Patrick, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 3125–3132.

[197] Y. Champouret, K. C. MacLeod, U. Baisch, B. O. Patrick, K. M. Smith, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 167–176.

[198] F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 269–276.

[199] M. P. Shaver, L. E. N. Allan, V. C. Gibson, *Organometallics* **2007**, *26*, 4725–4730.

[200] L. E. N. Allan, M. P. Shaver, A. J. P. White, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8963–8970.

[201] L. E. N. Allan, J. P. MacDonald, A. M. Reckling, C. M. Kozak, M. P. Shaver, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 414–418.

[202] L. E. N. Allan, J. P. MacDonald, G. S. Nichol, M. P. Shaver, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1249–1257.

[203] R. Poli, L. E. N. Allan, M. P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1827–1845.

[204] H. Schroeder, B. R. M. Lake, S. Demeshko, M. P. Shaver, M. Buback, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4329–4338.

[205] B. R. M. Lake, M. P. Shaver, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15840–15849.

[206] D. L. Coward, B. R. M. Lake, M. P. Shaver, *Organometallics* **2017**, *36*, 3322–3328.

[207] W. A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402–9404.

[208] A. Leblanc, E. Grau, J.-P. Broyer, C. Boisson, R. Spitz, V. Monteil, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3293–3301.

[209] A. Leblanc, J.-P. Broyer, C. Boisson, R. Spitz, V. Monteil, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2113–2120.

[210] G. Tian, H. W. Boone, B. M. Novak, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7656–7663.

[211] C. Elia, S. Elyashiv-Barad, A. Sen, R. López-Fernández, A. C. Albéniz, P. Espinet, *Organometallics* **2002**, *21*, 4249–4256.

[212] A. C. Albéniz, P. Espinet, R. López-Fernández, *Organometallics* **2003**, *22*, 4206–4212.

[213] A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, U. Ha, Y.-S. Liu, S. K. Smith, T. S. Teets, D. B. Beezer, E. Harth, *Macromolecules* **2018**, *51*, 7224–7232.

[214] T. T. Silva, Y. F. Silva, A. E. H. Machado, P. I. S. Maia, C. R. B. Tasso, B. S. Lima-Neto, J. L. Silva Sá, V. P. Carvalho-Jr, N. C. Batista, B. E. Goi, *J. Macromol. Sci. Part A* **2019**, *56*, 1132–1140.

[215] N. M. Pesqueira, C. Bignardi, L. F. Oliveira, A. E. H. Machado, V. P. Carvalho-Jr, B. E. Goi, *J Photochem Photobiol A* **2023**, *437*, 114443.

[216] P. K. Hashimoto, L. F. Oliveira, B. A. Riga-Rocha, A. E. H. Machado, V. T. Santana, O. R. Nascimento, V. P. Carvalho-Jr, B. E. Goi, *New J. Chem.* **2021**, *45*, 10109–10117.

[217] B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943–7944.

[218] B. B. Wayland, L. Basickes, S. Mukerjee, M. Wei, M. Fryd, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8109–8112.

[219] J. Demarteau, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6906–6955.

[220] A. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611–3660.

[221] Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Y. Liu, X. Fu, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6238–6245.

[222] C.-H. Peng, M. Fryd, B. B. Wayland, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6814–6819.

[223] X. Zhang, F. Lin, M. Cao, M. Zhong, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 855–863.

[224] S. Dadashi-Silab, E. E. Stache, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 13311–13318.

[225] J. Zhang, H. Fang, *Organometallics* **2022**, *41*, 2220–2226.

[226] Y. Wang, Y. Zhao, S. Zhu, X. Zhou, J. Xu, X. Xie, R. Poli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5988–5994.

[227] Y. Zhao, S. Zhu, C. Liao, Y. Wang, J. W. Y. Lam, X. Zhou, X. Wang, X. Xie, B. Z. Tang, *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 17111–17116.

[228] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli, C. Detrembleur, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 4046–4059.

[229] F.-S. Wang, S.-H. Lin, G.-H. Zheng, M.-H. Li, Y.-C. Cheng, C.-H. Peng, *Macromolecules* **2022**, *55*, 4276–4283.

[230] C. Detrembleur, J. Demarteau, A. Debuigne, A. Kermagoret, *Copolymérisation Séquencée D'éthylène Par Polymérisation Radicalaire Contrôlée Par Le Cobalt*, **2020**, EP3728360A1.

[231] A. Kermagoret, A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 179–187.

[232] J. Demarteau, P. B. V. Scholten, A. Kermagoret, J. De Winter, M. A. R. Meier, V. Monteil, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Macromolecules* **2019**, *52*, 9053–9063.

[233] J. Demarteau, A. Kermagoret, I. German, D. Cordella, K. Robeyns, J. D. Winter, P. Gerbaux, C. Jérôme, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14334–14337.

[234] E. V. Bellan, L. Thevenin, F. Gayet, C. Fliedel, R. Poli, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 959–962.

[235] A. D. Asandei, I. W. Moran, G. Saha, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2156–2165.

[236] A. D. Asandei, I. W. Moran, G. Saha, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2015–2026.

[237] A. D. Asandei, Y. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7549–7554.

[238] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.

[239] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1060–1070.

[240] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6039–6047.

[241] A. D. Asandei, G. Saha, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8999–9009.

[242] A. D. Asandei, G. Saha, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1106–1116.

[243] L. Liu, D. Mendoza-Espinosa, M. Quiroz-Guzmán, A. L. Rheingold, T. A. Hanna, G. Saha, L. Tang, Y. Chen, M. Gilbert, A. Dutta, A. D. Asandei, *Organometallics* **2023**, DOI 10.1021/acs.organomet.3c00053.

[244] B. Rossi, S. Prosperini, N. Pastori, A. Clerici, C. Punta, *Molecules* **2012**, *17*, 14700–14732.

[245] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561–8562.

[246] F. Severin, G. M. Fusi, C. Wartmann, J.-M. Neudörfl, A. Berkessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201790.

[247] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, M. S. Beattie, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6408–6409.

[248] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986–997.

[249] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525–4527.

[250] A. Gansäuer, *Chem. Commun.* **1997**, 457–458.

[251] A. R. Martínez, L. P. Morales, E. D. Ojeda, M. C. Rodríguez, I. Rodríguez-García, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1311–1329.

[252] A. R. Martínez, L. Enríquez, M. Jaraíz, T. Thiessen, J. Sidhu, J. S. McIndoe, I. Rodríguez-García, *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37*, e6979.

[253] J.-M. Mörsdorf, J. Ballmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23452–23460.

[254] J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5643–5648.

[255] D. F. Grishin, L. L. Semyonycheva, E. V. Telegina, A. S. Smirnov, V. I. Nevodchikov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 505–507.

[256] D. F. Grishin, S. K. Ignatov, A. A. Shchepalov, A. G. Razuvaev, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 271–276.

[257] Y.-J. Kwark, J. Kim, B. M. Novak, *Macromol. Res.* **2007**, *15*, 31–38.

[258] T. R. Jensen, S. C. Yoon, A. K. Dash, L. Luo, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14482–14494.

[259] C. Ehm, R. Cipullo, M. Passaro, F. Zaccaria, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7989–7993.

[260] C. Ehm, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, *J. Catal.* **2017**, *351*, 146–152.

[261] F. Zaccaria, C. Ehm, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, R. Cipullo, *Organometallics* **2018**, *37*, 2872–2879.

[262] F. Zaccaria, C. Zuccaccia, R. Cipullo, P. H. M. Budzelaar, A. Macchioni, V. Busico, C. Ehm, *Organometallics* **2018**, *37*, 4189–4194.

[263] F. Zaccaria, P. H. M. Budzelaar, C. Zuccaccia, R. Cipullo, A. Macchioni, V. Busico, C. Ehm, *Catalysts* **2021**, *11*, 215.

[264] F. Lin, Z. Liu, M. Wang, B. Liu, S. Li, D. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4324–4328.

[265] S. M. Stadler, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2760–2767.

[266] C. Tan, M. Chen, C. Zou, C. Chen, *CCS Chem.* **2023**, *6*, 882–897.

[267] M. Xu, C. Chen, *Sci. Bull.* **2021**, *66*, 1429–1436.

[268] C. Tan, C. Zou, C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2245–2254.

[269] Z. Chen, J.-F. Li, W.-J. Tao, X.-L. Sun, X.-H. Yang, Y. Tang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2870–2875.

[270] C. Wei, L. Guo, C. Zhu, C. Cui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *n/a*, e202414464.

[271] C. H. Stephens, H. Yang, M. Islam, S. P. Chum, S. J. Rowan, A. Hiltner, E. Baer, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2062–2070.

[272] H. Mutlu, L. M. de Espinosa, M. A. R. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1404–1445.

[273] C. Wang, G. Luo, M. Nishiura, G. Song, A. Yamamoto, Y. Luo, Z. Hou, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701011.

[274] Z. Guan, P. M. Cotts, E. F. McCord, S. J. McLain, *Science* **1999**, *283*, 2059–2062.

[275] L. Guo, S. Dai, X. Sui, C. Chen, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 428–441.

[276] R. Nakano, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10934–10937.

[277] Y. Ge, S. Li, H. Wang, S. Dai, *Organometallics* **2021**, *40*, 3033–3041.

[278] H. Mu, G. Zhou, X. Hu, Z. Jian, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *435*, 213802.

[279] X. Wang, M. Xu, S. Zhang, M. Qasim, M. Chen, *Organometallics* **2022**, DOI 10.1021/acs.organomet.2c00048.

[280] R. Zhang, R. Gao, Q. Gou, J. Lai, X. Li, *Polymers* **2022**, *14*, 3809.

[281] Y. Liu, C. Wang, H. Mu, Z. Jian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *n/a*, e202404392.

[282] S. Xiong, H. A. Spinney, B. C. Bailey, B. S. Henderson, A. A. Tekpor, M. R. Espinosa, P. Saha, T. Agapie, *ACS Catal.* **2024**, 5260–5268.

[283] B. P. Carrow, K. Nozaki, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2541–2555.

[284] S. B. Amin, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2006–2025.

[285] D. J. Arriola, E. M. Carnahan, P. D. Hustad, R. L. Kuhlman, T. T. Wenzel, *Science* **2006**, *312*, 714–719.

[286] S. A. F. Bon, A. G. Steward, D. M. Haddleton, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2678–2686.

[287] R. Venkatesh, B. Klumperman, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1226–1233.

[288] R. Venkatesh, F. Vergouwen, B. Klumperman, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 547–552.

[289] F. Baffie, G. Patias, A. Shegiwal, F. Brunel, V. Monteil, L. Verrieux, L. Perrin, D. M. Haddleton, F. D'Agosto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25356–25364.

[290] F. Baffie, M. Lansalot, V. Monteil, F. D'Agosto, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 2469–2476.

[291] F. Baffie, O. Boyron, M. Lansalot, V. Monteil, F. D'Agosto, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4419–4428.

[292] S. Liu, B. Gu, H. A. Rowlands, A. Sen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7924–7929.

[293] E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, *Macromolecules* **2012**, *45*, 8998–9003.

[294] E. Mishima, T. Tamura, S. Yamago, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2989–2994.

[295] R. Venkatesh, B. B. P. Staal, B. Klumperman, *Chem. Commun.* **2004**, 1554–1555.

[296] S. Borkar, A. Sen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3728–3736.

[297] R. Bryaskova, N. Willet, P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, C. Detrembleur, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2532–2542.

[298] Z. Wu, Z. Wang, B.-W. Wang, C.-H. Peng, X. Fu, *Macromolecules* **2020**, *53*, 212–222.

[299] A. Adili, A. B. Korpusik, D. Seidel, B. S. Sumerlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209085.

[300] J. B. Garrison, R. W. Hughes, J. B. Young, B. S. Sumerlin, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 982–988.

[301] H. Dau, E. Tsogtgerel, K. Matyjaszewski, E. Harth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *n/a*, e202205931.

[302] H. Dau, A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, E. Ordonez, E. Tsogtgerel, A. P. Gies, E. Auyeung, Z. Zhou, A. Maity, A. Das, D. C. Powers, D. B. Beezer, E. Harth, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21469–21483.

[303] R. Poli, D. Nguyen, Y.-S. Liu, E. Harth, *Organometallics* **2023**, DOI 10.1021/acs.organomet.3c00277.

[304] A. Keyes, H. Dau, K. Matyjaszewski, E. Harth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112742.

[305] K. Kim, D. Nguyen, J. Strong, S. Dadashi-Silab, M. Sun, H. Dau, A. Keyes, R. Yin, E. Harth, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **2024**, *n/a*, 2300675.

[306] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706–5708.

[307] S. Collins, D. G. Ward, K. H. Suddaby, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7222–7224.

[308] W. Spaether, K. Klaß, G. Erker, F. Zippel, R. Fröhlich, *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4*, 1411–1417.

[309] Y. Zhang, Y. Ning, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2695–2709.

[310] Y. Zhang, L. Caporaso, L. Cavallo, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1572–1588.

[311] D. L. Coward, B. R. M. Lake, R. Poli, M. P. Shaver, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3252–3256.

[312] J. Jin, E. Y.-X. Chen, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2329–2333.

[313] X. Song, Q. Ma, Z. Cai, R. Tanaka, T. Shiono, R. B. Grubbs, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 227–231.

[314] R. Tanaka, Y. Nakayama, T. Shiono, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3974–3980.

[315] G. Desurmont, M. Tanaka, Y. Li, H. Yasuda, T. Tokimitsu, S. Tone, A. Yanagase, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4095–4109.

[316] Y. Zhao, J. Jung, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18832–18837.

2. Synthèse, caractérisation et réactivité du complexe $Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$

2. Synthèse, caractérisation et réactivité du complexe $Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$ 87

2.1. Introduction 88

2.2. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X 89

2.2.1. Synthèse 89

2.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X 90

2.3. Détermination de l'énergie de rupture homolytique Ti-alkyle 92

2.3.1. Principe théorique 92

2.3.2. Mesures cinétiques 94

2.3.3. Résultats et discussion 95

2.4. Conclusion 100

Méthodes expérimentales 101

Références 103

2.1. Introduction

Les complexes organométalliques de titane présentent une liaison Ti–C et sont au cœur des polymérisations CIP et OMRP : les catalyseurs actifs de CIP et les espèces dormantes d'OMRP sont des complexes titane(IV)-alkyle. En OMRP, des complexes organométalliques peuvent également être utilisés comme amorceurs mono-moléculaires, comme dans le cas du cobalt[1–3] ou du chrome.[4] La production de complexes titane-alkyle permettrait de tester la réactivité de ces complexes pour la production de radicaux (*cf* partie 2.3 et section 4.1.1), un aspect qui a été étudié en détail pour les complexes organocobalt,[3] mais très peu pour les complexes organotitane.[5]

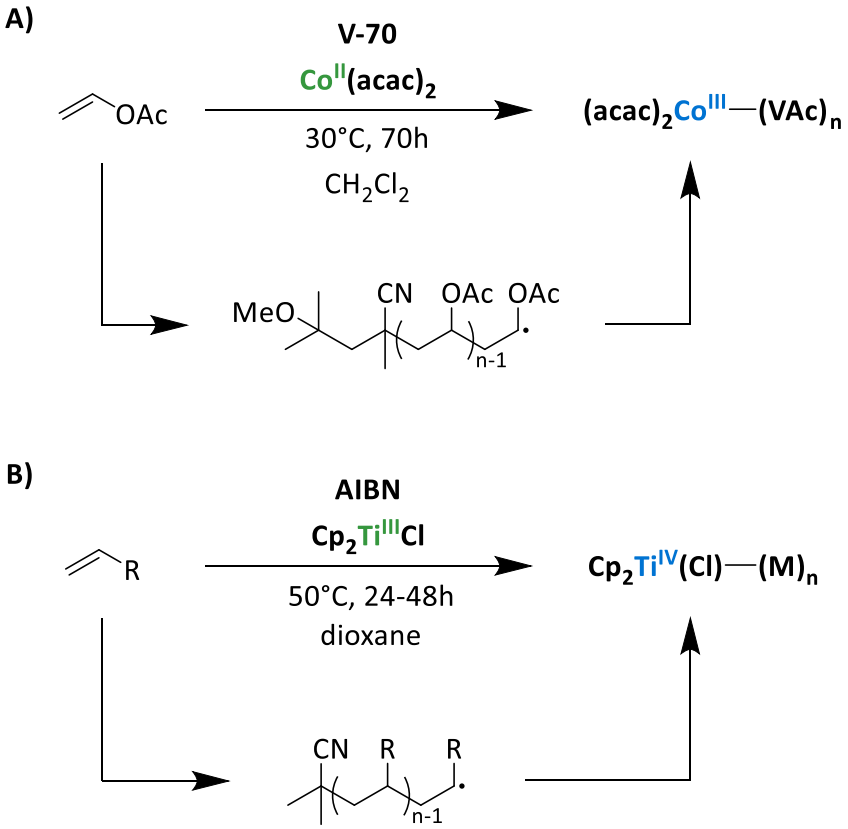


Figure 2.1 : Voies de synthèses de complexes métal-oligomère pour l'amorçage d'OMRP. A) Synthèse de **Co(acac)$_2$-PVAc** décrite par Debuigne *et al*.[1] B) Synthèse proposée pour **Cp$_2$Ti(Cl)-PVAc** et **Cp$_2$Ti(Cl)-PS**.

Cette idée a donc été l'un des premiers centres d'intérêt de notre travail. Nous avons pris inspiration dans la chimie du cobalt[1] (Figure 2.1-A) pour tenter de synthétiser des complexes **Cp$_2$Ti(Cl)-(VAc)$_n$** (n ≤ 4) à partir du complexe de titane(III) **Cp$_2$TiCl** (en excès par rapport à l'amorceur radicalaire et synthétisé in situ à partir de **Cp$_2$TiCl$_2$**), de VAc, et d'un amorceur AIBN (Figure 2.1-B). Des réactions similaires employant le styrène au lieu du VAc ont également été testées. Malheureusement, quelles que soient les conditions employées, aucun complexe titane-alkyle n'a pu être produit par cette méthode. L'analyse RMN ^{1}H du résidu solide obtenu en évaporant la solution après quelques heures de réaction à 50 °C ne contient aucun proton pouvant correspondre à un groupe Ti–CH. Remplacer l'amorceur conventionnel par les amorceurs utilisés dans la littérature

Ti-OMRP (époxydes, aldéhydes, halogéno-alkyles)[6–8] ne permet pas non plus d'obtenir le type de produit recherché.

Notre attention s'est donc portée sur des méthodes déjà établies pour la synthèse de complexes titane-alkyle. L'instabilité de nombreux complexes titane-alkyle est un fait bien connu dans la littérature : ils sont sensibles à la β-élimination, à l'homolyse titane-alkyle, mais également à l'oxydation par l'oxygène de l'air et à l'hydrolyse par toute source d'humidité.[9] La synthèse de ces complexes nécessite donc une atmosphère inerte, le contrôle de la température, et la sélection de substituants alkyles qui ne soient pas propices à la β-élimination. Pour notre étude, nous recherchons des complexes monoalkyles, car les complexes dialkyles présentent une réactivité différente, formant des carbènes de Schrock par activation thermique,[10,11] plutôt que de subir une homolyse titane-carbone. Le tétrabenzyltitane(IV), **$Ti(CH_2Ph)_4$**,[12] est un exemple typique d'un complexe aux substituants alkyles adaptés : le groupe benzyle ne possède pas de protons en β du titane. Ce précurseur est fréquemment employé pour synthétiser des complexes dibenzyle (*cf* par exemple section 1.2.2.2, Figure 1.19) qui peuvent être activés par les cocatalyseurs borates pour la CIP (*cf* section 1.2.1). Cependant, notre cible est le complexe monobenzyle **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, car il nous permettra d'étudier l'homolyse d'un complexe modèle du **$Cp_2Ti(Cl)$-PS** formé pendant l'OMRP.

2.2. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X

2.2.1. Synthèse

Plusieurs méthodes ont été décrites, dans les années 1970, pour la synthèse du chlorure de benzyl-titanocène(IV), **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** (Figure 2.2). Un article de Waters et Mortimer[13] décrit un premier protocole, sur la base d'une méthode établie par Long et Breslow[14] : un excès de **Cp_2TiCl_2** réagit avec le chlorure de benzylmagnésium, $ClMgCH_2Ph$, en solution de dichlorométhane (Figure 2.2-A). Le complexe doit ensuite être séparé du sel $MgCl_2$ et du **Cp_2TiCl_2** restant par extraction et cristallisation avec un mélange toluène/hexane. Un article de Glivicky et McCowan[15] propose plutôt de préparer le dibenzylmagnésium par déplacement de l'équilibre de Schlenk, puis d'ajouter ce réactif à un excès de **Cp_2TiCl_2** en solution de benzène (Figure 2.2-B). Après réaction et filtration, le complexe est directement cristallisé par ajout de pentane.

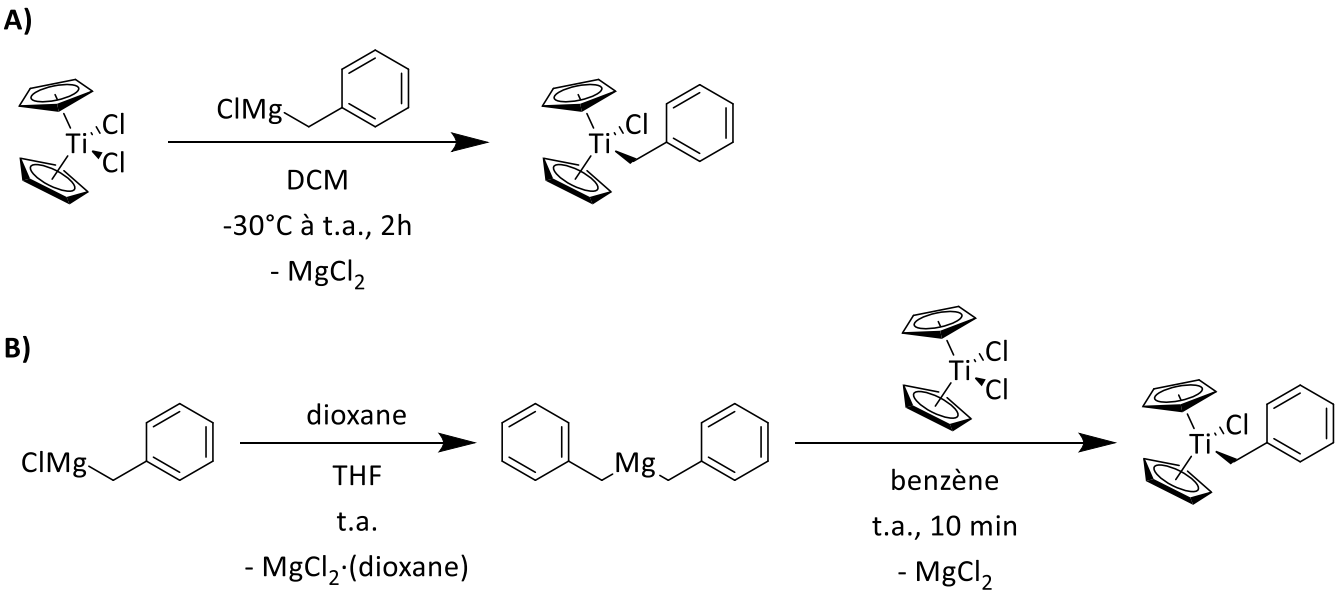


Figure 2.2 : Synthèse de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**. A) Méthode de Waters et Mortimer.[13] B) Méthode de Glivicky et McCowan.[15]

La méthode de Waters n'a pas permis, dans notre cas, d'isoler le complexe recherché. La solution de toluène/heptane (remplaçant l'hexane), contenant le complexe libéré du sel $MgCl_2$, présente bien les signaux attendus en RMN ^1H, mais contient également du 1,2-diphényléthane (produit de couplage du radical benzyle), et toute tentative de purification a provoqué la décomposition du produit.

La méthode de Glivicky conduit à de meilleurs résultats : le complexe peut être isolé sous forme cristalline et analytiquement pure (*cf* Méthodes expérimentales), et est stable sous forme solide. Malheureusement, le rendement obtenu est très faible, ce qui rend difficile l'utilisation du complexe pour l'amorçage de polymérisations.

Une synthèse similaire a également été tentée avec l'organomagnésien $ClMgCH(CH_3)Ph$, choisi pour représenter le bout d'une chaîne de polystyrène. Cependant, aucun complexe n'a pu être obtenu dans ce cas : un précipité marron-noir se forme, et aucun groupe Ti–CH ne peut être détecté par RMN ^1H. Cela s'explique par la présence des hydrogènes du groupe méthyle, en position β par rapport au titane, qui causent la décomposition par β-élimination.

2.2.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Compte tenu de la qualité et de la taille des cristaux de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** obtenus, la méthode décrite permet la caractérisation du complexe par diffraction des rayons X (DRX). La structure obtenue est montrée dans la Figure 2.3.

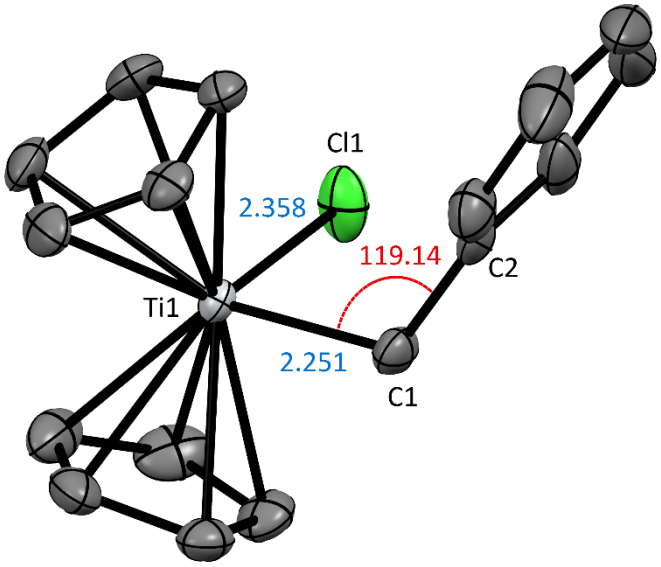


Figure 2.3 : Structure du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** telle que déterminée par DRX à 200 K.

Géométriquement, le complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** est similaire à **Cp_2TiCl_2**,[16] avec des mesures quasi-identiques pour la distance Ti–Cp, la distance Ti–Cl et l'angle Cp–Ti–Cp (Tableau 2.1). Par contre, le fragment Ti–CH_2Ph a une géométrie remarquablement différente de celle observée dans **$Ti(CH_2Ph)_4$**.[17,18] D'une part, la distance Ti–C est plus longue de 0,117 Å dans **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, ce qui s'explique par la présence des ligands Cp, donneurs d'électrons. D'autre part, l'angle Ti–C–Ph est plus grand de 15,8° dans **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, ce qui s'explique par l'existence d'interactions faibles entre les électrons des cycles aromatiques et les orbitales *d* du titane dans **$Ti(CH_2Ph)_4$**. Dans le dérivé de titanocène, la présence des ligands Cp empêche cette interaction, et la répulsion stérique de ces ligands force même un angle Ti–C–Ph très ouvert (119,1°) par rapport à ce qui serait attendu d'une géométrie tétraédrique (109,5°). Ces deux éléments (distance et angle) suggèrent que la liaison avec le groupe benzyle est plus faible dans **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, et devrait donc permettre l'homolyse.

Tableau 2.1 : Paramètres géométriques sélectionnés pour le complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** et comparaison avec les complexes similaires **Cp_2TiCl_2**, **$Ti(CH_2Ph)_4$** et **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$**. Lorsque plusieurs groupes identiques sont présents, la moyenne des mesures est donnée.
[a] X correspond à -Cl dans **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** et à -CH_2Ph dans **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$**.
[b] Les deux groupes ont une conformation différente, et les deux mesures sont donc données plutôt que la moyenne.

Mesure	**$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**	**Cp_2TiCl_2**[16]	**$Ti(CH_2Ph)_4$**[17,18]	**$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$**[19]
Distance Ti-Cp (Å)	2,081	2,059	-	2,079
Distance Ti-Cl (Å)	2,358	2,364	-	-
Angle Cp-Ti-Cp (°)	132,5	131,0	-	131,7
Distance Ti-C (Å)	2,251	-	2,134	2,208 et 2,239[b]
Angle Ti-C-Ph (°)	119,1	-	103,3	122,0
Torsion X-Ti-C-Ph[a] (°)	65,5	-	-	69,2 et 148,6[b]

L'angle Ti–C–Ph ouvert est une caractéristique partagée par **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$**,[19] un autre complexe contenant à la fois des groupes Cp et benzyle. Les autres mesures caractéristiques de ce complexe sont également très proches de celles de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**. Cependant, les groupes benzyle de **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$** sont orientés dans deux conformations différentes (Figure 2.4), avec un angle de torsion de 69,2° pour l'un, et de 148,6° pour l'autre. La présence de ces deux angles dans ce complexe, et d'un angle de 65,5° dans **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, suggère que cet angle d'environ 60°, qui place le cycle aromatique dans une position opposée à l'un des groupes Cp, est le plus favorable. L'autre conformation n'apparait que dans **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$**, probablement car l'encombrement stérique du premier benzyle restreint les positions possibles pour le second. Cet effet d'encombrement se traduit aussi par des distances Ti–C différentes, de 2,208 Å et 2,239 Å, respectivement.

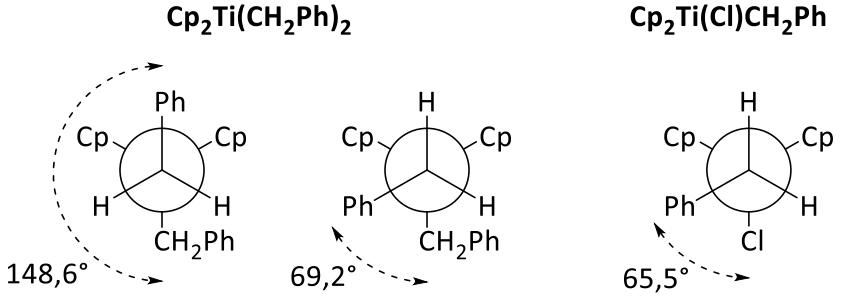


Figure 2.4 : Diagrammes de conformation des complexes **$Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$** et **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** selon l'axe Ti–C.

2.3. Détermination de l'énergie de rupture homolytique Ti-alkyle

2.3.1. Principe théorique

Pour caractériser les propriétés thermodynamiques de la liaison Ti–C, la méthode la plus accessible est la mesure de l'énergie d'activation de la réaction d'homolyse *via* des expériences de cinétique. Ce type de méthode a déjà été appliqué à différents complexes organométalliques utilisés en OMRP,[20] ainsi qu'aux alcoxyamines utilisées pour la NMP,[21–25] mais pas aux complexes organométalliques de titane. Pour les complexes de ce métal, les données thermodynamiques sont généralement limitées à des expériences de calorimétrie, dont la précision reste discutée.[20,26]

Le principe de la méthode proposée est le suivant. L'homolyse Ti–C est une réaction d'ordre 1, suivant l'équation de réaction générale :

$$Ti^{IV}\text{—}R \xrightarrow{k} Ti^{III} + R^{\bullet} \qquad (2.1)$$

Ainsi, l'équation cinétique s'exprime sous la forme :

$$v = -\frac{d[\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]}{dt} = \frac{d[\mathrm{Ti^{III}}]}{dt} = \frac{d[\mathrm{R^{\bullet}}]}{dt} = k[\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}] \tag{2.2}$$

où les concentrations du réactif, du complexe réduit, et du radical produit sont représentées par [$\mathrm{Ti^{IV}}$–R], [$\mathrm{Ti^{III}}$] et [$\mathrm{R^{\bullet}}$] respectivement, et k est la constante de vitesse de la réaction. Puis par intégration :

$$\ln([\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]) = -kt + \ln([\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]_0) \tag{2.3}$$

donc :

$$[\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}] = [\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]_0 \cdot e^{-kt} \tag{2.4}$$

et :

$$[\mathrm{Ti^{III}}] = [\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]_0 - [\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}] = [\mathrm{Ti^{IV}}\text{—}\mathrm{R}]_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \tag{2.5}$$

Ainsi, la mesure de la concentration du complexe Ti-alkyle [$\mathrm{Ti^{IV}}$–R] (ou du complexe réduit produit par l'homolyse [$\mathrm{Ti^{III}}$]) doit suivre une courbe de décroissance (respectivement, de croissance) exponentielle avec un temps de demi-vie $t_{1/2} = \ln(2)/k$.

A partir de la constante de vitesse k obtenue, l'énergie d'activation E_a peut être déterminée par l'équation d'Arrhenius[27] :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{2.6}$$

ou encore :

$$E_a = -RT \cdot \ln\left(\frac{k}{A}\right) \tag{2.7}$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits, T la température de réaction et A un facteur pré-exponentiel empirique.

Lorsque le facteur pré-exponentiel A n'est pas connu, la détermination de l'énergie d'activation nécessite donc de connaître k pour au moins deux températures. E_a peut alors être calculée par l'équation :

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{k_{\mathrm{T_2}}}{k_{\mathrm{T_1}}}\right) \tag{2.8}$$

Avec des mesures pour plusieurs températures, il est possible de construire un diagramme d'Arrhenius, qui permet un calcul plus précis en déterminant par régression linéaire la pente de la courbe correspondant à la fonction :

$$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{2.9}$$

Ainsi, la mesure de l'évolution de la concentration des espèces présentes en solution permet d'obtenir la constante de vitesse *k*, puis d'en déduire l'énergie d'activation E_a.

2.3.2. Mesures cinétiques

L'obtention d'un complexe Ti-alkyle isolé peut donc nous permettre de mesurer l'énergie de la liaison Ti–C si nous trouvons des conditions permettant l'homolyse. Nos observations du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** indiquent que la liaison Ti–C est facilement homolysable lorsque le complexe est en solution : à température ambiante, un changement de couleur est souvent visible en quelques minutes à température ambiante.

Pour mesurer l'énergie d'activation, nous devons nous assurer que la réaction inverse (recombinaison du radical avec le titane) ne peut avoir lieu. Pour cela, le radical doit être piégé, soit par couplage avec un second radical identique (Figure 2.5-A), soit par une espèce introduite dans le milieu. Cette méthode par pièges de spin est très efficace pour rendre la réaction de dissociation du radical irréversible, mais permet aussi un suivi de la cinétique par résonance paramagnétique des électrons RPE. A partir d'une solution titrée de radicaux stables TEMPO, la décroissance du signal RPE du TEMPO réagissant avec les radicaux dessine la cinétique de dissociation.[28]

Dans le cas de complexes organométalliques de cobalt, le TEMPO a permis de piéger les radicaux libérés, la cinétique ayant alors été suivie par spectrophotométrie.[29] Dans le cas des complexes de titane, le type d'espèce pouvant servir de piège est limité : les nitroxydes, fréquemment utilisées dans ce but, ainsi que l'oxygène, utilisé comme piège dans le cas des alcoxyamines,[23–25] réagissent directement avec Ti^{III} pour former des produits oxydés. Par exemple, lorsque **Cp_2TiCl** est mis en présence du radical stable TEMPO en solution de THF, la solution passe instantanément du vert au marron, et un signal caractéristique de **$Cp_2Ti(Cl)TEMPO$** est visible en RMN ^1H (6,10 ppm dans le benzène-d_6). Cette réactivité a déjà été décrite dans la littérature.[30–32]

Cependant, des composés donneurs d'hydrogène tels que le 1,4-cyclohexadiène (CHD) sont utilisés dans les réactions radicalaires impliquant **Cp_2TiCl**. CHD est non-coordinant et ne réagit pas directement avec les espèces organométalliques, mais est un excellent donneur de radicaux hydrogènes $H^{\bullet}$.[33] Le CHD, présent en excès dans le milieu réactionnel, permettrait donc de piéger les radicaux benzyle pour former du toluène, CHD étant alors aromatisé en benzène (Figure 2.5-B).

Ainsi, compte tenu de l'équation de réaction (Equation 2.1), nous pouvons mesurer la décroissance de la concentration du complexe Ti^{IV}–R ou la croissance de la concentration du complexe Ti^{III}, pour obtenir *k*. Les composés Ti^{IV}–R sont diamagnétiques, et la décroissance pourrait donc être analysée par RMN. A l'inverse, les composés de Ti^{III} sont paramagnétiques, et l'évolution de leur concentration peut donc être mesurée par résonance paramagnétique des électrons (RPE).

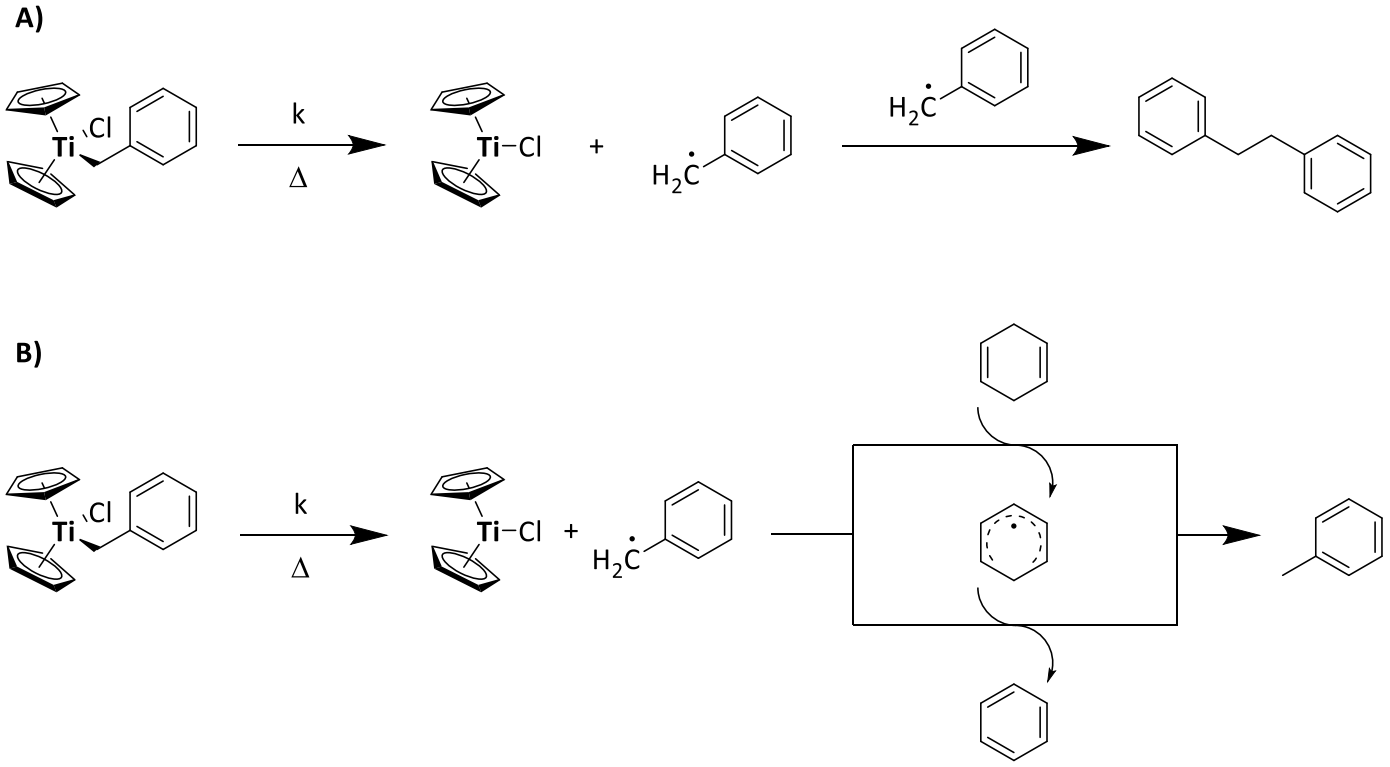


Figure 2.5 : Réaction d'homolyse du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** et capture du radical. A) Par couplage avec un autre radical. B) Par transferts de H$^\bullet$ du 1,4-cyclohexadiène.

2.3.3. Résultats et discussion

2.3.3.1. Observation qualitative de la décomposition par RMN

L'analyse RMN ^{1}H d'un échantillon de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, en solution de benzène-d_6 à 20 °C, permet d'observer la décroissance du signal correspondant aux protons de Cp et CH_2. En parallèle, un signal correspondant au 1,2-diphényléthane (produit de couplage du radical benzyle) apparaît (Figure 2.6). Cependant, nous observons la croissance d'un second signal dans la « région Cp ». La formation d'un second complexe diamagnétique portant des ligands Cp est inattendue. De plus, nous observons une formation importante de toluène, ce qui suggère que les radicaux benzyles réagissent surtout par abstraction d'atomes d'hydrogène. La source de ces H n'a pas pu être déterminée.

Ainsi, si l'analyse RMN suggère que la décomposition du complexe a bien lieu, ce processus semble, dans les conditions utilisées, être compliqué par des réactions parallèles (formation d'une autre espèce contenant Cp, abstraction de protons pour former du toluène).

Notre attention s'est donc portée sur la RPE, qui pourrait permettre non seulement de démontrer la production d'un complexe de titane(III) par homolyse, mais également de suivre son accumulation dans le milieu.

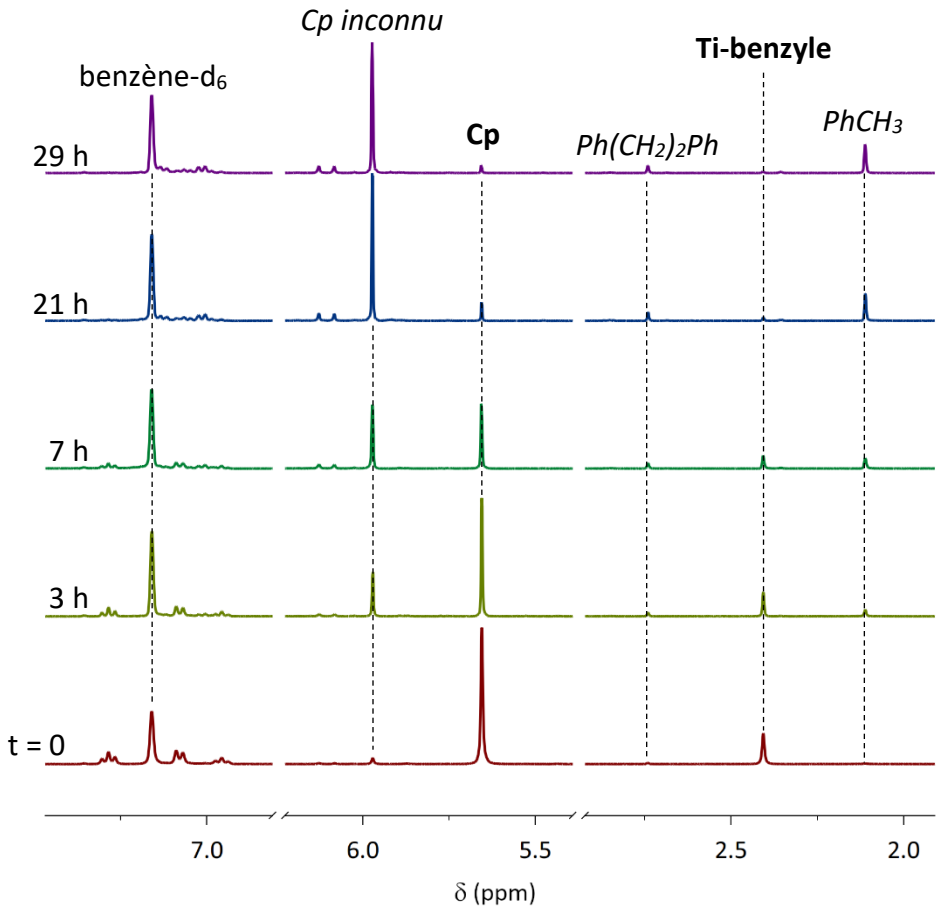


Figure 2.6 : Suivi RMN de la décomposition du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** en solution de benzène-d_6, à température ambiante. Les signaux en gras correspondent au complexe. Les signaux en italiques correspondent aux produits.

2.3.3.2. Mesure de l'énergie d'activation par RPE

Le spectre RPE en bande X obtenu à partir d'une solution du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** (10^{-2} M dans le toluène) à différentes températures a été enregistré à intervalle de temps fixe (40 s). Les spectres observés (*cf* Annexe A) correspondent au signal attendu pour ce type de complexe,[34–38] bien qu'ils soient compliqués par la présences du dimère[36,38] **$(Cp_2TiCl)_2$** en plus du monomère **Cp_2TiCl**. En comparaison, un spectre de **Cp_2TiCl**, obtenu dans le dioxane par réduction de **Cp_2TiCl_2** par le zinc (*cf* Annexe A), présente un spectre attribuable au seul monomère stabilisé par la coordination d'un dioxane (Figure 2.7).

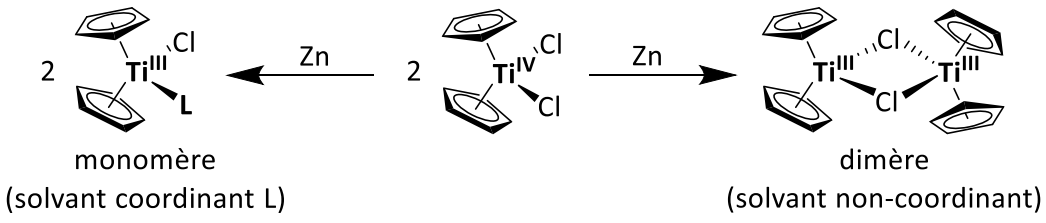


Figure 2.7 : Effet du solvant sur la nature des espèces Ti^{III} en solution.

Cependant, tous les spectres sont centrés sur une valeur de champ correspondant à Ti^{III},[34,35] et tous présentent les signaux satellites dus aux couplages hyperfins des

isotopes ^{47}Ti et ^{49}Ti.[36] La détection de ce signal RPE confirme donc que la réaction d'homolyse, avec formation d'un complexe de Ti^{III} a bien lieu dans les conditions choisies. La double intégrale du signal obtenu a donc été considérée comme représentant la concentration totale d'espèces paramagnétiques Ti^{III} présentes en solution, bien que la forme de ce signal évolue parfois au cours de la réaction (*cf* Annexe A), reflétant des concentrations de monomères et dimères différentes. Ainsi, en reprenant l'équation 2.5, et en tenant compte du fait que l'intensité I du signal RPE est proportionnelle à la concentration $[Ti^{III}]$ on obtient :

$$I = I_{plateau} \cdot (1 - e^{-kt}) \qquad (2.10)$$

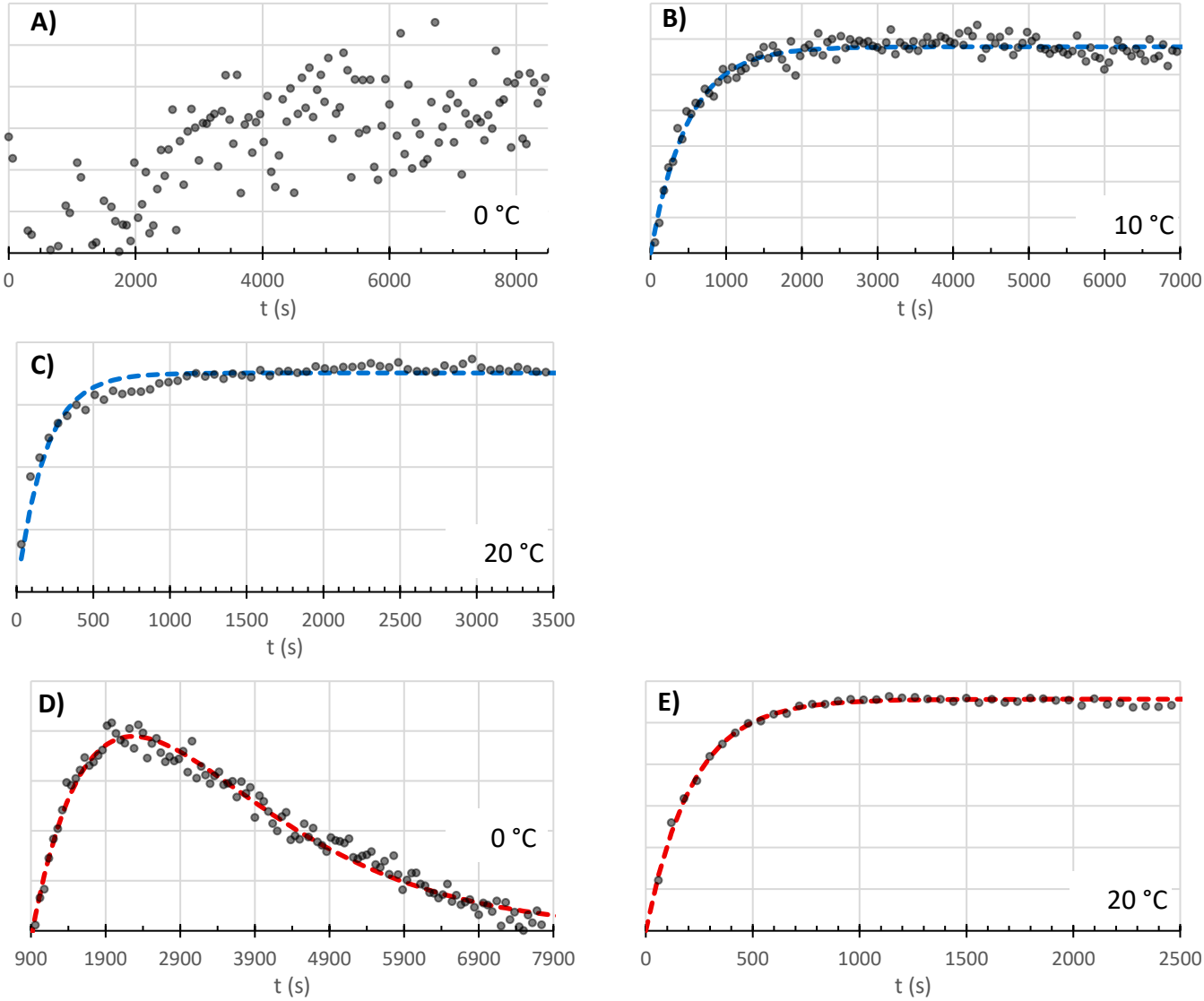


Figure 2.8 : Courbes de croissance de l'intensité du signal des espèces paramagnétiques dans le toluène. Les points représentent les données expérimentales. Les courbes ajustées sont indiquées en bleu (en l'absence de piège radicalaire) ou en rouge (en présence de CHD). A) Expérience 1 : 0 °C. B) Expérience 2 : 10 °C. C) Expérience 3 : 20 °C. D) Expérience 4 : 0 °C, en présence de CHD. E) Expérience 5 : 20 °C, en présence de CHD.

Les mesures effectuées (expériences 1 à 5) sont représentées dans la Figure 2.8. L'équation des courbes ont été calculées par la méthode des moindres carrées, avec des fonctions de croissance exponentielle, comme décrites par l'équation 2.10.

Pour l'expérience 1 (Figure 2.8-A), le signal obtenu reste très faible par rapport au bruit, et aucun plateau n'a pu être atteint pour la durée de l'expérience. Dans les conditions de l'expérience (à 0 °C et en l'absence de piège pour capturer le radical produit), nous supposons que l'homolyse de la liaison Ti–C est réversible et le complexe Ti^{III} recapture les radicaux produits avant que ceux soient neutralisés. A 0 °C et en absence de piège de spin, il est donc impossible de déterminer une valeur de k.[5,20]

Pour l'expérience 4 (température de 0 °C et présence d'un excès de CHD, Figure 2.8-D), l'accumulation du complexe de Ti^{III} est perturbée par une réaction secondaire lente mais provoquant une décroissance du signal paramagnétique. Cette suite de réaction peut être modélisée cinétiquement par l'équation suivante (l'espèce A, représentant le complexe Ti^{IV}–R, libère l'espèce B paramagnétique (Ti^{III}), mais celle-ci est lentement dégradée en espèce diamagnétique C) :

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \qquad (2.11)$$

Dans ce cas, la concentration de l'espèce B, ici le complexe de Ti^{III}, suit une équation représentant la croissance et décroissance exponentielle simultanée :

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (2.12)$$

Et donc, en termes d'intensité I du signal RPE :

$$I = I_{max} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (2.13)$$

Ainsi, la courbe correspondant à l'expérience 4 a été ajustée à une fonction suivant l'équation 2.13. Les valeurs de k déterminées à partir de ces courbes sont résumées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Constantes de vitesse k déterminées expérimentalement à partir des courbes.

Expérience	Température (°C)	Piège	k (s^{-1})
1	0	-	-
2	10	-	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$
3	20	-	$3{,}77 \cdot 10^{-3}$
4	0	CHD	$5{,}14 \cdot 10^{-4}$
5	20	CHD	$3{,}20 \cdot 10^{-3}$

A partir de ces valeurs, nous pouvons déterminer par l'équation 2.8 l'énergie d'activation :

- E_a = 16,2 kcal/mol en l'absence de piège de radicaux,
- E_a = 14,6 kcal/mol en présence de CHD.

Lorsque l'expérience a été réalisée à 20 °C, en l'absence et présence de CHD (expériences 3 et 5, respectivement), des valeurs très proches ont été obtenues pour les constantes de vitesse. Nous pouvons supposer qu'à des températures supérieures à 0 °C, le couplage des espèces radicalaires est suffisamment rapide pour négliger la recombinaison avec Ti^{III}. Au contraire, à 0 °C en absence de CHD, il est probable que la recombinaison ne soit pas négligeable, ce qui a affecté la formation des espèces Ti^{III} et n'a pas permis de suivre leur formation pendant l'expérience 1. Mais en présence de CHD à 0 °C (expérience 4), la formation de Ti^{III} est continue et mesurable grâce au piégeage des radicaux benzyle libérés.

Lorsque les 4 valeurs de k déterminées sont utilisées pour tracer un diagramme d'Arrhenius « moyen » (Figure 2.9), s'appuyant sur toutes les valeurs sans distinguer la présence ou non de CHD, une régression linéaire donne :

$$E_a = 7635{,}3 \times \mathrm{R} = 15{,}2 \text{ kcal/mol}$$

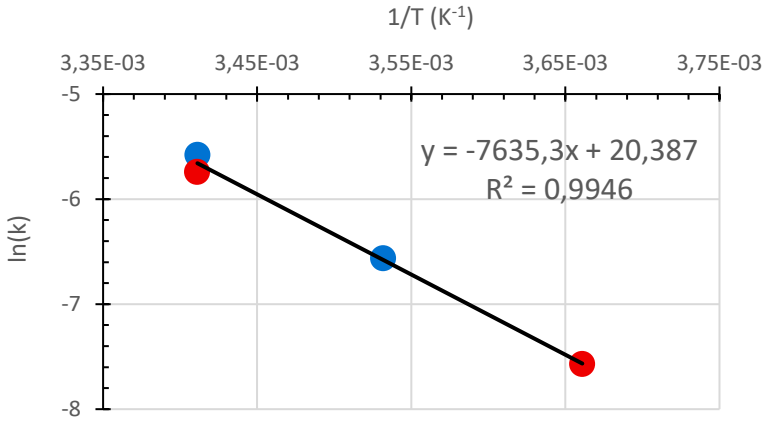


Figure 2.9 : Diagramme d'Arrhenius pour les expériences 2 à 5.

On considère donc que l'énergie d'activation de l'homolyse **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, déterminée expérimentalement dans le toluène, est d'environ **14-16 kcal/mol**.

Ainsi, la présence de CHD ne semble pas changer la cinétique de la réaction aux températures plus élevées, où le couplage des radicaux est possible. A basse température, la désactivation des radicaux par le CHD permet la mesure d'une valeur de k cohérente avec le reste de nos données.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donc démontré qu'un complexe titane-alkyle peut, par simple homolyse thermique, produire un radical et un complexe de titane réduit, dont le signal paramagnétique a pu être détecté. L'énergie d'activation de l'homolyse d'une liaison Ti^{IV}–C a, pour la première fois, été mesurée grâce à un suivi cinétique par RPE et permet de donner une valeur expérimentale d'environ 15 kcal/mol pour le complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**.

La méthode employée ici est plus alignée avec les techniques actuelles d'étude des complexes OMRP, et d'autres espèces utilisées en CRP, comparée aux méthodes de calorimétrie qui composent la majorité de la littérature sur les complexes organométalliques de titane. Par des méthodes similaires, la force de liaisons organométalliques Co^{III}–CH_2Ph a été déterminée par cinétique de libération du radical benzyle, piégé par TEMPO ou un dérivé alkyl-thiol.[29] Dans le cas du complexe Co--porphyrine, une énergie expérimentale de 23,6 kcal/mol a été mesurée pour une liaison Co–CH_2Ph.[39] Cette plus forte énergie de liaison pour les complexes organométalliques de cobalt confirment leur plus grande stabilité, orientant leur utilisation comme agent de contrôle pour l'OMRP de monomères très réactifs tels que les méthacrylates.[40]

L'étude systématique de l'énergie d'activation de l'homolyse d'autres complexes organométalliques de titane par cette méthode présente un intérêt scientifique important, mais elle semble très complexe à réaliser compte tenu de la très forte instabilité des complexes titane-alkyle. De plus, elle nécessite la synthèse de complexes avec un seul ligand alkyle, un type de structure assez peu fréquent dans la littérature, car possédant peu d'applications. Cette synthèse fait intervenir un organomagnésien, ce qui limite les substituants possibles.

La possibilité de produire des radicaux à l'aide du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** étant confirmée, nous pouvons alors envisager son utilisation comme amorceur et agent de contrôle de polymérisations OMRP. L'exploitation de cette réactivité fait partie des points abordés dans le chapitre suivant.

Méthodes expérimentales

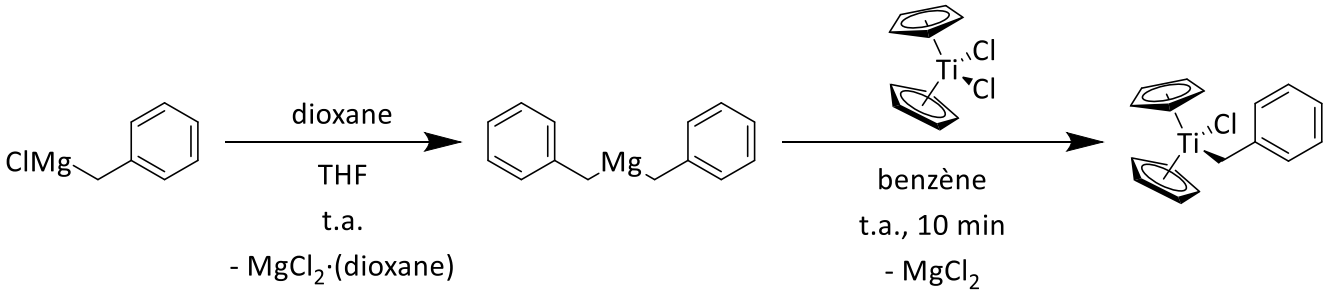
Matériel

Cp_2TiCl_2 (Sigma-Aldrich), $ClMgCH_2Ph$ (solution à 1,4 M dans le THF, Sigma-Aldrich) et CaH_2 (TCI) ont été utilisés tels que reçus. Les solvants (1,4-dioxane, THF, benzène, toluène, pentane) fournis par Sigma-Aldrich sous forme anhydre ont été gardés sur CaH_2 au moins 24 h et distillés sous vide, puis dégazés par bullage d'argon et conservés sur tamis moléculaire 3 Å. Le dioxane a été conservé à 5 °C et le THF à -30 °C.

La verrerie utilisée a été conservée à l'étuve à 70 °C pour au moins 24 h avant utilisation. Toutes les réactions impliquant des dérivés de titane sensibles à l'air et à l'humidité sont conduites sous argon en utilisant les techniques de Schlenk.

Méthodes de synthèse

Chlorure de benzyltitanocène(IV), **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** :



Une procédure de la littérature a été appliquée.[15] L'organomagnésien a été titré avant utilisation.[41]

A la solution d'organomagnésien dans le THF (4,25 mL à 1,2 M, 5,1 mmol, 1 équiv.), le dioxane (0,44 mL, 5,1 mmol, 1 équiv.) est ajouté lentement. Ceci entraîne la précipitation de $MgCl_2{\cdot}(dioxane)_n$, qui est retiré par filtration. Le filtrat est évaporé pour obtenir $Mg(CH_2Ph)_2$ sous forme de solide blanc. Celui-ci est lavé trois fois au pentane puis dissout dans le benzène.

L'organomagnésien ainsi préparé est ajouté à Cp_2TiCl_2 (1,54 g, 6,2 mmol, 1,2 équiv.) en suspension dans le benzène, lentement et à température ambiante. Après 10 minutes d'agitation, la solution devenue violet sombre est filtrée à travers un verre fritté. L'ajout de pentane (environ 2 fois le volume de benzène) permet la cristallisation du complexe final sous forme de prismes violet-noir. Cependant, cette cristallisation est lente, nécessitant au moins 24 h même à 5 °C, et peu de cristaux sont obtenus. De plus, le reste de la solution semble se dégrader en quelques jours, prenant alors une couleur marron-noir. Le résidu obtenu en évaporant cette solution ne contient qu'une faible concentration du complexe recherché, le reste étant composé de Cp_2TiCl_2 et d'un autre composé présentant un signal de type Cp en RMN ^1H. Le rendement de produit obtenu sous la forme

de cristaux est faible (~50 mg, rendement de 3 %), mais leur qualité permet l'obtention de la structure par DRX.

Le spectre RMN correspond aux données de la littérature.[15]

RMN ^{1}H (400 MHz, C_6D_6) : δ 7,29 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, *meta*), 7,08 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H, *ortho*), 6,96 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H, *para*), 5,66 (s, 10H, Cp), 2,41 (s, 2H, CH_2).

Le spectre RMN complet ainsi que les détails cristallographiques sont donnés en Annexe A.b. La structure DRX a été déposée au CCDC, n° 2371650.

Méthodes d'analyse et caractérisation

Les analyses RMN ont été réalisées sur des spectromètres 400 MHz (Bruker ou Jeol). Les analyses DRX ont été réalisées à 200 K par M. Giorgi au Spectropôle (CNRS, AMU, Marseille).

Les analyses RPE ont été réalisées avec l'aide de J.-L. Clément, sur un spectromètre Bruker Elexsys E500 en bande X (9,5 kHz), équipé d'une cavité Bruker SHQ EPR.

Les échantillons de complexes de titane (1-2 mg) pour l'analyse RPE ont été préparés en boîte à gant, pour éviter toute introduction d'eau ou d'air, dans des tubes RMN standard en verre. Chaque tube est fermé par un septum en caoutchouc. Pour permettre l'analyse RPE, ces tubes sont redégazés immédiatement avant l'introduction du solvant. Le toluène anhydre (un volume ajusté pour obtenir une solution à 10^{-2} M, auquel peuvent être ajoutés 10 équiv. de CHD) est introduit à environ -20 °C (mélange glace-NaCl) pour éviter toute décomposition prématurée, puis la solution est agitée jusqu'à dissolution complète, immédiatement avant d'introduire l'échantillon dans le spectromètre.

Les expériences de cinétique sont réalisées en enregistrant un spectre toutes les 40 s. Chaque spectre est doublement intégré, cette double intégrale étant proportionnelle à la concentration d'espèces paramagnétiques en solution. La courbe cinétique est produite en traçant la valeur de la double intégrale à chaque temps de mesure.

Références

[1] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli, C. Detrembleur, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 4046–4059.

[2] J. Demarteau, A. Kermagoret, I. German, D. Cordella, K. Robeyns, J. D. Winter, P. Gerbaux, C. Jérôme, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14334–14337.

[3] J. Demarteau, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6906–6955.

[4] Y. Champouret, K. C. MacLeod, U. Baisch, B. O. Patrick, K. M. Smith, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 167–176.

[5] J.-M. Mörsdorf, J. Ballmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 23452–23460.

[6] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.

[7] A. D. Asandei, Y. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7549–7554.

[8] A. D. Asandei, Y. Chen, G. Saha, I. W. Moran, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11831–11838.

[9] K. Mikami, Y. Matsumoto, T. Shiono, *ChemInform* **2004**, *35*, DOI 10.1002/chin.200413218.

[10] N. A. Petasis, E. I. Bzowej, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1327–1330.

[11] R. C. Hartley, J. Li, C. A. Main, G. J. McKiernan, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4825–4864.

[12] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357–372.

[13] J. A. Waters, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 417–424.

[14] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953–1957.

[15] A. Glivicky, J. D. McCowan, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2609–2612.

[16] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622–1629.

[17] I. W. Bassi, G. Allegra, R. Scordamaglia, G. Chioccola, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3787–3788.

[18] G. R. Davies, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, *J Chem Soc D* **1971**, *0*, 1511–1512.

[19] J. Scholz, F. Rehbaum, K.-H. Thiele, R. Goddard, P. Betz, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 93–99.

[20] R. Poli, *Comptes Rendus Chim.* **2021**, *24*, 147–175.

[21] J. A. Howard, J. C. Tait, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4279–4283.

[22] S. A. F. Bon, G. Chambard, A. L. German, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8269–8276.

[23] S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4403–4410.

[24] D. Bertin, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Tordo, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2638–2650.

[25] S. Cherkasov, D. Parkhomenko, A. Genaev, G. Salnikov, M. Edeleva, D. Morozov, T. Rybalova, I. Kirilyuk, S. R. A. Marque, E. Bagryanskaya, *Molecules* **2020**, *25*, 5080.

[26] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.

[27] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper & Row, New York, **1987**.

[28] E. G. Bagryanskaya, S. R. A. Marque, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5011–5056.

[29] S. Wolowiec, S. Balt, M. W. G. De Bolster, *Inorganica Chim. Acta* **1991**, *181*, 131–136.

[30] M. K. Mahanthappa, A. P. Cole, R. M. Waymouth, *Organometallics* **2004**, *23*, 1405–1410.

[31] K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3807–3816.

[32] K. Son, F. Jöge, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9663–9668.

[33] A. M. Felix, E. P. Heimer, T. J. Lambros, C. Tzougraki, J. Meienhofer, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4194–4196.

[34] J. G. Kenworthy, J. Myatt, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1971**, 3428–3430.

[35] D. Gourier, D. Vivien, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7418–7423.

[36] E. Samuel, J. Vedel, *Organometallics* **1989**, *8*, 237–241.

[37] A. Cangönül, M. Behlendorf, A. Gansäuer, M. van Gastel, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11859–11866.

[38] M. Křižan, J. Honzíček, J. Vinklárek, Z. Růžičková, M. Erben, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 576–588.

[39] T. T. Tsou, M. Loots, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 623–624.

[40] A. Debuigne, R. Poli, C. Jérôme, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 211–239.

[41] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *2006*, 890–891.

3. Etude approfondie du système OMRP Cp_2TiCl_2-Zn

3. Etude approfondie du système OMRP Cp_2TiCl_2-Zn 105

3.1. Introduction 106

3.2. Extension de la polymérisation du styrène à de nouveaux amorceurs 107

3.2.1. Réplication et optimisation du système d'Asandei 107

3.2.2. Utilisation de l'amorceur conventionnel AIBN 109

3.2.3. Optimisation de l'amorçage avec CH_2I_2 110

3.2.4. Nouveau système basé sur les organomagnésiens 117

3.3. Extension du système à la polymérisation de nouveaux monomères 120

3.3.1. Polymérisation du MMA 121

3.3.2. Polymérisation du nBA 128

3.3.3. Polymérisation du VAc 130

3.4. Conclusion 131

Méthodes expérimentales 133

Références 135

3.1. Introduction

L'utilisation du titane en OMRP s'appuie essentiellement sur les travaux réalisés par le groupe d'Asandei.[1–5] Ceux-ci montrent que **Cp_2TiCl**, produit *in situ* par réduction de **Cp_2TiCl_2** avec Zn dans un solvant coordinant (Figure 3.1, réaction I), est l'agent de contrôle le plus approprié pour le styrène. Pour ce système, l'amorçage utilise des espèces telles que les époxydes et les aldéhydes, capables de réagir avec un équivalent de titane(III) pour former un radical carboné (Figure 3.1, réaction II et III). Pendant la propagation, les chaînes en croissance peuvent être piégées par un second équivalent de titane(III) pour former l'espèce dormante. Les deux mécanismes de contrôle (OMRP-RT, réaction IV et OMRP-DT, réaction V) sont considérés comme possibles.[1]

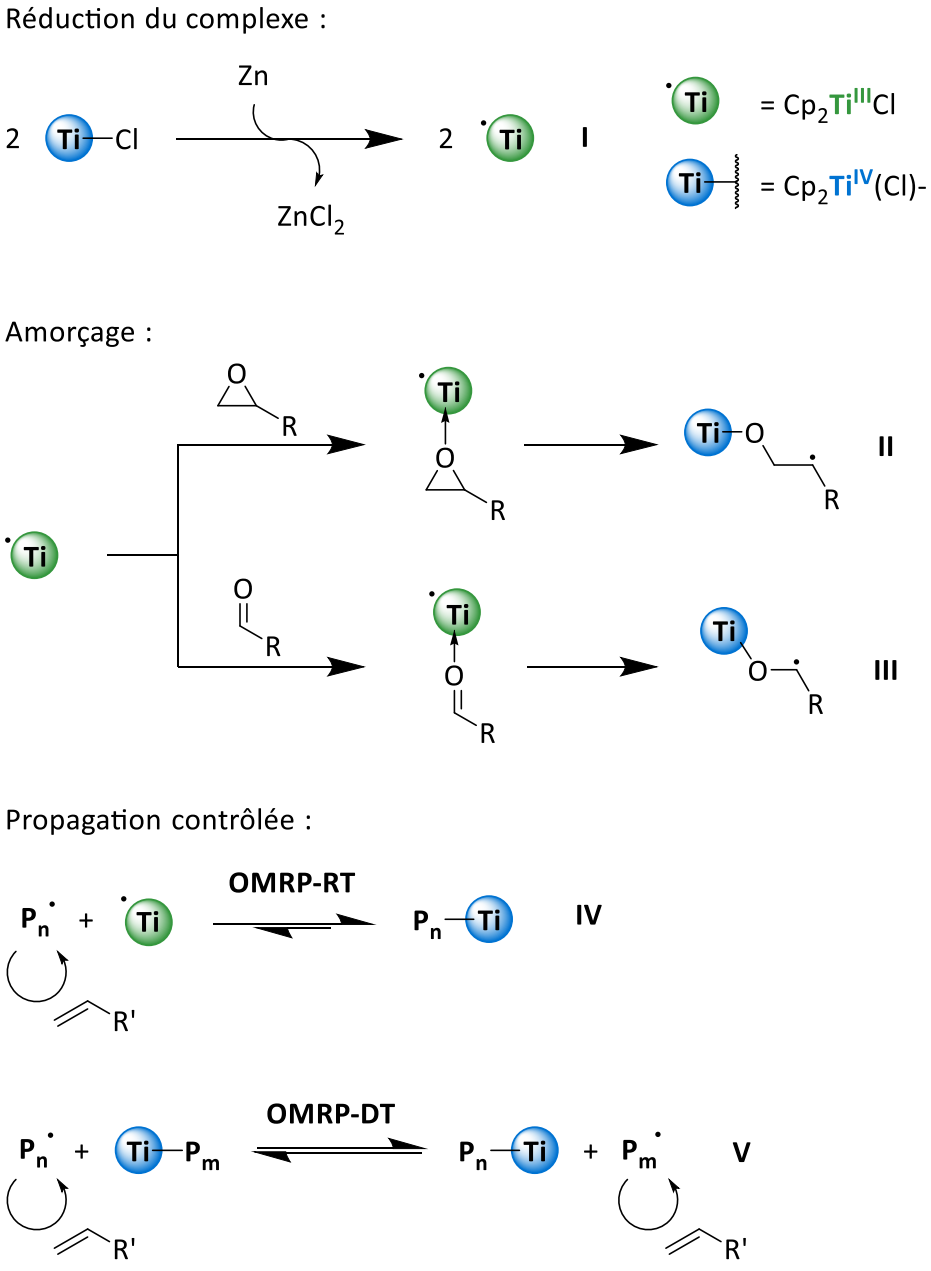


Figure 3.1 : Mécanismes de la polymérisation OMRP avec agent de contrôle Ti^{III}.

L'objectif de cette partie est de s'appuyer sur les travaux existants, puis d'étendre ce système de polymérisation à d'autres amorceurs. Notamment, l'amorçage de la polymérisation à partir d'un complexe titane(IV)-alkyle est un élément important pour atteindre notre concept de polymérisation combinée CIP-OMRP (*cf* partie 1.5). Nous chercherons également à utiliser l'OMRP avec des monomères polaires : le méthacrylate de méthyle (MMA), l'acrylate de *n*-butyle (nBA), et l'acétate de vinyle (VAc).

3.2. Extension de la polymérisation du styrène à de nouveaux amorceurs

3.2.1. Réplication et optimisation du système d'Asandei

Pour commencer, nous avons cherché à répliquer le protocole utilisé par Asandei et ses collaborateurs pour la polymérisation OMRP au titane (Figure 3.2),[1,2] pour former la base de notre travail, à laquelle nous chercherons ensuite à apporter des modifications. Deux amorceurs simples ont été testés : l'oxyde de styrène (SO) et le benzaldéhyde (BA). Le complexe commercial **Cp_2TiCl_2** est utilisé, ce qui permet de réaliser de nombreux tests. Le zinc, utilisé pour réduire **Cp_2TiCl_2** en **Cp_2TiCl**, est introduit dans le milieu réactionnel sous forme de poudre, en excès. Après plusieurs tests, nous avons déterminé qu'une poudre de zinc dont la surface a été préalablement lavée à l'acide chlorhydrique (de sorte à enlever la couche d'oxide passivée) permet une polymérisation plus efficace et mieux contrôlée. Enfin, d'après les travaux d'Asandei, le système est extrêmement sensible à la présence d'eau : l'ajout de l'agent déshydratant CaH_2 a été essentiel pour rendre nos propres tests efficaces.[3]

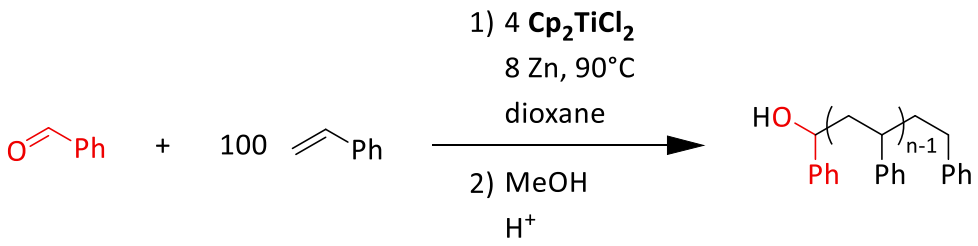


Figure 3.2 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système Cp_2TiCl_2/Zn/BA.

Les résultats typiques de cinétique de polymérisation (test **1.1**) avec ce système sont présentés dans la Figure 3.3.

Les résultats obtenus sont proches de ceux rapportés par Asandei,[2] avec une polymérisation contrôlée (croissance linéaire de M_n en fonction de la conversion, $Đ$ = 1,22-1,89), et une efficacité d'amorçage similaire (60 % contre 73 % dans la publication d'Asandei).

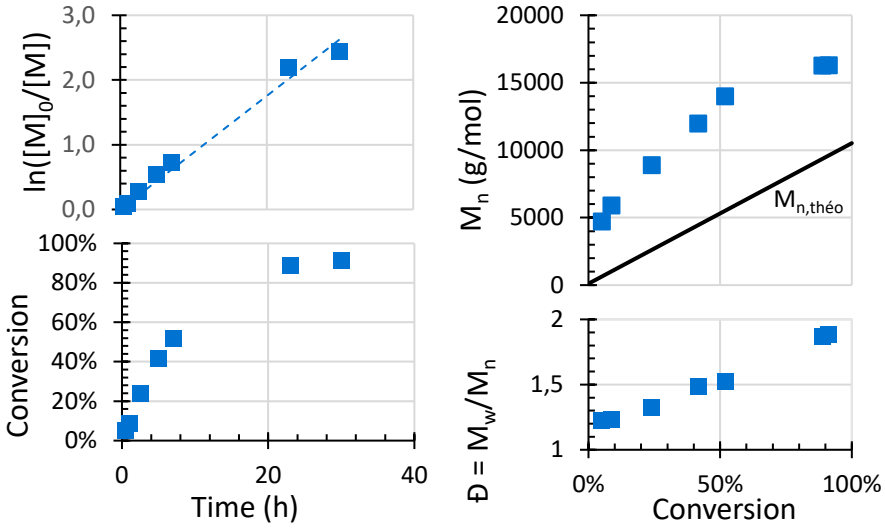


Figure 3.3 : Polymérisation du styrène amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **1.1** : 100/4/8/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

La polymérisation a également été testée avec un amorçage par SO (Figure 3.4, test **1.2**). Malheureusement, dans ce cas la conversion atteinte est faible (18 % après 24h), et la polymérisation semble moins bien contrôlée (M_n est relativement élevé, même à des conversions faibles, et Đ = 1,71-1,99). L'efficacité de l'amorçage, elle aussi assez faible, est relativement proche de celle trouvée par Asandei (17 % contre 23 %).[1]

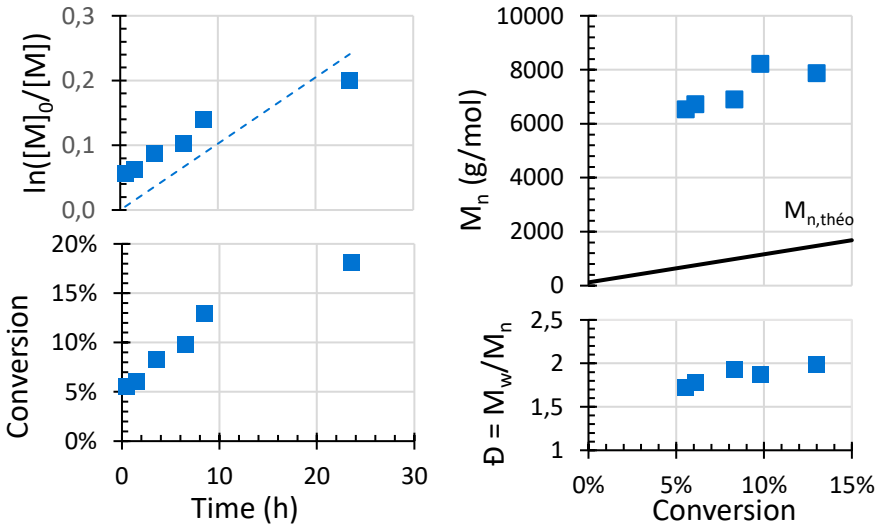


Figure 3.4 : Polymérisation du styrène amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/SO. Test **1.2** : 100/2/10/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Compte tenu de ces premiers tests, le système basé sur l'amorçage par BA (1 équiv.), et contrôlant la polymérisation à l'aide de **Cp_2TiCl_2** (4 équiv.), réduit par un excès de Zn (8 équiv.), en présence d'un agent déshydratant (CaH_2), semble la meilleure base à partir de laquelle nous pourrons modifier l'OMRP au titane pour utiliser de nouveaux amorceurs et monomères.

3.2.2. Utilisation de l'amorceur conventionnel AIBN

Le premier élément du système d'Asandei que nous avons cherché à changer est l'utilisation d'amorceur époxydes/aldéhydes : en effet, l'amorçage à l'aide de ces réactifs nécessite la consommation d'un équivalent de titane, qui ne sera donc pas disponible pour le contrôle de la polymérisation. L'utilisation d'un amorceur conventionnel, tel que l'AIBN (Figure 3.5), nous permettrait donc d'utiliser moins de complexe de titane. Nous avons donc suivi la polymérisation amorcée par AIBN en présence de seulement 2 équivalents de Ti^{III}.

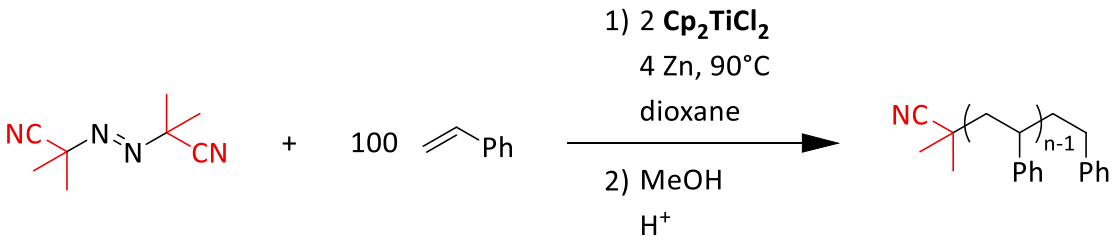


Figure 3.5 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système Cp2TiCl2/Zn/AIBN.

Les résultats de la cinétique de polymérisation avec ce système (test **2.1**) sont présentés dans la Figure 3.6.

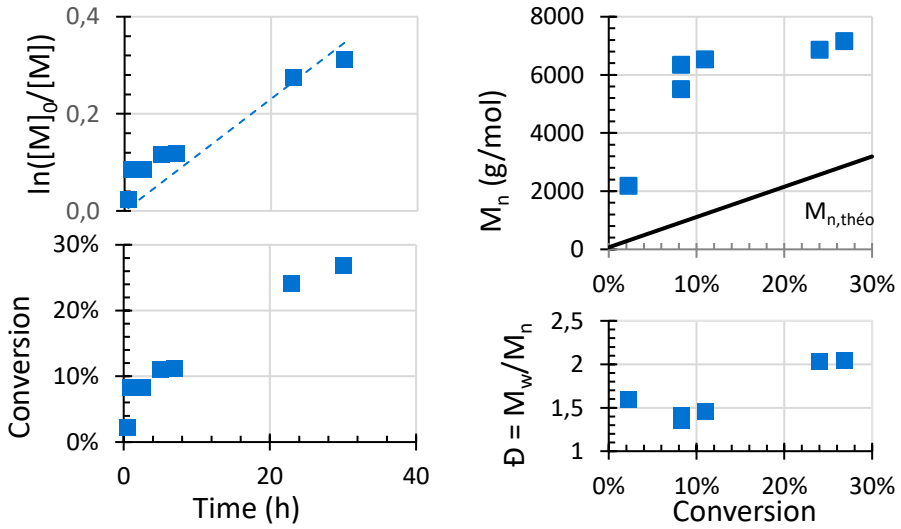


Figure 3.6 : Polymérisation du styrène amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/AIBN. Test **2.1** : 100/2/4/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

L'évolution non linéaire de M_n avec l'augmentation de la conversion suggère que cette polymérisation n'est pas contrôlée, malgré les dispersités relativement faibles observées (Đ = 1,35-2,05). De plus, les conversions obtenues sont faibles (27 % en 30h). La raison de cette faible conversion semble être la dégradation de l'amorceur et/ou de l'agent de contrôle par une réaction secondaire. En effet, le milieu réactionnel prend une couleur marron très sombre dès l'introduction de l'amorceur dans la solution contenant **Cp_2TiCl**. La réactivité de fonctions nitriles avec **Cp_2TiCl** a été décrite dans la littérature, et la

présence de ces fonctions sur l'AIBN semble causer une compétition entre des réactions d'échange d'électrons et le contrôle de la polymérisation.

Pour contourner la réaction secondaire, le complexe **$CpTiCl_3$** a également été testé (test **2.2**). Ce complexe a aussi été utilisé par Asandei en OMRP du styrène, mais il est décrit comme moins efficace que **Cp_2TiCl_2** dans les systèmes impliquant les époxydes.[6] La cinétique obtenue dans notre cas est présentée dans la Figure 3.7.

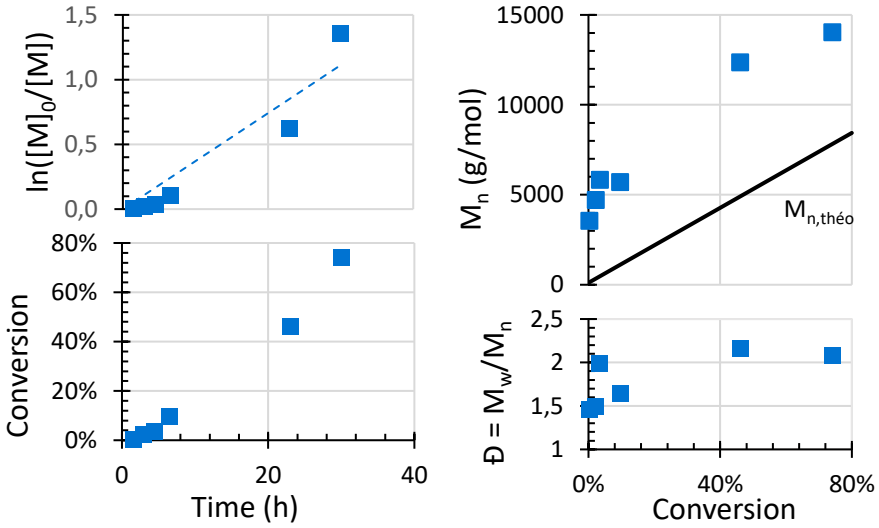


Figure 3.7 : Polymérisation du styrène amorcée par $CpTiCl_3$/Zn/AIBN. Test **2.2** : 100/2/4/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Dans ce cas, la conversion n'est pas limitée par la réaction secondaire, et atteint 74 % en 30 h. Les dispersités sont proches de celles obtenues avec **Cp_2TiCl_2**, mais le contrôle des masses molaires est bien meilleur. Le complexe **$CpTiCl_2$**, obtenu par la réduction de **$CpTiCl_3$**, semble donc être un agent de contrôle plus approprié si l'AIBN est utilisé comme amorceur.

3.2.3. Optimisation de l'amorçage avec CH_2I_2

L'activation du mode de polymérisation utilisé par le groupe de Asandei exploite la réactivité du complexe de titane(III) **Cp_2TiCl** (ou sa forme dimérique **$[Cp_2TiCl]_2$**), suivant des mécanismes décrits par Nugent et RajanBabu[7–9] (*cf* section 1.3.4.1). Cette réactivité a été extrapolée au substrat CH_2I_2. Comme décrit par Collado *et al.*,[10] **Cp_2TiCl**, grâce à ses fortes propriétés acide de Lewis, arrache un iode de CH_2I_2 par coupure homolytique pour produire **$Cp_2Ti(Cl)I$** et libérer un radical $CH_2I^{\bullet}$. Le groupe de Collado a exploité ce mécanisme pour catalyser des réactions de transestérification ou activer des chlorures d'acyles.[10–12]

Cette source de radicaux représente une méthode originale pour amorcer une réaction de polymérisation radicalaire tout en conservant un bout de chaîne $I\text{-}CH_2\text{-}P_n$ pour des post-fonctionnalisations des chaînes de polymères. L'introduction de fonctions réactivables en bout de macromolécules reste une difficulté synthétique (*cf* section 1.1.2).[13,14]

L'utilisation d'espèces radicalaires $ClCH_2^\bullet$ et $BrCH_2^\bullet$ pour amorcer une polymérisation Co-OMRP à partir d'un complexe organométallique de cobalt(III) **$(acac)_2Co\text{-}CH_2X$** (X = Cl ou Br) a été rapportée par le groupe de Detrembleur et Debuigne pour produire des PVAc fonctionnalisés (Figure 3.8). La substitution de l'halogénure par un azoture N_3^- ouvrait la voie à la post-fonctionnalisation de chaînes par « chimie click » CuAAC.[15]

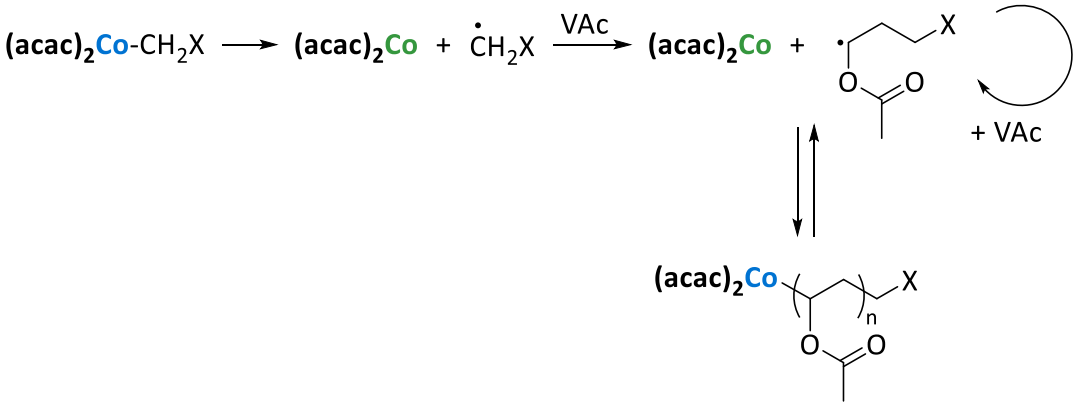


Figure 3.8 : Polymérisation Co-OMRP de VAc, amorcée par un complexe **$(acac)_2Co\text{-}CH_2X$**, permettant d'obtenir un PVAc fonctionnalisé en bout de chaîne.

Les amorceurs organométalliques étaient synthétisés par le piégeage des radicaux d'halogénures de méthyle par le complexe **$Co(acac)_2$** en large excès, et isolés par chromatographie (*cf* section 1.3.3.2). La génération des radicaux $XCH_2^\bullet$ nécessitait l'arrachage homolytique d'un halogénure sur CH_2Br_2 ou CH_2Cl_2 par le radical $(Me_3Si)_3Si^\bullet$ (produisant le sous-produit $(Me_3Si)_3SiX$), lui-même produit par l'abstraction radicalaire de $H^\bullet$ du réactif $(Me_3Si)_3SiH$ en présence de V-70 ou AIBN (Figure 3.9).

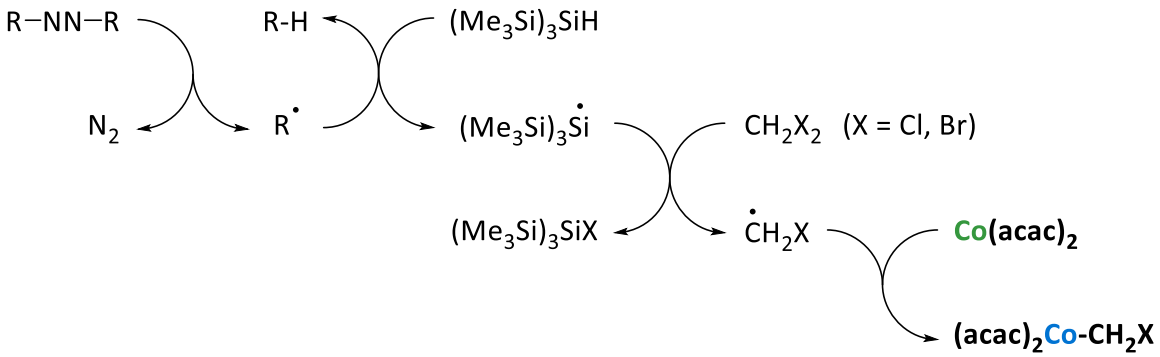


Figure 3.9 : Chaîne réactionnelle conduisant au complexe organométallique de cobalt **$(acac)_2Co\text{-}CH_2X$**.

Notre stratégie pour amorcer une polymérisation radicalaire à partir de $ICH_2^\bullet$ a consisté à générer ce radical in-situ par arrachement de $I^\bullet$ de CH_2I_2 par Ti^{III}, produit par la réduction préalable de **Cp_2TiCl_2** par Zn métallique. Pour imposer une polymérisation contrôlée de type OMRP, le réducteur Zn sera ajouté en excès afin de réduire une seconde fois le complexe de Ti^{IV}, présent alors sous la forme **$Cp_2Ti(Cl)I$**.

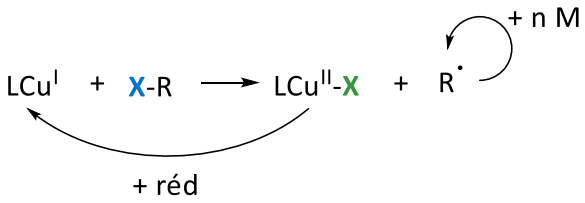


Figure 3.10 : Principe de l'ATRP ARGET. Le complexe activateur de Cu^{I} est régénéré par réduction pour éviter l'accumulation du désactivateur Cu^{II}.

Cette méthode s'apparente à la technique d'activateurs régénérés par transfert d'électron ARGET (Activators ReGenerated by Electron Transfer), développée par le groupe de Matyjaszewski et appliquée à la polymérisation ATRP contrôlée par des complexes de cuivre (Figure 3.10).[16,17]

Contrairement à la méthode d'Asandei, le Ti^{III}, sacrifié en **$Cp_2Ti(Cl)I$** pour produire le radical amorceur, pourra être régénéré en présence de réducteur (Zn), et devenir l'agent de contrôle Ti^{III}. La nouvelle espèce Ti^{III} **Cp_2TiX** pourra piéger réversiblement les chaînes radicalaires en croissance par un mécanisme de terminaison réversible, selon un modèle proche de celui décrit par le groupe d'Asandei (Figure 3.11).

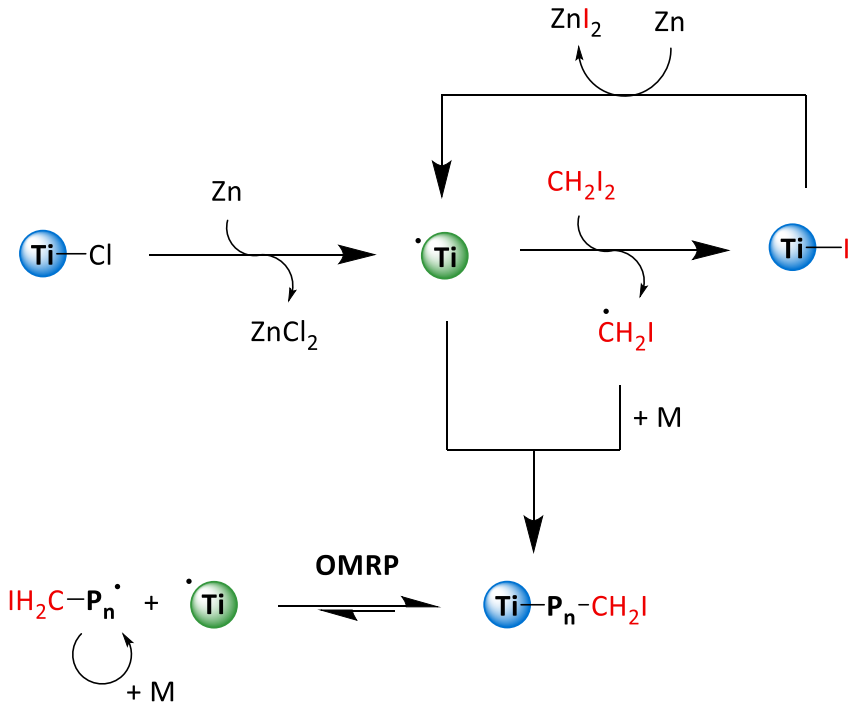


Figure 3.11 : Mécanisme d'activation et de contrôle de Ti-OMRP avec amorceur CH_2I_2.

Cette nouvelle méthode Ti-OMRP impose des compétitions cinétiques entre six réactions :

1. Réduction de Ti^{IV} en Ti^{III} par Zn :

$$Cp_2Ti^{IV}Cl_2 + \frac{1}{2}\,Zn \rightarrow Cp_2Ti^{III}Cl + \frac{1}{2}\,ZnCl_2$$

2. Production de l'amorceur radicalaire :

$$Cp_2Ti^{III}Cl + CH_2I_2 \rightarrow Cp_2Ti^{IV}(Cl)I + ICH_2^{\bullet}$$

3. Piégeage réversible de l'amorceur radicalaire :

$$Cp_2Ti^{III}Cl + ICH_2^{\bullet} \rightarrow Cp_2Ti^{IV}(Cl)CH_2I$$

4. Amorçage de la polymérisation de styrène (S) :

$$ICH_2^{\bullet} + S \rightarrow ICH_2{-}S^{\bullet}\ (P_1^{\bullet})$$

5. Propagation de la chaîne en croissance ($P_n^{\bullet}$) :

$$P_n^{\bullet} + S \rightarrow P_{n+1}^{\bullet}$$

6. Terminaison réversible de la chaîne en croissance :

$$Cp_2Ti^{III}Cl + P_n^{\bullet} \rightarrow Cp_2Ti^{IV}(Cl)P_n$$

Nous avons appliqué cette méthode Ti-OMRP pour contrôler la polymérisation radicalaire du styrène en présence de Cp_2TiCl_2, Zn et CH_2I_2 (Figure 3.12). Notre premier test (**3.1**, Figure 3.13) a été réalisé avec un ratio 1/2/1 de Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 pour 100 équivalents de monomère styrène.

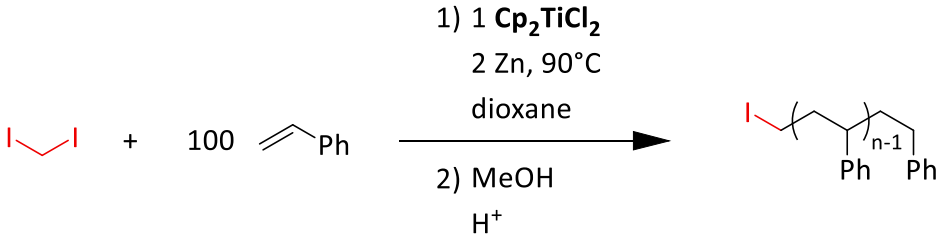


Figure 3.12 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2.

A 90 °C, les résultats montrent des conversions raisonnables du styrène, atteignant 60 % en 7 heures de réaction, mais avec une conversion très forte en début de réaction (30 % en 30 min) avant de s'affaisser après 2,5 h (conversion 50 %). La mesure des M_n en fonction de la conversion montre une croissance linéaire de la chaîne, indiquant un certain contrôle de la polymérisation. Mais les masses molaires, comprises entre 22000 et 41000 g/mol, sont très élevées et sont bien au-dessus des M_n théoriques pour 100% d'activation de l'amorceur (Figure 3.13). De plus la dispersité des masses molaires est supérieure à 2 et augmente avec la taille des chaînes, indiquant un contrôle très peu optimal.

L'amorçage très rapide de ce premier test peut être à l'origine de ce faible contrôle (réactions 2 et 4 très rapides). Nous avons reproduit cette polymérisation en ajoutant 4 et 8 équivalents de Cp_2TiCl_2 et Zn respectivement, pour 1 équivalent de CH_2I_2 et 100 équivalents de monomère styrène (test **3.2**). L'espèce Ti^{III} étant produite avant l'ajout du monomère et de l'amorceur halogéné, l'agent de contrôle sera en excès quand les radicaux $ICH_2^{\bullet}$ apparaitront, pour optimiser le piégeage des radicaux (réactions 3 et 5). Cette méthode a permis une conversion du styrène régulière avec le temps et sans plateau, permettant d'atteindre une conversion de 92% en 23 h. Les masses molaires sont parfaitement linéaires avec la conversion, mais elles sont fortes dès le début de la réaction (M_n = 6800 g/mol pour conversion de 12,5 % en 30 min).

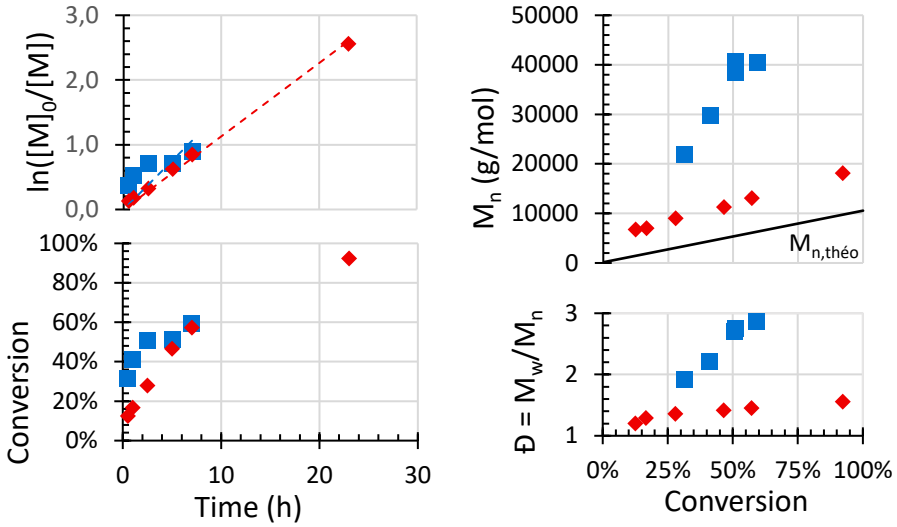


Figure 3.13 : Polymérisation du styrène amorcée par $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$.
Test **3.1** : ■ 100/1/2/1 ; Test **3.2** : ◆ 100/4/8/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Cependant, la croissance des chaînes est parallèle à la droite de croissance théorique. Les dispersités des chaînes sont étroites, comprises entre 1,2 et 1,6. Malgré des tailles de chaînes de polystyrène élevées au début de la polymérisation, ce test montrant une croissance régulière de la conversion avec le temps, des chaînes linéairement croissantes avec la conversion (Figure 3.14), et des dispersités proches de 1, présente les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée. Les fortes masses molaires du début de polymérisation peuvent s'expliquer par une réaction très rapide entre Ti^{III} et CH_2I_2 pour produire les radicaux $ICH_2^{\bullet}$ (réaction 2), eux-mêmes très réactifs avec le monomère styrène (réaction 4), générant beaucoup de chaînes de polystyrène. Le piégeage de ces chaînes par Ti^{III} en excès étant un peu lent (réaction 6), les chaînes de styrène ont rapidement grandi avant que l'agent titane n'impose le contrôle de la polymérisation.

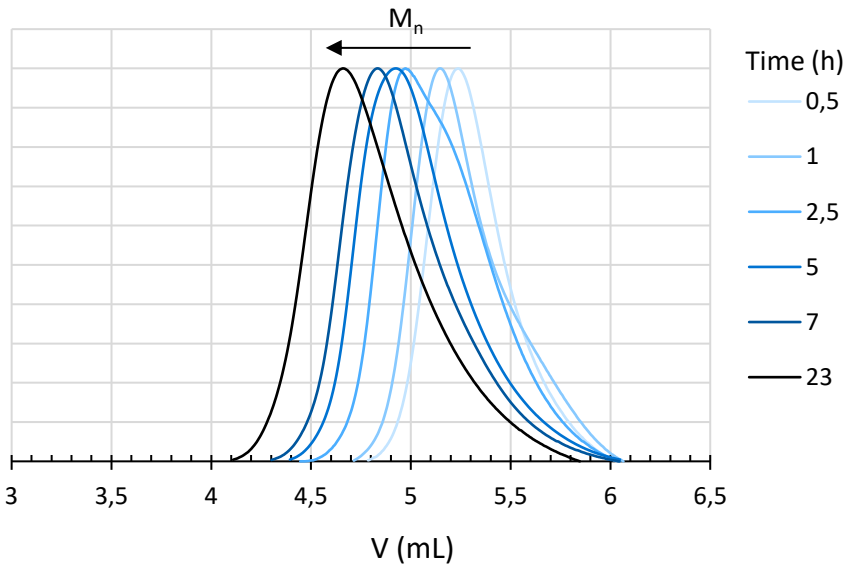


Figure 3.14 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (SEC) superposés (et normalisés) pour le système styrène/$Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$. Test **3.2** (100/4/8/1).

Nous avons souhaité tester la limite de contrôle de cette polymérisation du styrène en diminuant le ratio de **Cp_2TiCl_2** et de Zn par rapport à CH_2I_2 et nous avons conduit des tests avec des ratios Ti/Zn de 0,5/1 (test **3.3**), 0,25/0,5 (test **3.4**) et 0,125/0,25 (test **3.5**), pour 1 équivalent d'amorceur et 100 styrène (Figure 3.15). En diminuant la quantité de Zn, nous diminuons la capacité du système à régénérer Ti^{III} après réaction avec CH_2I_2 (réaction 1) et l'agent de contrôle du processus de terminaison réversible devient minoritaire devant la quantité de radicaux amorceurs.

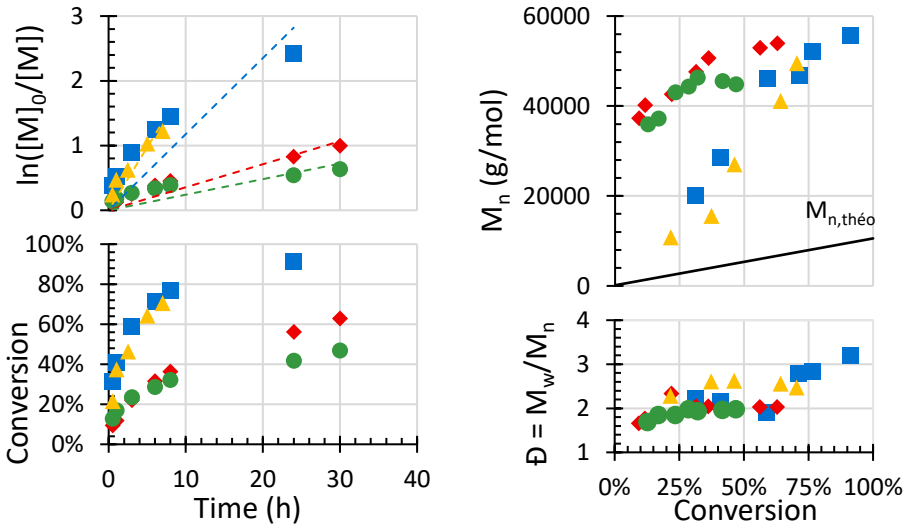


Figure 3.15 : Polymérisation du styrène par Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2. Test **3.3** : ■ 100/0,5/1/1 ; Test **3.4** : ◆ 100/0,25/0,5/1 ; Test **3.5** : ● 100/0,125/0,25/1 ; Test **3.6** : ▲ 100/0,125/2/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

En utilisant un ratio 0,5/1/1 de Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 (test **3.3**), des conversions de styrène élevées sont rapidement atteintes (31% en 30min) mais une conversion finale de 91% est obtenue après 24h. Les masses molaires sont fortes, comprises entre 20000 et 56000 g/mol et loin des masses molaires théoriques pour un ratio amorceur/styrène de 1/100. Toutefois, l'augmentation linéaire des chaînes avec la conversion suggère qu'un faible degré de contrôle pourrait être conservé. Quoi qu'il en soit, les dispersités sont élevées (1,9 à 3,2). Cette perte du contrôle de la polymérisation est confirmée par les tests avec des ratios 0,25/0,5/1 (test **3.4**) et 0,125/0,25/1 (test **3.5**) pour Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 où les masses molaires ont de fortes dispersités et deviennent constantes malgré l'augmentation de la conversion (Figure 3.15). Cependant les conversions de monomère restent importantes (63 % et 47 % en 30 h pour 0,25 et 0,125 équiv. de Ti, respectivement). Ces résultats semblent indiquer que la régénération de Ti^{III} par réduction avec Zn au cours de la polymérisation est assez lente, mais permet de produire de nouvelles chaînes par réaction avec CH_2I_2, ce qui maintient la conversion du styrène en polymère pendant plusieurs heures (30 h), malgré une absence de plus en plus marquée de contrôle de la polymérisation.

Sans excès de Zn, la régénération de Ti^{III} après un amorçage de $ICH_2^{\bullet}$ est moins favorable, les chaînes grandissent très vite sans être piégées par l'agent de contrôle Ti^{III} et finalement les chaînes meurent rapidement, produisant des M_n élevés, constants et à forte dispersité, caractéristiques d'une polymérisation non contrôlée. Toutefois, cette

méthode de polymérisation (très) peu contrôlée est finalement très simple et élégante pour produire des chaînes de PS terminées par un iodure.

Nous avons reproduit une polymérisation du styrène avec un ratio 0,125/1 de Cp_2TiCl_2/CH_2I_2 mais en présence de 2 équiv. de Zn (test **3.6,** Figure 3.15), pour pouvoir favoriser la réduction de Ti^{IV} en Ti^{III} à plusieurs reprises pendant la polymérisation. Cet excès de Zn a permis de limiter la conversion en début de réaction (22% en 30 min) et de maintenir l'activité pour une conversion finale importante de 70% en 7 h. La taille des chaînes est limitée en début de réaction et augmente linéairement avec la conversion entre 11000 et 50000 g/mol mais avec une dispersité de 2,5. Finalement la courbe M_n en fonction de conversion ne suit pas une courbe théorique basée sur le ratio CH_2I_2/styrène 1/100 ($M_{n,théo}$ = 7500 g/mol pour *Conv* = 70%) mais semble obéir au ratio Cp_2TiCl_2/styrène ($M_{n,théo}$ = 60000 g/mol, $M_{n,exp}$ = 50000 g/mol pour *Conv* = 70%). Malgré un contrôle non optimal (dispersité forte 2,5), il est possible que l'excès de Zn maintienne constante la concentration d'agent de contrôle Ti^{III} pendant toute la polymérisation. Dans ce cas, il pourrait y avoir suffisamment de chaînes vivantes coiffées de Ti^{IV} pour insérer de nouveaux monomères et grandir en taille avant de subir une terminaison réversible. Ainsi, malgré un large défaut de **Cp_2TiCl_2** (0,125 équiv.), l'excès de Zn donne un caractère contrôlé à la polymérisation du styrène amorcée par CH_2I_2.

Inversement, nous avons souhaité reproduire la polymérisation initiée par Cp_2TiCl_2/CH_2I_2 ratio 0,5/1 avec réduction préalable de Ti^{IV} par Zn, mais avec élimination de l'excès de Zn par filtration avant ajout de l'amorceur (test **3.7,** Figure 3.16). Sans Zn, la régénération de Ti^{III} pendant la polymérisation n'est pas possible. Ces conditions permettent d'obtenir une conversion élevée de 63% en 30 h, mais la production de chaînes de M_n constantes (27000-32000 g/mol) caractérise l'absence de contrôle.

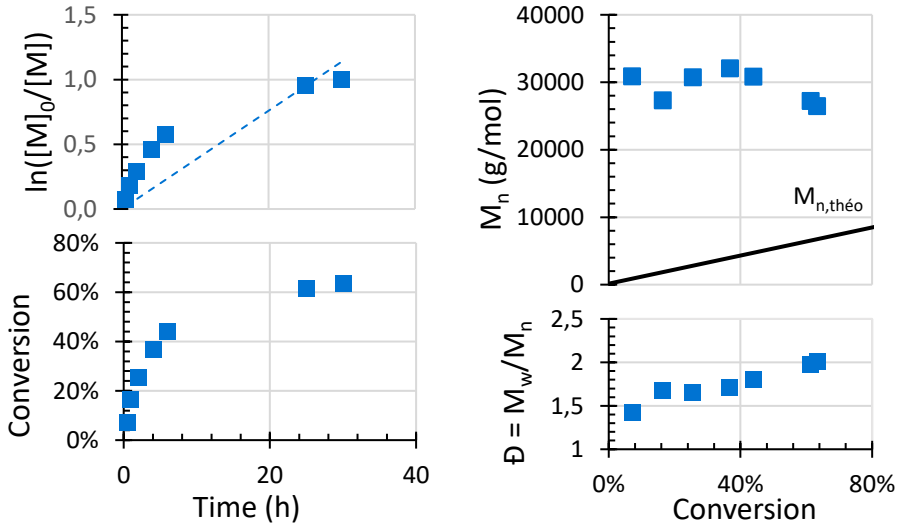


Figure 3.16 : Polymérisation du styrène par $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$, après filtration du Zn. Test **3.7** : 100/0,5/1/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Les résultats sont proches d'une polymérisation libre, bien que les complexes Ti^{III} dans le milieu peuvent soit générer de nouvelles chaînes par réaction avec CH_2I_2 (formant irréversiblement Ti^{IV} en absence de Zn, réaction 1), soit piéger réversiblement des chaînes en croissance (réaction 6). Cette compétition a sans doute maintenu une partie de Ti^{III}

(par l'équilibre Ti^{IV}-P_n ⇄ Ti^{III} + $P_n^{\bullet}$) dans le milieu réactionnel et permet d'expliquer les dispersités modérées (1,4 à 2,0), et des conversions modérées au début de réaction (7% en 30 min) mais continues pendant le processus (63% en 30 h, Figure 3.16). Une consommation très rapide de Ti^{III} par réaction avec CH_2I_2 aurait conduit à des conversions très fortes au début de la polymérisation tout en atteignant très rapidement un plateau de conversion en absence de nouveaux amorceurs $ICH_2^{\bullet}$.

La stratégie combinant **Cp_2TiCl_2**, CH_2I_2 et Zn est efficace pour amorcer une polymérisation radicalaire du styrène. Pour un très bon contrôle du procédé, il est nécessaire d'utiliser un large excès de **Cp_2TiCl_2** et Zn par rapport à CH_2I_2. Cependant, un large excès de réducteur Zn est suffisant pour contrôler le procédé et le ratio Cp_2TiCl_2/styrène impose les conditions pour les masses finales de polystyrène.

Lorsque **Cp_2TiCl_2** et Zn sont en défaut par rapport à CH_2I_2, une polymérisation libre est obtenue, mais produit en théorie que des chaînes fonctionnalisées ICH_2-P_n.

3.2.4. Nouveau système basé sur les organomagnésiens

A la suite des travaux décrits dans le Chapitre 2, un autre système d'amorçage peut être conçu. En effet, l'analyse du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** a montré la possibilité de produire un radical et un complexe de titane(III) par homolyse de la liaison Ti–C (Figure 3.17). Dans le précédent chapitre, le radical produit était piégé grâce au cyclohexadiène par transfert d'hydrogène. En l'absence d'un tel donneur de H, et en présence d'un monomère vinylique, l'addition du radical sur le monomère amorce la polymérisation radicalaire. Le complexe de titane(III), produit en quantité égale au radical, recapture les chaînes en croissance dans un mécanisme OMRP (Figure 3.17).

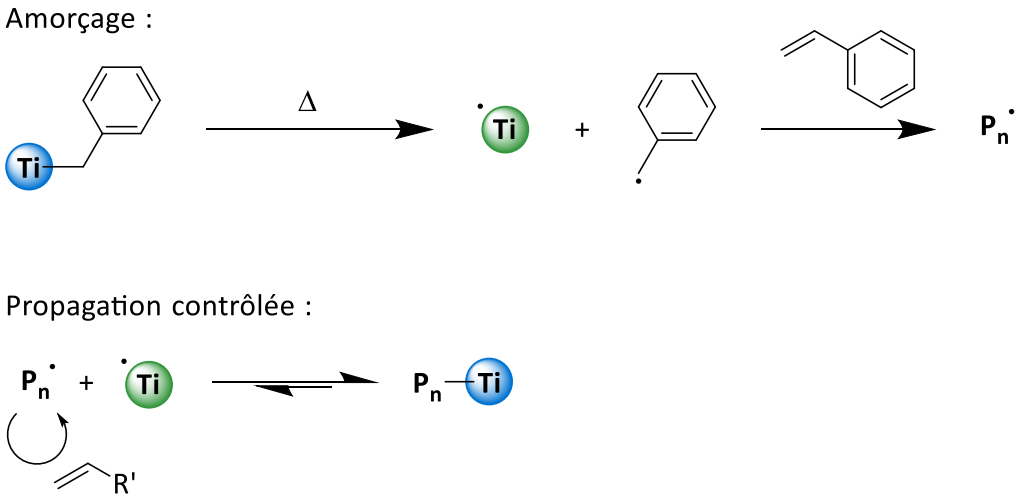


Figure 3.17 : Mécanisme Ti-OMRP amorcé par l'homolyse du complexe organométallique **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**.

Lorsque nous avons obtenu pour la première fois le complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, nous avons cherché à montrer que ce mécanisme était possible en injectant une solution du complexe dans un mélange réactionnel composé de 1 mL de dioxane et 1 mL de styrène

(test **4.1**, Figure 3.18). Malheureusement, le réactif utilisé, produit par la méthode de Waters et Mortimer[18] (*cf* Chapitre 2), n'a pas pu être purifié, et la quantité de matière introduite n'est pas exactement connue. Néanmoins, ce premier test a montré la possibilité d'une polymérisation, comme le montre la Figure 3.18.

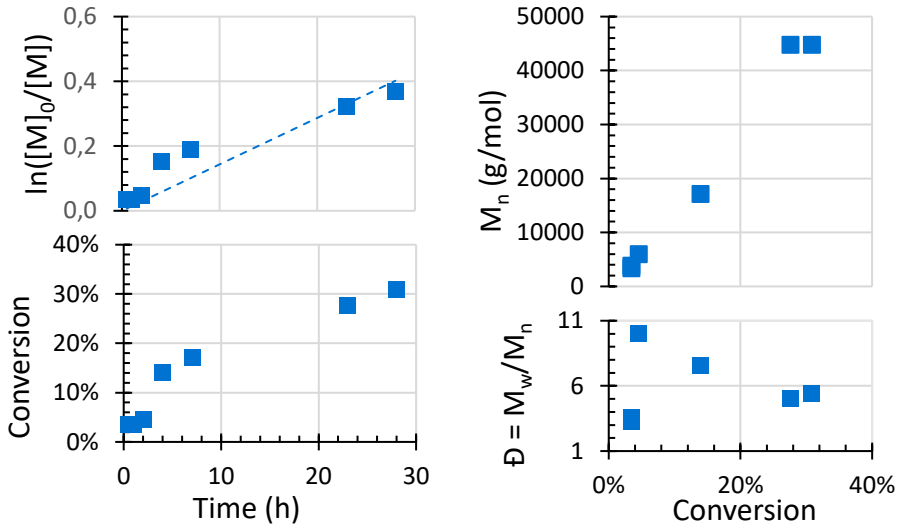


Figure 3.18 : Polymérisation du styrène par **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**. Test **4.1** (le ratio monomère/complexe n'est pas connu précisément, mais est supérieur à 100/1). T = 90 °C, solvant dioxane.

La polymérisation obtenue n'est pas contrôlée, car deux populations de polymère semblent se former et évoluer différemment pendant la polymérisation. L'analyse des chromatogrammes normalisés (Figure 3.19) montre qu'un premier pic de M_n faible, qui n'évolue pas pendant la polymérisation, est présent dès le début, puis qu'un second pic, pour lequel M_n évolue au cours de la polymérisation, devient prédominant. La dispersité élevée obtenue pour ce test semble donc résulter d'un amorçage lent, pendant lequel une fraction de chaînes mortes a été produite, suivi d'une polymérisation relativement contrôlée, puisque celle-ci continue pendant 30 h avec une progression linéaire de M_n en fonction de la conversion (Figure 3.18).

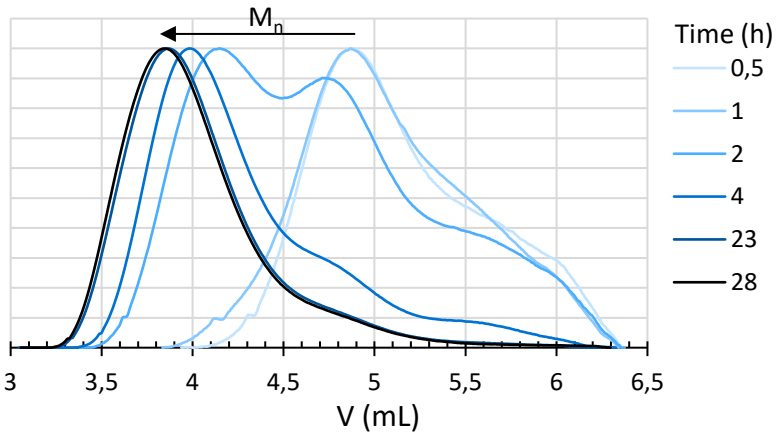


Figure 3.19 : Chromatogrammes SEC superposés (et normalisés) pour la polymérisation du styrène. Test **4.1** (amorcé par **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**).

Compte tenu de la difficulté à isoler le complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** en quantités suffisantes pour amorcer des polymérisations, nous avons choisi de synthétiser le complexe *in situ* juste avant la polymérisation. Ce dernier, a été obtenu par réaction avec l'organomagnésien $ClMgCH_2Ph$.[18] Le système obtenu contient alors $MgCl_2$, formé lors de la transmétallation. Le système d'Asandei contient $ZnCl_2$, sous-produit de la réduction de Cp_2TiCl_2, et Mg est également utilisé comme réducteur dans les réactions de chimie organique du titane, sans que cela affecte la réactivité recherchée : nous supposons donc que la présence de $MgCl_2$ n'affectera pas la polymérisation. De plus, pour ne pas affecter la réactivité de l'organomagnésien, le dioxane sera remplacé par le THF pour ces réactions. Ce solvant permet des polymérisations aussi efficaces que le dioxane d'après les résultats d'Asandei.[3] Le schéma réactionnel suivi est décrit dans la Figure 3.20 (ratio de monomère/Cp_2TiCl_2/$ClMgCH_2Ph$ de 100/1/1).

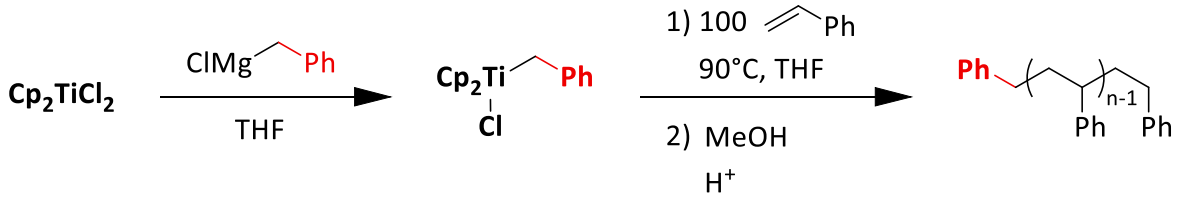


Figure 3.20 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système Cp_2TiCl_2/$ClMgCH_2Ph$, qui génère **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** *in situ*.

Les résultats typiques de cinétiques de polymérisation avec ce système sont présentés dans la Figure 3.21 (tests **4.2** et **4.3**).

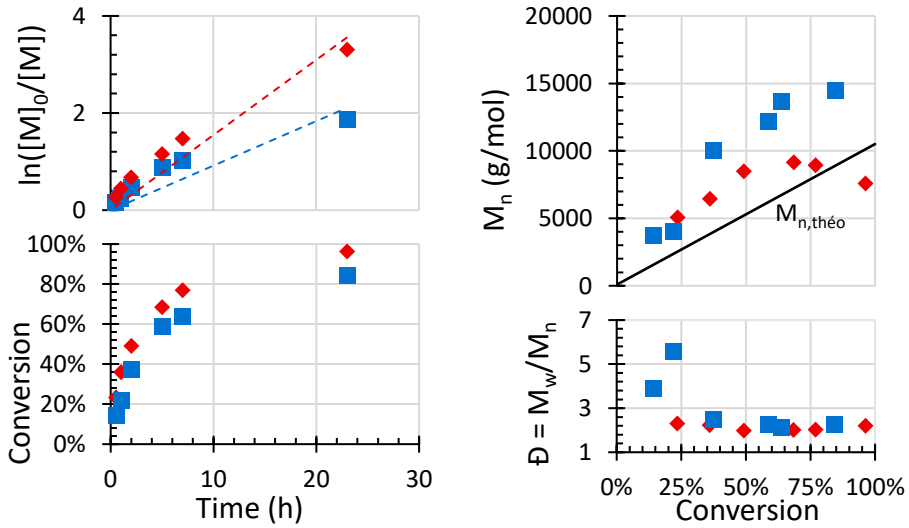


Figure 3.21 : Polymérisation du styrène amorcée par **Cp_2TiCl_2** et $ClMgCH_2Ph$. Test **4.2** : ■ 100/1/1 ; Test **4.3**, ajout de 1 équiv. de Ti^{III} (obtenu par réduction Cp_2TiCl_2/Zn) : ◆ 100/2/1. T = 90 °C, solvant THF.

Lorsque la polymérisation est amorcée par 1 équivalent du complexe **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, l'homolyse de la liaison Ti–C produit 1 équivalent du radical amorceur $PhCH_2^{\bullet}$ et 1 équivalent de l'agent de contrôle **Cp_2TiCl** (test **4.2**, Figure 3.21). Cette quantité d'agent de contrôle ne semble pas suffisante pour obtenir une polymérisation contrôlée. Des conversions très élevées peuvent être atteintes (85 % en 23h) et M_n évolue linéairement

avec la conversion, mais des dispersités élevées (2,1-5,6) sont observées. Là encore, des chaînes de M_n faible forment une population séparée qui n'évolue pas pendant la polymérisation (Figure 3.22).

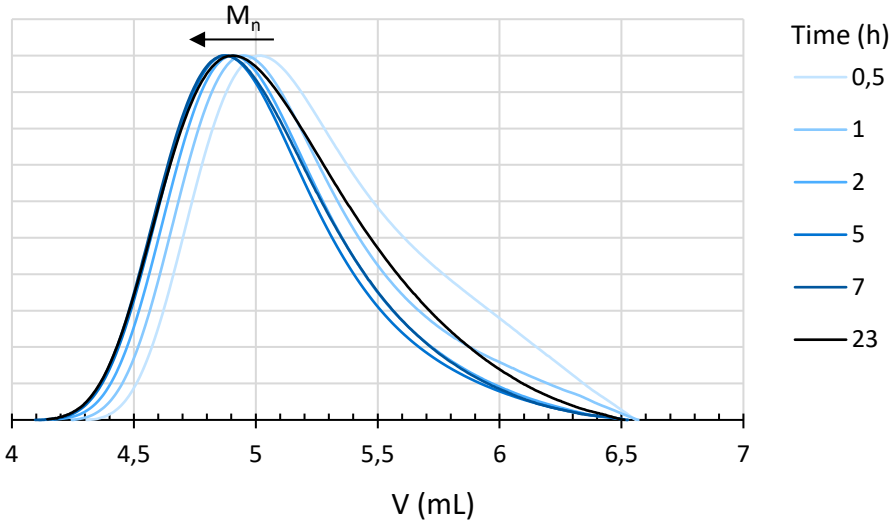


Figure 3.22 : Chromatogrammes SEC superposés (et normalisés) pour la polymérisation du styrène. Test **4.2** (amorcé par **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** préparé *in situ*).

Ce problème est corrigé lorsqu'un second équivalent de **Cp_2TiCl** est introduit dès le début de la polymérisation, en injectant une solution de THF dans laquelle **Cp_2TiCl_2** a été réduit par Zn (test **4.3**, Figure 3.21). L'excès de Zn est retiré par filtration. Avec 2 équivalents d'agent de contrôle, une polymérisation relativement contrôlée est obtenue (Đ = 2,0-2,3) et l'efficacité est proche de 1 par rapport à $ClMgCH_2Ph$ (courbe $M_{n,théo}$, Figure 3.21). Cette nécessité d'un excès d'agent de contrôle a également été observée par Asandei et al.[1,2,4]

3.3. Extension du système à la polymérisation de nouveaux monomères

Le système d'OMRP du titane établi par Asandei permet la polymérisation du styrène, des styrènes *para*-substitués,[1] ainsi que de monomères tels que l'isoprène[19] et le butadiène.[20] Cependant, pour les monomères vinyliques polaires, tels que les acrylates et méthacrylates, la polymérisation peut être amorcée par **Cp_2TiCl**, mais le système décrit inclut alors un complexe $CuCl_2$/bipyridyl pour contrôler la polymérisation par ATRP inverse.[21] Il ne s'agit donc pas d'OMRP. Dans cette partie, nous chercherons à polymériser le MMA et le nBA par un système reposant seulement sur le titane. Le monomère VAc est aussi une cible importante pour la copolymérisation avec des oléfines (*cf* Chapitre 1). Nous souhaitons donc également le polymériser en OMRP, pour envisager ensuite une combinaison avec la CIP des oléfines.

3.3.1. Polymérisation du MMA

Nos premiers tests sur le MMA reposent sur le système d'Asandei, dans lequel le styrène a simplement été remplacé par le MMA (Figure 3.23). Le MMA étant considéré comme un monomère très activé, la température de polymérisation a été réduite à 70 °C.

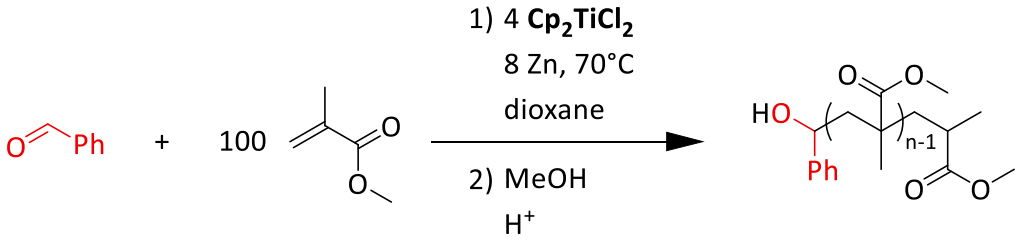


Figure 3.23 : Protocole de polymérisation OMRP du MMA avec le système Cp_2TiCl_2/Zn/BA.

Le premier test de polymérisation Ti-OMRP du MMA a suivi nos conditions standards d'amorçage de la méthode d'Asandei, en utilisant un ratio Cp_2TiCl_2/Zn/BA de 4/8/1 pour 100 monomères avec ajout de l'amorceur après réduction du titane (test **5.1,** Figure 3.24). Ce premier test a montré une conversion modérée de MMA de seulement 29% en 24 h de réaction, mais relativement continue avec le temps de réaction (pas de plateau de conversion observé). Le PMMA obtenu présente une masse molaire entre 3300 et 2800 g/mol avec des dispersités entre 1,2 et 1,6. Mais ces M_n n'évoluent pas malgré les conversions croissantes.

Les variations de ratios Cp_2TiCl_2/Zn/BA à 2/4/1 (test **5.2**, Figure 3.24) et 8/16/1 (test **5.3**) maintiennent des conversions assez continues mais affectent les conversions finales (15 et 36% en 30 h, respectivement). Les masses molaires des PMMA obtenus restaient bornées entre 3200 et 2000 g/mol avec des dispersités autour de 1,5.

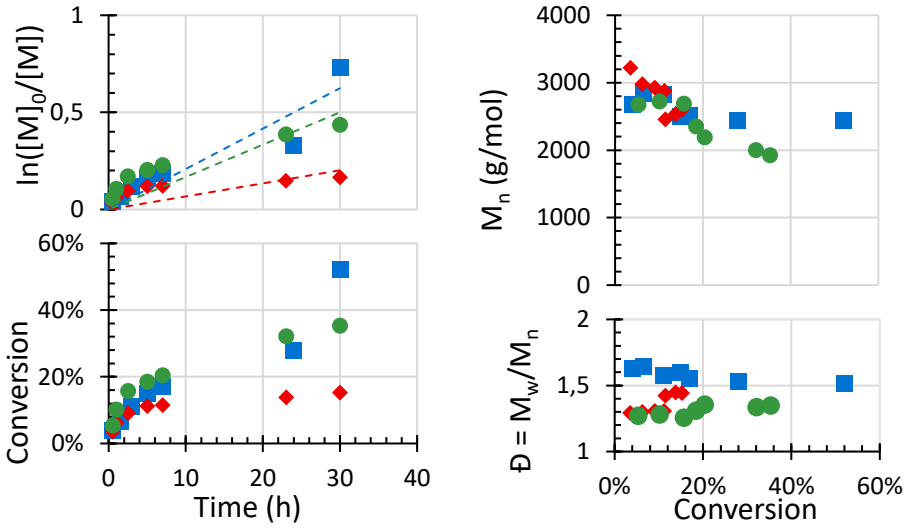


Figure 3.24 : Polymérisation du MMA amorcée Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **5.1** : ■ 100/4/8/1 ; Test **5.2** : ◆ 100/2/4/1 ; Test **5.3** : ● 100/8/16/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

Fixant un ratio 4/8/1 pour Cp_2TiCl_2/Zn/BA, nous avons varié le nombre d'équivalents de MMA à 200, 400 et 800 par BA (tests **5.4** à **5.6**, Figure 3.25). L'augmentation des conversions de monomère est continue pendant la polymérisation mais les conversions

sont modestes, atteignant 18, 9 et 5% en 29 heures de réaction, pour 200, 400 et 800 équiv. de MMA, respectivement. Les masses molaires des PMMA restent constantes entre 4000 et 3000 g/mol avec des dispersités autour de 1,4 pour chaque conversion, à chaque polymérisation.

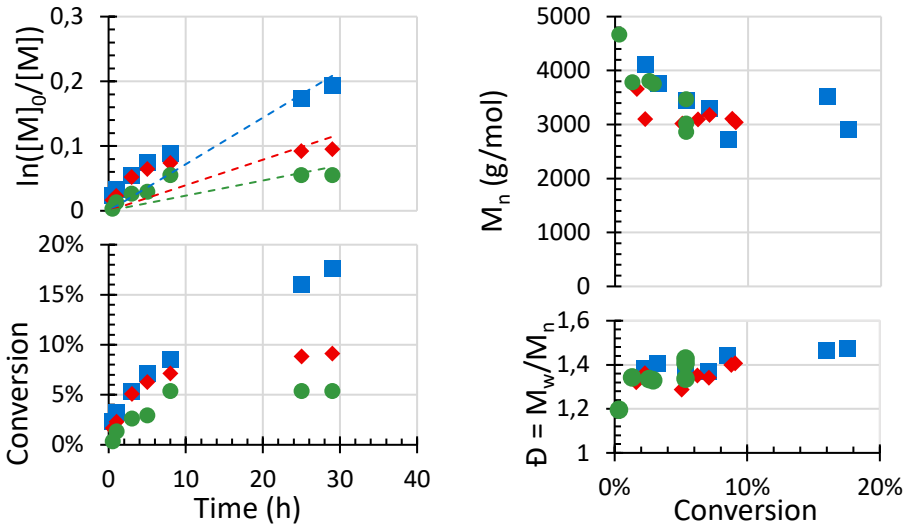


Figure 3.25 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **5.4** : ■ 200/4/8/1 ; Test **5.5** : ◆ 400/4/8/1 ; Test **5.6** : ● 800/4/8/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

Ces résultats s'opposent à ceux obtenus pour la polymérisation du styrène. Pour vérifier un effet parasite de Zn sur ces résultats de polymérisation du MMA, nous avons filtré la solution Cp_2TiCl_2 + Zn avant transfert sur le monomère et BA pour éliminer Zn (et $ZnCl_2$ produit par la réduction). Cette polymérisation (test **5.7**, Figure 3.26) présente un ratio initial 4/8/1 pour Ti/Zn/BA (conditions standards), et présente finalement un résultat très similaire au premier test (conditions standards sans filtration de Zn) avec une conversion de 41 % à 24h, M_n comprises entre 3300 et 2800 g/mol (dispersité autour de 1,4), mais sans évolution avec les conversions de MMA.

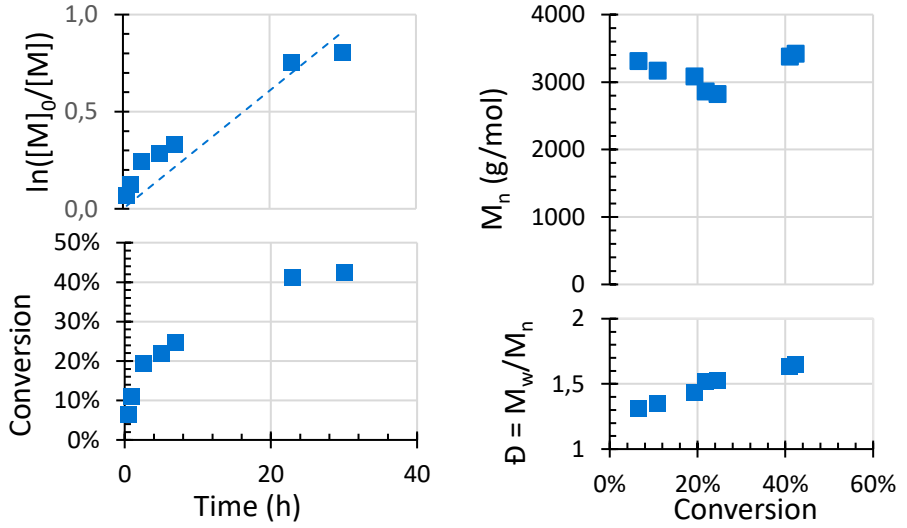


Figure 3.26 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA, avec filtration du Zn. Test **5.7** : 100/4/8/1 (filtration Zn avant polymérisation). T = 70 °C, solvant dioxane.

Nous avons diminué le ratio Cp_2TiCl_2/BA à 1/1 (test **5.8**,Figure 3.27) pour limiter le rôle de Ti^{III} après l'activation de BA (Ti^{III} non disponible comme agent de contrôle), mais la conversion est très faible (9 %) avec M_n entre 4000 et 3200 g/mol. Réduit à un ratio Cp_2TiCl_2/BA de 0,5/1 (en présence de 1 et 8 équivalents de réducteur Zn, tests **5.9** et **5.10**, respectivement, Figure 3.27), le titane ne peut plus jouer aucun rôle d'agent de contrôle et la conversion est rapide en début de réaction (23% en 5 h) puis stagne pour atteindre 34% à 30 h. Les masses molaires sont stables avec la conversion de MMA et comprises entre 30000 et 45000 g/mol avec des dispersités supérieures à 2,5. Ces résultats sont proches de la polymérisation libre de MMA avec AIBN. En effet, avec **Cp_2TiCl** présent en défaut, celui-ci est entièrement consommé pour l'amorçage, et n'est donc plus actif comme agent de contrôle ou de transfert de chaînes pendant la polymérisation. La polymérisation est donc libre.

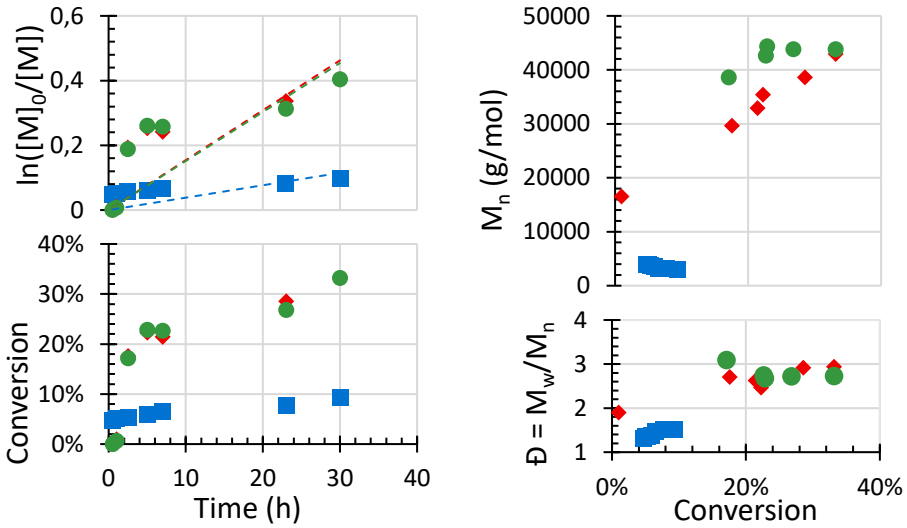


Figure 3.27 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **5.8** : ■ 100/1/2/1 ; Test **5.9** : ◆ 100/0,5/1/1 ; Test **5.10** : ● 100/0,5/8/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

Les résultats de cinétique de polymérisation du MMA par le système Cp_2TiCl_2/BA ne correspondent pas aux propriétés attendues pour une Ti-OMRP, comme décrites par le groupe d'Asandei et confirmées par nos propres expériences.

Bien que la conversion augmente de manière continue pendant les 30 h de polymérisation, la masse molaire du polymère obtenu reste faible et constante en fonction de la conversion. Des chaînes de taille égale sont donc produites en continu. La polymérisation n'est pas contrôlée au sens de la CRP, mais les masses molaires mesurées sont faibles. De plus, les dispersités obtenues sont également faibles (1,4-1,6). La présence du complexe de titane impacte donc significativement les résultats de polymérisation, et impose une forme de contrôle sans pour autant générer une polymérisation vivante. Des expériences « contrôle » ont montré que la cinétique établie avec ce système n'est pas observée si l'un ou plusieurs des éléments (Cp_2TiCl_2, Zn, ou l'amorceur BA) sont absents.

Les très faibles masses molaires observées sont atypiques pour la polymérisation du MMA, et nous faisons donc l'hypothèse qu'elles correspondent à un mécanisme de transfert de chaîne catalytique (CCT, *cf* section 1.3.2.2). Ce mécanisme a été décrit en détail pour le cobalt,[22,23] et l'interaction de l'OMRP, de l'ATRP et de la CCT a également

été décrite pour le molybdène [24,25] et le fer[26,27] dans le cas de la polymérisation du styrène, mais c'est la première fois que ce phénomène est observé avec un complexe de titane (Figure 3.28).

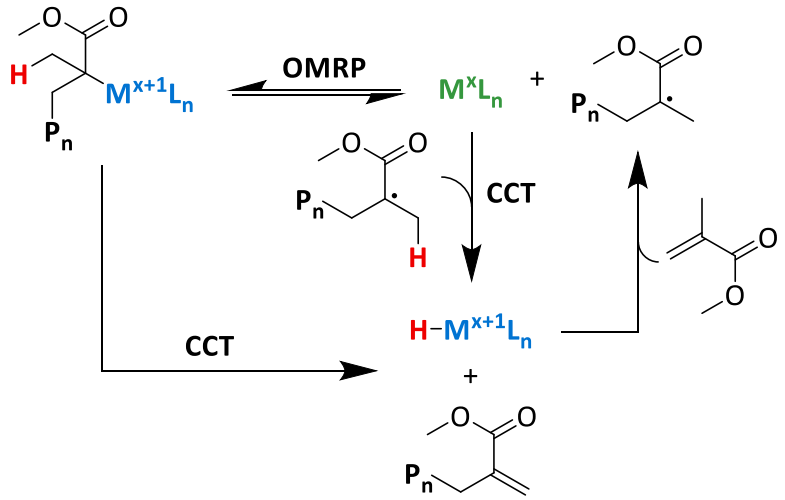


Figure 3.28 : Mécanismes concurrentiels de catalyse de transferts de chaînes (CCT) et OMRP.

Nous avons souhaité vérifier si les polymérisations de MMA sont indépendantes de l'amorceur utilisé. Nous avons utilisé notre système $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$ pour polymériser MMA. Le ratio 4/8/1 de $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$ (test **5.11**, Figure 3.29) donne d'excellents résultats de contrôle du styrène et a été utilisé en présence de 100 équiv. de MMA à 70 °C, avec réduction préalable de Ti^{IV} par Zn avant ajout d'amorceur. La cinétique montre une conversion continu de MMA pour atteindre une valeur finale de 42% en 30 h. Les masses molaires sont comprises entre 3100 et 2100 g/mol avec des dispersités autour de 1,4. Malgré un mode d'activation de l'amorceur différent (l'addition de Ti^{III} sur BA est irréversible alors qu'une nouvelle réduction de Ti^{IV}-I est possible après abstraction de l'iode de CH_2I_2), la polymérisation de MMA par BA et CH_2I_2 conduit aux mêmes résultats.

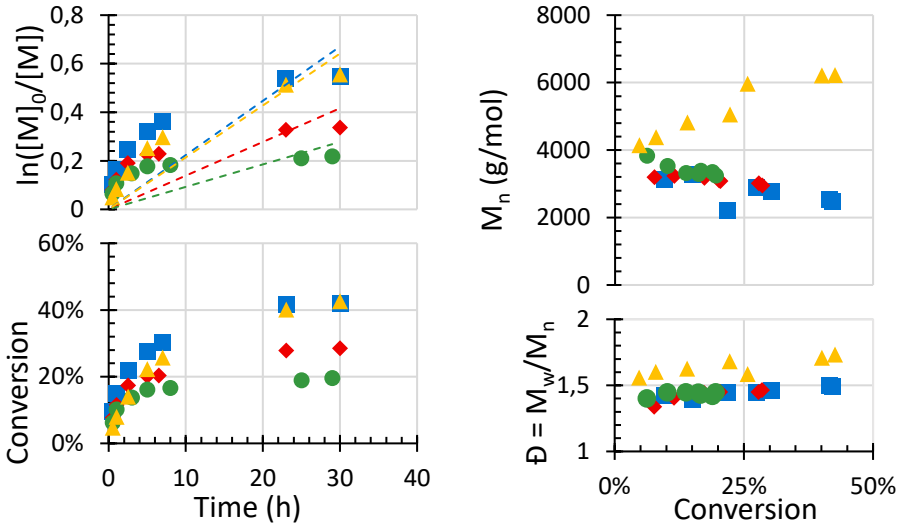


Figure 3.29 : Polymérisation du MMA amorcée par $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$. Test **5.11** : ■ 100/4/8/1 ; Test **5.12** : ◆ 100/2/4/1 ; Test **5.13** : ● 100/1/2/1; Test **5.14** : ▲ 100/1/2/0,5. T = 70 °C, solvant dioxane.

Nous avons réduit les ratios Cp_2TiCl_2 et Zn dans les cinétiques suivantes (Figure 3.29) : 2/4/1 (test **5.12**), 1/2/1 (test **5.13**) et 1/2/0,5 (test **5.14**) de Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 en présence de 100 équiv. de MMA. Ces polymérisations offrent des conversions continues et acceptables de 29, 20 et 43 % en 30 h, respectivement. Bien que les M_n évoluent très peu pendant les cinétiques, nous observons une légère augmentation des masses molaires pour les PMMA pour ces trois ratios de 3200-2900 g/mol (ratio 2/4/1), 3800-3200 g/mol (ratio 1/2/1) à 4100-6200 g/mol (ratio 1/2/0,5). Ces quatre premières polymérisations montrent des résultats très comparables. Cependant, ces tests imposent une stœchiométrie supérieure ou égale à 1 de Ti^{III} par rapport aux radicaux $ICH_2^{\bullet}$ formés, puisque le réducteur Zn présent dans le milieu regénère Ti^{III} à partir de **$Cp_2Ti(Cl)I$** issu de l'abstraction de l'iode de CH_2I_2. Ces conditions ne correspondent pas aux conditions classiques de CCT du MMA où le catalyseur Co(II) est en large défaut par rapport à l'amorceur radicalaire.[22,28] Pour les polymérisations CCT, l'excès de radicaux s'élimine par couplage ou dismutation des chaînes et le contrôle des M_n est gouverné par le ratio catalyseur/monomère et la constante de transfert de chaînes C_T.[22]

De nouvelles conditions impliquant un défaut de **Cp_2TiCl_2** par rapport à l'amorceur ont été étudiées. Nous avons choisi de maintenir un excès de Zn pour activer tous les amorceurs (Zn réduira Ti^{IV}-I en Ti^{III} après la réaction avec CH_2I_2). Des ratios Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 de 0,5/2/1 (test **5.15**), 0,25/2/1 (test **5.16**), 0,125/2/1 (test **5.17**) et 0,06/1/0,5 (test **5.18**) pour 100 MMA ont été testés (Figure 3.30).

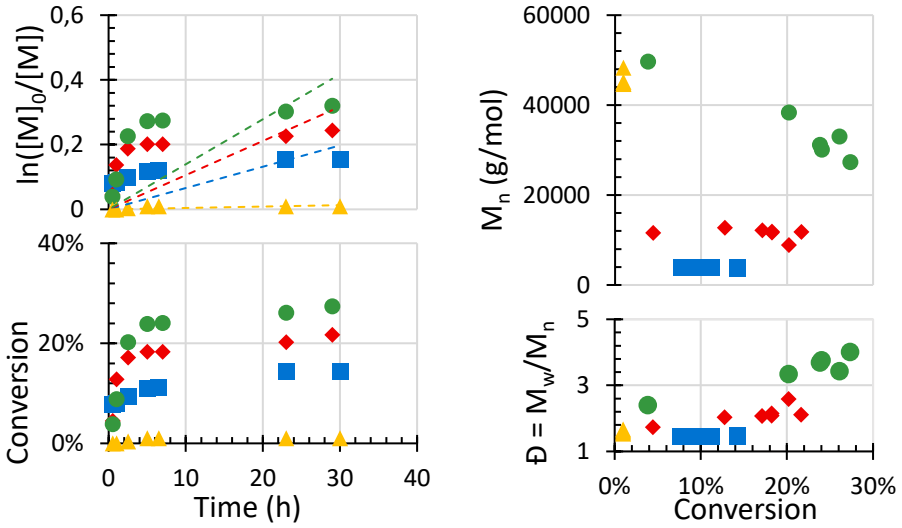


Figure 3.30 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2.
Test **5.15** : ■ 100/0,5/2/1 ; Test **5.16** : ◆ 100/0,25/2/1 ; Test **5.17** : ● 100/0,125/2/1 ;
Test **5.18** : ▲ 100/0,06/1/0,5. T = 70 °C, solvant dioxane.

Avec 0,5 équiv. de **Cp_2TiCl_2**, la conversion est faible et non continue (forte entre 0 et 5 h, puis stagnante à 14% après 30 h) mais les M_n sont constantes à 3800 g/mol. Diminuée à 0,25 équiv. de complexe **Cp_2TiCl_2**, la polymérisation de MMA est aussi rapide jusqu'à 5 h et atteint 22 % en 29 h. En revanche, les masses molaires de PMMA, bien que constantes, sont bien plus hautes autour de 12000 g/mol (contre 3800 g/mol pour le test **5.16**), avec des dispersités plus fortes (1,7-2,1). La cinétique avec ratio Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 de 0,125/2/1 montre une forte conversion jusqu'à 5 h, avant de former un plateau (27% en

29 h) et offre des masses molaires élevées, de 50000 g/mol (première M_n mesurée à 30 min et *Conv* = 4%), et terminant vers 30000 g/mol. La polymérisation contenant 0,06 équiv. de Cp_2TiCl_2 ne dépasse pas 2% de conversion après 29 h. Un contrôle de la masse molaire de PMMA, tout en conservant des conversions acceptables de monomère, est donc réalisé par la diminution du ratio Cp_2TiCl_2/CH_2I_2 mais avec un excès de réducteur Zn. Sous ces conditions, un maximum d'amorceur radicalaire ICH2• est produit et l'agent de contrôle ou, dans ce cas, le catalyseur de transfert de chaînes Ti^{III}, est régénéré. L'excès de radicaux s'élimine et la CCT est contrôlée par le ratio Ti/MMA.

Dans le cas de la CCT, le degré de polymérisation attendu dépend du rapport monomère/catalyseur, par l'équation suivante[22] :

$$\frac{1}{\mathrm{DP_n}} = \frac{1}{\mathrm{DP_{n,0}}} + C_T \cdot \frac{[\mathrm{Ti}]}{[\mathrm{Monomère}]} \qquad (3.1)$$

où $DP_{n,0}$ est le degré de polymérisation obtenu en l'absence de catalyseur, et C_T est la constante de transfert de chaînes pour ce catalyseur.

Ces trois résultats de polymérisation CCT (Tableau 3.1) nous permettent d'estimer la constante de transferts de chaînes du complexe de Ti^{III} Cp_2TiX (X = Cl ou I) pour MMA à 70 °C en utilisant l'équation (3.1), $C_T \approx 6$ (Figure 3.31)

Tableau 3.1 : Effet du ratio Ti/MMA sur les masses et DP_n des polymérisation de MMA par $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$.

Polymérisation	**Ti/MMA**	**M_n (g/mol)**	**DP_n**	**$1/DP_n$**
5.15 (100/0,5/2/1)	0,005	3800	38	0,0263
5.16 (100/0,25/2/1)	0,0025	11500	115	0,0087
5.17 (100/0,125/2/1)	0,00125	32000	320	0,0031

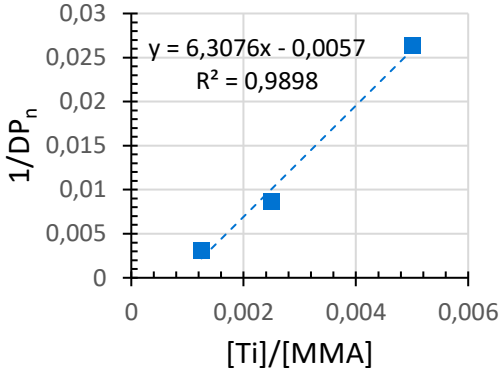


Figure 3.31 : Courbe de calcul de la constante de transfert de chaînes C_T de PMMA par Cp_2TiCl_2, suivant les tests **5.15**, **5.16** et **5.17**.

Cette valeur, autour de 6, est bien inférieure à celles rapportées par la CCT de MMA catalysées par des complexes de cobalt, qui sont supérieures à 1000.[22]

La difficulté de l'amorçage $Ti/Zn/CH_2I_2$ réside dans la double utilisation de Ti^{III}, d'une part pour l'activation de l'amorceur radicalaire, et d'autre part dans son rôle d'agent de contrôle. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé AIBN comme source de radicaux indépendante en présence de Cp_2TiCl_2 et Zn.

L'utilisation d'un excès de Cp_2TiCl_2 (ratios MMA/Cp_2TiCl_2/Zn/AIBN de 100/4/8/1, test **5.19**, et 100/2/4/1 avec filtration de l'excès de zinc, test **5.20**, ou sans, test **5.21,** Figure 3.32) conduit à des polymérisations avec conversions continues atteignant 34-42 % en 30 h et produit des PMMA à masses molaires constantes autour de 4000 g/mol (dispersité autour de 1,5). Ces résultats confirment un contrôle CCT de la polymérisation de MMA initiée par AIBN et controlée par Ti^{III}, similairement à l'activation par benzaldéhyde ou CH_2I_2.

La polymérisation avec un ratio 100/0,25/0,5/1 (test **5.22**, Figure 3.32) est faible après 1 h (*Conv* = 4%) avant d'être soudainement très rapide (*Conv* = 46% à 2,5 h) et M_n de PMMA augmente de 12000 g/mol à 40000 g/mol.

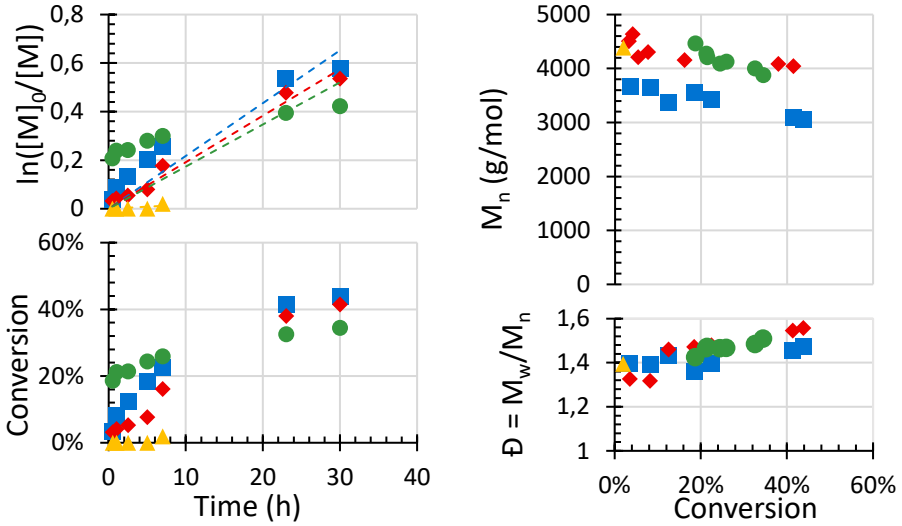


Figure 3.32 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **5.19** : ■ 100/4/8/1 ; Test **5.20** : ◆ 100/2/4/1 (filtration Zn); Test **5.21** : ● 100/2/4/1; Test **5.22** : ▲ 100/0,25/0,5/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

En appliquant un ratio MMA/Cp_2TiCl_2/Zn/AIBN de 100/0,125/0,25/1 (test **5.23**, Figure 3.33), la polymérisation est rapide dès 30 min (*Conv* = 9 %) pour atteindre des conversions de 30 et 78 % après 1 et 2,5 h, respectivement. Les masses molaires de PMMA produit se situent entre 33000 et 44000 g/mol (dispersités 2,2 à 1,8) et ne sont pas incohérentes avec celles observées pour un ratio MMA/Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2 de 100/0,125/2/1 (test **5.17**, Figure 3.30).

Cependant, la polymérisation de 100 monomères MMA avec 1 équivalent d'AIBN à 70 °C, avec ou sans Cp_2TiCl_2 (mais sans aucune réduction au zinc) produit aussi des PMMA de M_n entre 40000 et 60000 g/mol (dispersités autour de 2) mais avec des conversions très fortes de 60% en seulement 1 h. Si un mécanisme CCT est certain pour la polymérisation de MMA amorcée par AIBN avec un excès de Ti^{III}, un contrôle du procédé lorsque Ti^{III} est en défaut ne peut être absolument confirmé, le contrôle des masses molaires n'étant pas vérifié.

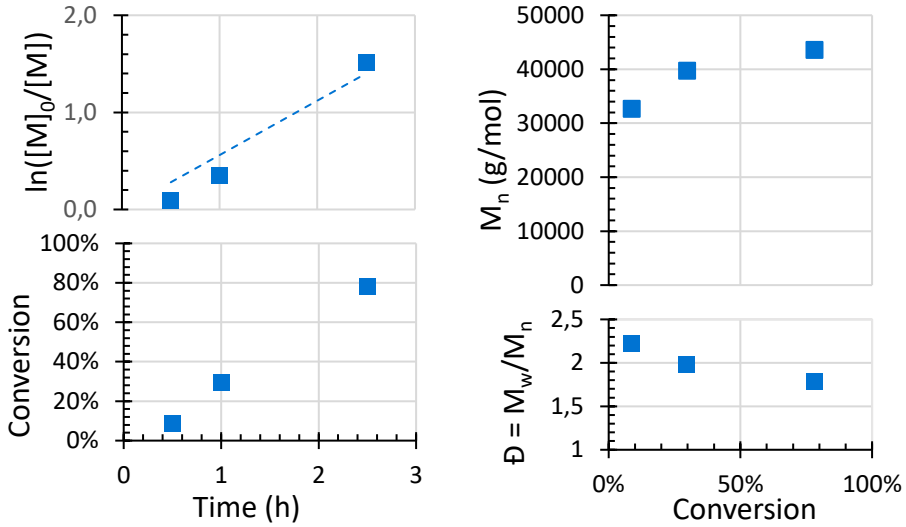


Figure 3.33 : Polymérisation du MMA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/AIBN. Test **5.23** : 100/0,125/0,25/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

Ultimement, nous avons procédé à un test de polymérisation de MMA en utilisant le complexe **$CpTiCl_3$** comme précurseur de Ti^{III} en présence de Zn et CH_2I_2 comme source de radicaux. Un ratio $CpTiCl_3$/Zn/CH_2I_2 de 2/4/1 pour 100 monomères MMA a été utilisé à 70 °C (test **5.24**, Figure 3.34). Malgré une conversion faible (16 % en 30 h), les masses molaires constantes de PMMA avec la conversion autour de 2800 g/mol (Đ = 1,3) montre que le complexe favorise le même mécanisme CCT que Cp_2TiCl_2.

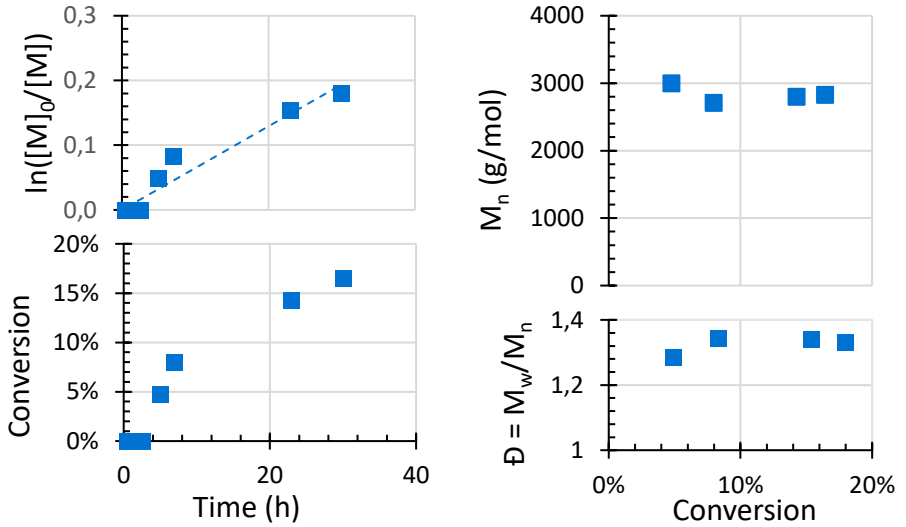


Figure 3.34 : Polymérisation du MMA amorcée par $CpTiCl_3$/Zn/CH_2I_2. Test **5.24** : 100/2/4/1. T = 70 °C, solvant dioxane.

3.3.2. Polymérisation du nBA

A la suite de nos travaux sur MMA, la polymérisation du n-butylacrylate (nBA) a été testée. Le nBA est un monomère moins activé, et moins susceptible au transfert de chaîne, que le MMA, mais la CCT du nBA en présence de complexes de cobalt a été rapportée par le groupe de Barner-Kowollik.[29]

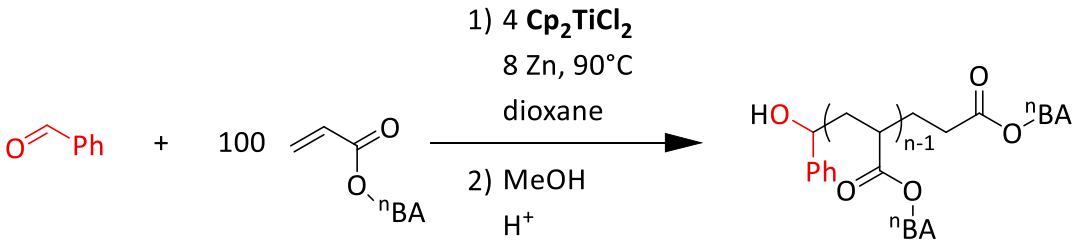


Figure 3.35 : Protocole de polymérisation OMRP du nBA avec le système Cp_2TiCl_2/Zn/BA.

La température de 90 °C a donc été utilisée pour ces polymérisations, selon le protocole d'Asandei (Figure 3.35) avec des conditions standards : ratio Cp_2TiCl_2/Zn/benzaldéhyde de 4/8/1 pour 100 équivalents de nBA (test **6.1**, Figure 3.36).

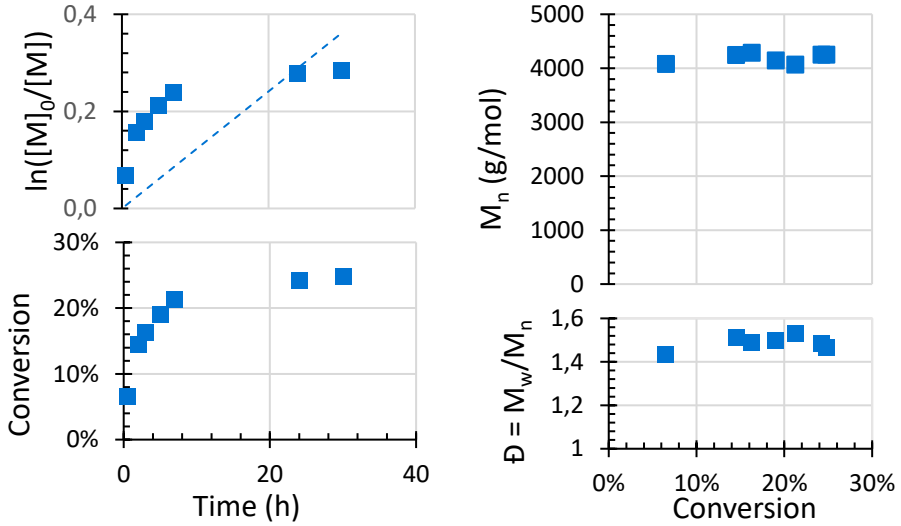


Figure 3.36 : Polymérisation du nBA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **6.1** : 100/4/8/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Les conversions obtenues (Figure 3.36) augmentent de manière continue sur 30 h pour atteindre 25%, de manière comparable à celles observées pour le MMA. La masse molaire des polymères obtenus (4300-4100 g/mol) présente le même comportement que pour MMA, avec une absence d'évolution en fonction de la conversion, et des dispersités relativement faibles autour de 1,5. Comme pour MMA, une catalyse de transfert de chaînes semble le mécanisme de la polymérisation de nBA en présence de Ti^{III}.

Des tests similaires utilisant CH_2I_2 ont été réalisés avec un ratio 1/2/1/100 (test **6.2**) et 2/4/1/100 (test **6.3**) pour Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2/nBA à 90 °C (Figure 3.37), mais les conversions de nBA étaient faibles (7 et 12% après 23 h, respectivement).

Les SEC des PnBA produits montrent la formation d'oligomères, de M_n très faible, ce qui rend l'analyse par SEC difficile. Sous ces conditions de polymérisation, le catalyseur de transfert de chaînes est en excès, favorisant des chaînes très petites. Dans le cas de nBA, la réaction semble alors ne produire que des oligomères.

La polymérisation de nBA a été reconduite en introduisant seulement 0,125 équiv. de Cp_2TiCl_2 (ratio Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2/MMA de 0,125/2/1/100, test **6.4**). La conversion finale de nBA atteint 26% en 23 h et les masses molaires sont constantes autour de 81000 g/mol (dispersités de 1,4-1,9). La réduction de Cp_2TiCl_2 en présence de l'amorceur CH_2I_2

permet de générer un système de catalyse de transfert de chaînes très efficace pour contrôler la polymérisation de nBA. Un excès de Ti^{III} favorise des petites chaînes, voir des oligomères, mais en défaut, des polymères assez bien définis sont synthétisés.

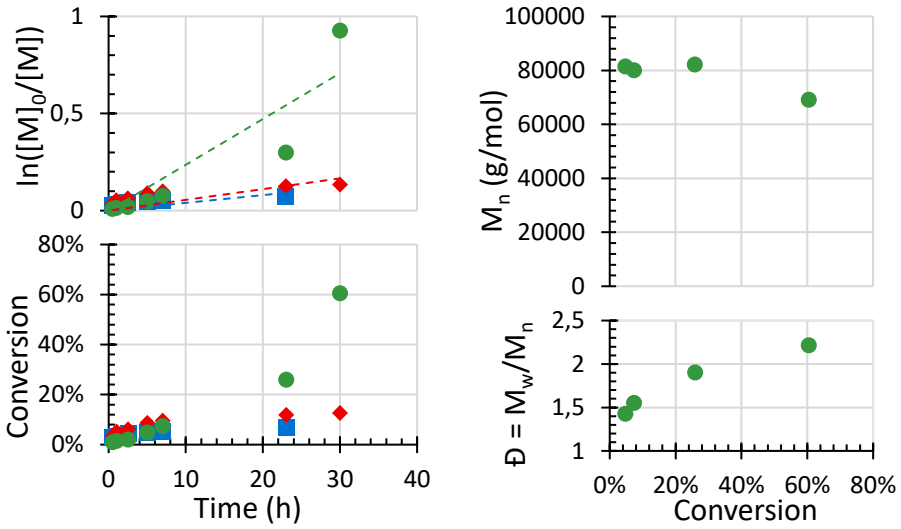


Figure 3.37 : Polymérisation du nBA amorcée par Cp_2TiCl_2/Zn/BA. Test **6.2** : ■ 100/1/2/1 ; Test **6.3** : ◆ 100/2/4/1 ; Test **6.4** : ● 100/0,125/2/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

3.3.3. Polymérisation du VAc

La polymérisation du VAc est également un objectif de notre travail. Malheureusement, nos tests de polymérisation du VAc n'ont pas produit une OMRP. L'amorçage par un aldéhyde à 90 °C ne permet pas la polymérisation du VAc. L'amorçage par AIBN à 70 °C conduit à une polymérisation incontrôlée lorsque la concentration de titane est faible ([Ti]/[amorceur] ≤ 0,25), et la conversion devient faible ou nulle lorsqu'elle est plus élevée. L'amorçage par un organomagnésien à 90 °C a causé l'évaporation du solvant et du monomère, ne permettant pas la détermination de la cinétique de polymérisation.

La polymérisation du VAc reste donc un objectif à atteindre avec le système utilisé. La synthèse de nouveaux complexes de titane, conçus spécifiquement pour permettre la polymérisation de ce monomère, permettrait de développer une réactivité innovante.

3.4. Conclusion

Les premières polymérisations de ce projet nous ont permis de reproduire les conditions de polymérisation Ti-OMRP décrites par le groupe de Asandei, en utilisant de l'oxyde de styrène ou du benzaldéhyde pour générer le radical amorceur et **Cp_2TiCl_2**, précurseur de l'agent de contrôle après réduction par Zn. Nous avons conclu que la polymérisation du styrène était très bien contrôlée en présence d'un excès d'agent de contrôle Ti^{III}.

Nous avons étudié d'autres sources de radicaux et démontré que l'amorçage par l'AIBN en présence de **$CpTiCl_3$** et de réducteur Zn donne aussi de bons résultats de Ti-OMRP du styrène.

Nous avons extrapolé cette méthode en utilisant CH_2I_2 comme source de radicaux. La réaction de CH_2I_2 avec Ti^{III} produit le radical $ICH_2^{\bullet}$ amorçant la polymérisation du styrène. Cette méthode permet d'introduire un groupe fonctionnel ICH_2- aux chaînes de polystyrène. Le second avantage de cette technique est la possibilité de régénérer l'espèce Ti^{III} après réaction avec CH_2I_2 si un excès de réducteur Zn est présent dans le milieu. Cette méthode a donné d'excellent résultats de Ti-OMRP.

Enfin la polymérisation Ti-OMRP du styrène a été amorcée par le complexe organométallique **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, dont la libération de radicaux benzyle sous activation thermique a été démontré dans le chapitre 2. Notre étude montre que la polymérisation du styrène est effective bien que les analyses SEC révèlent deux populations de polystyrène. La cinétique a montré qu'une partie des chaînes grandissait avec la conversion du monomère, confirmant un certain contrôle de la polymérisation. Nous avons démontré que la génération *in situ* du complexe organométallique par réaction de Cp_2TiCl_2 et du magnésien $ClMgCH_2Ph$ initiait la polymérisation du styrène, mais que le contrôle était bien meilleur en présence d'un équivalent de Ti^{III} supplémentaire.

Cette étude Ti-OMRP a été étendue au méthacrylate de méthyle. Amorcée par le système Cp_2TiCl_2/Zn/BA, la polymérisation du MMA est confirmée, mais un mécanisme, autre que Ti-OMRP (basé sur la terminaison réversible des chaînes radicalaires avec Ti^{III}), est mis en évidence par la formation de chaînes de PMMA de masses molaires constantes malgré l'évolution des conversions de monomère en présence d'un excès de Ti^{III}. Un mécanisme de catalyse de transfert de chaînes impliquant Ti^{III} est proposé, mais ne peut être démontré par l'activation de la polymérisation par la méthode Ansandei, l'espèce Ti^{III} étant soit en excès et conduit aux mêmes masses molaires de PMMA (autour de 4000 g/mol), soit en défaut et consommé par BA, et donc sous forme Ti^{IV} perd son rôle d'agent de contrôle CCT.

Au contraire, la méthode amorçant la polymérisation par CH_2I_2 autorise la réactivation de Ti^{IV} par un excès de réducteur Zn. Nos résultats ont montré que :

1. l'excès de Cp_2TiCl_2 par rapport à CH_2I_2 impose des masses molaires constantes avec la conversion de MMA mais de taille très petites (environ 4000 g/mol),

2. le complexe en défaut (et réduit plusieurs fois par Zn) permet d'atteindre des masses molaires plus élevées (12000 et 30000 g/mol) et constantes avec la conversion de MMA.

Ces résultats ont permis d'estimer la constante de transfert de chaînes à environ 6 pour les CCT du MMA conduites par $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$.

Nous avons étudié la Ti-CCT du MMA amorcée par AIBN et retrouvé le même effet de l'excès de Cp_2TiCl_2 sur les masses molaires de PMMA (M_n constants de 4000 g/mol). En revanche, les tests de polymérisation avec Ti en défaut par rapport à AIBN sont moins concluants. En effet, des conversions faibles de MMA et des masses molaires élevées sont obtenues.

Nous avons noté que $CpTiCl_3$, réduit par Zn pour activer CH_2I_2, conduisait aussi à la Ti-CCT de MMA.

Ces modes de polymérisation ont été appliqués à la polymérisation de nBA. Activé par Ti^{III}, le benzaldéhyde amorce une polymérisation Ti-CCT de nBA et produit des chaînes de masses molaires moyennes d'environ 4000 g/mol. En étudiant le système $Cp_2TiCl_2/Zn/CH_2I_2$, nous n'obtenons que des chaînes oligomériques et des conversions faibles si Ti est en excès devant l'amorceur. En défaut de Cp_2TiCl_2, de grandes masses molaires de P(nBA) sont obtenues, mais constantes avec la conversion. Les performances de Ti-CCT avec nBA sont donc inférieures à celles obtenues avec le MMA.

Enfin, nous avons étudié la polymérisation de l'acétate de vinyle par Ti-OMRP, mais sans succès. Il semble que Ti^{III} réagisse avec le VAc et la polymérisation radicalaire devient libre (avec Ti^{III} en défaut) ou cesse complètement (avec Ti^{III} en excès).

Méthodes expérimentales

Matériel

Cp_2TiCl_2, AIBN (Sigma-Aldrich), $CpTiCl_3$, et CaH_2 (TCI) ont été utilisés tels que reçus. La poudre de Zn (Sigma-Aldrich) a été lavée à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau, à l'éthanol et à l'éther diéthylique, puis séchée, selon une procédure usuelle.[30] Les solvants (1,4-dioxane, THF, DCM) fournis par Sigma-Aldrich sous forme anhydre ont été gardés sur CaH_2 au moins 24 h et distillés sous vide, puis dégazés par bullage d'argon et conservés sur tamis moléculaire 3 Å. Le dioxane a été conservé à 5 °C et le THF à -30 °C. Les monomères (styrène, MMA, nBA, VAc) fournis par Sigma-Aldrich ont été séchés au moins 24 h sur CaH_2, distillés sous vide, dégazés par bullage d'argon, puis conservés au congélateur à -30 °C. Les amorceurs SO, BA et CH_2I_2 (Sigma-Aldrich) ont été séchés sur $CaCl_2$ et distillés sous vide, dégazés par 3 cycles vide-argon, et conservés à 5 °C. Les organomagnésiens $ClMgCH_2Ph$ et $ClMgCH_2CH_3$ (solutions dans le THF, Sigma-Aldrich) ont été titrés avant utilisation.[31]

La verrerie utilisée a été conservée à l'étuve à 70 °C pour au moins 24 h avant utilisation. Toutes les polymérisations sont conduites sous argon en utilisant les techniques de Schlenk, avec de la verrerie équipée de robinets et/ou des tubes scellés par septum. Les prélèvements sont réalisés *via* un septum, à l'aide de seringues étanches.

Méthodes de polymérisation

Selon le mode d'activation utilisé, la polymérisation est amorcée par un des deux protocoles suivants.

Protocole A : Cette méthode est adaptée des travaux d'Asandei *et al.*[1,2,5] Le complexe, le zinc, et 10 mg de CaH_2 sont introduits dans un tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La réaction est agitée à t.a., la réduction prend généralement 5-10 minutes (la couleur change du rouge au vert). Le monomère (1 mL) et l'amorceur sont introduits dans un second tube scellé 15 mL et dégazés par bullage d'argon 10 min. Le premier tube est chauffé à 90 °C puis le contenu du second tube est ajouté rapidement au premier avec une seringue.

Protocole B : Cette méthode permet la synthèse in-situ d'un complexe titane-alkyle. Le protocole d'alkylation est basé sur une procédure de la littérature.[18,32] Le complexe et 10 mg de CaH_2 sont introduits dans tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La température du mélange est abaissée à -80°, puis l'organomagnésien est ajouté sous agitation. Le mélange est alors réchauffé jusqu'à la température ambiante. L'alkylation prend généralement 15 minutes (la couleur change du rouge au violet). Le monomère est introduit à t.a. et le tube est immédiatement chauffé à 90 °C.

Pendant la polymérisation, des échantillons (< 0,05 mL) sont prélevés à différents intervalles pour analyser la cinétique. Pour la détermination de conversion par RMN ^1H, une goutte de l'échantillon (< 0,01 mL) est diluée dans $CDCl_3$. Pour la détermination de la

distribution de masses molaires par SEC, le reste de l'échantillon est précipité dans le méthanol acidifié pour arrêter la polymérisation. Les espèces volatiles sont retirées sur évaporateur rotatif, puis le résidu solide est dissout dans le THF (contenant du toluène pour la calibration de la SEC) et filtré dans le tube d'analyse.

Méthodes d'analyse et caractérisation

Les analyses RMN ont été réalisées sur des spectromètres 400 MHz (Bruker ou Jeol). Les analyses SEC ont été réalisées, avec l'aide de M. Rollet, sur une chaîne de chromatographie Tosoh ECOSEC dans le THF (contenant du toluène). La calibration est basée sur des échantillons de polystyrène de masses molaires connues.

Pour déterminer l'évolution de la conversion à partir des spectres RMN de mélanges réactionnels, les signaux des polymères sont comparés aux signaux des monomères. Spécifiquement :

- Pour le styrène, l'intégrale I_{sty} du doublet à 5,24 ppm, correspondant à 1 H vinylique du monomère, est comparée à l'intégrale I_{PS} du massif à 1,20-2,30 ppm, correspondant à 3 H aliphatiques dans la chaîne de polymère.

$$Conv = \frac{I_{PS}/_3}{I_{sty} + I_{PS}/_3}$$

- Pour le MMA, l'intégrale I_{MMA} du singulet à 5,54 ppm, correspondant à 1 H vinylique du monomère, est comparée à l'intégrale I_{PMMA} du signal à 3,58 ppm, correspondant à 3 H du groupe -OMe dans la chaîne polymère, ou du massif à 0,76-1,12 ppm, correspondant à 3 H du groupe -C-CH_3 dans la chaîne de polymère.

$$Conv = \frac{I_{PMMA}/_3}{I_{MMA} + I_{PMMA}/_3}$$

- Pour le nBA, l'intégrale I_{nBA} du doublet à 5,77 ppm, correspondant à 1 H vinylique du monomère, est comparée à l'intégrale I_{PnBA} du massif à 3,90-4,10 ppm, correspondant à 2 H du groupe -OCH_2- dans la chaîne de polymère.

$$Conv = \frac{I_{PnBA}/_2}{I_{nBA} + I_{PnBA}/_2}$$

- Pour le VAc, l'intégrale I_{VAc} du doublet à 4,49 ppm, correspondant à 1 H vinylique du monomère, est comparée à l'intégrale $I_{PVAc+VAc}$ du massif à 4,69-5,10 ppm, correspondant à 1 H aliphatique -OCH- dans la chaîne de polymère plus 1 H vinylique du monomère.

$$Conv = \frac{I_{PVAc+VAc} - I_{VAc}}{I_{PVAc+VAc}}$$

Références

[1] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.

[2] A. D. Asandei, Y. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7549–7554.

[3] A. D. Asandei, I. W. Moran, G. Saha, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2015–2026.

[4] A. D. Asandei, I. W. Moran, G. Saha, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2156–2165.

[5] A. D. Asandei, Y. Chen, G. Saha, I. W. Moran, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11831–11838.

[6] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6039–6047.

[7] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561–8562.

[8] A. Gansäuer, H. Bluhm, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2771–2788.

[9] A. R. Martínez, L. P. Morales, E. D. Ojeda, M. C. Rodríguez, I. Rodríguez-García, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 1311–1329.

[10] M. J. Durán-Peña, J. M. Botubol-Ares, J. R. Hanson, R. Hernández-Galán, I. G. Collado, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3584–3591.

[11] M. J. Durán-Peña, J. M. Botubol-Ares, J. R. Hanson, R. Hernández-Galán, I. G. Collado, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 6325–6332.

[12] M. J. Durán-Peña, J. M. Botubol-Ares, J. R. Hanson, R. Hernández-Galán, I. G. Collado, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 6333–6340.

[13] P. Zinck, F. Bonnet, A. Mortreux, M. Visseaux, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 369–392.

[14] T. C. M. Chung, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6671–6698.

[15] J. Demarteau, A. Kermagoret, I. German, D. Cordella, K. Robeyns, J. D. Winter, P. Gerbaux, C. Jérôme, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14334–14337.

[16] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15309–15314.

[17] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4482–4486.

[18] J. A. Waters, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 417–424.

[19] A. Asandei, O. Adebolu, H.-S. Yu, C. Simpson, M. Gilbert, *Polym. Prepr.* **2009**, *50*, 177–178.

[20] A. Asandei, H.-S. Yu, *Polym. Prepr.* **2009**, *50*, 450–451.

[21] A. D. Asandei, G. Saha, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8999–9009.

[22] J. P. A. Heuts, N. M. B. Smeets, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2407–2423.

[23] J. Demarteau, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6906–6955.

[24] E. Le Grognec, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513–9524.

[25] F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 269–276.

[26] L. E. N. Allan, M. P. Shaver, A. J. P. White, V. C. Gibson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8963–8970.

[27] B. R. M. Lake, M. P. Shaver, in *ACS Symp. Ser.* (Eds.: K. Matyjaszewski, B.S. Sumerlin, N.V. Tsarevsky, J. Chiefari), American Chemical Society, Washington, DC, **2015**, pp. 311–326.

[28] J. P. A. Heuts, D. J. Forster, T. P. Davis, *Macromolecules* **1999**, *32*, 3907–3912.

[29] T. Y. J. Chiu, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 752–761.

[30] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann (Elsevier), Amsterdam, **2017**.

[31] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *2006*, 890–891.

[32] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953–1957.

4. Modélisation par DFT de la rupture homolytique des liaisons Ti-alkyle

4. Modélisation par DFT de la rupture homolytique des liaisons Ti-alkyle 137

4.1. Introduction 138

4.1.1. OMRP et enthalpie de dissociation homolytique 138

4.1.2. DFT pour l'étude de la Ti-OMRP 139

4.2. Modélisation de systèmes connus : les complexes $Cp_2Ti(Cl)R$ 141

4.2.1. Optimisation géométrique 141

4.2.2. Calcul des BDE 142

4.3. Utilisation de la DFT pour prévoir les propriétés de nouveaux complexes 145

4.3.1. Choix des structures à modéliser 145

4.3.2. Optimisation géométrique 147

4.3.3. Calcul des BDE 148

4.4. Conclusion 152

Méthodes de calcul 153

Références 154

4.1. Introduction

4.1.1. OMRP et enthalpie de dissociation homolytique

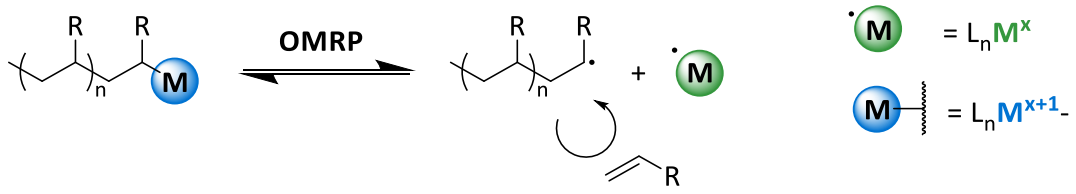


Figure 4.1 : Réaction d'équilibre entre l'espèce dormante et l'espèce active qui permet l'OMRP.

Le contrôle OMRP-RT de la polymérisation (*cf* section 1.3.2.1) dépend de l'équilibre entre l'espèce dormante, un complexe métal-alkyle, et la forme « décomposée » de ce complexe, c'est-à-dire d'une part le complexe réduit d'un électron, l'agent de contrôle, et d'autre part le radical alkyle correspondant, l'espèce active (Figure 4.1).[1–3] D'un point de vue thermodynamique, cette réaction d'homolyse peut être représentée simplement par l'évolution de l'enthalpie en fonction des coordonnées de réaction (Figure 4.2).[4]

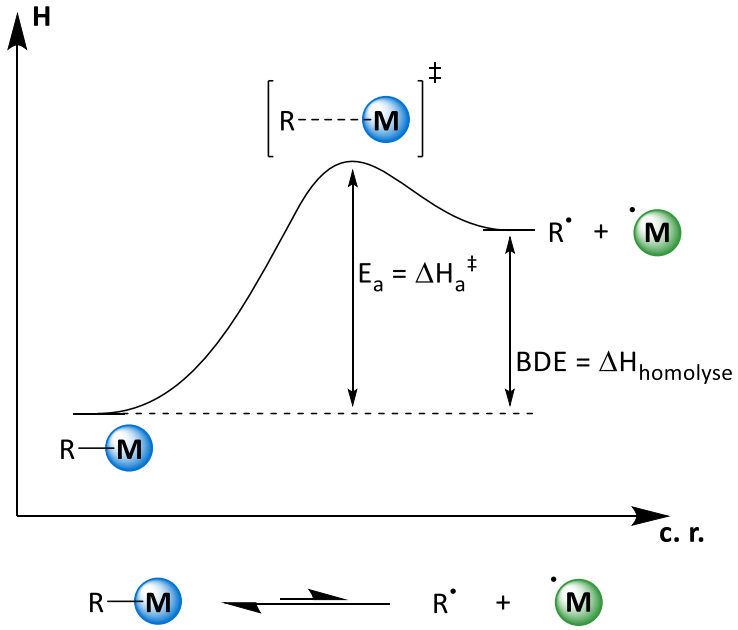


Figure 4.2 : Profil énergétique de la réaction d'homolyse.

En l'absence de réorganisation géométrique ou de dissociation de ligands, les produits de réaction ont une structure proche de l'état de transition, et l'homolyse a un état de transition tardif (postulat de Hammond). La réaction de recapture du radical (désactivation) a donc une barrière très faible (1-2 kcal/mol), n'étant limitée que par la diffusion.[5] L'enthalpie de rupture de liaison (BDE) calculée est alors une bonne

estimation de l'enthalpie d'activation ($E_a = \Delta H_a^{\ddagger}$), qui peut être déterminée expérimentalement par une étude cinétique (*cf* section 2.3.3).

Par ailleurs, la BDE peut être déterminée aisément par des méthodes théoriques : elle représente la différence entre l'enthalpie du complexe organométallique (L_nM^{x+1}-R) et celles des produits de la réaction d'homolyse. En termes de modélisation, le calcul de la BDE implique donc simplement d'optimiser la structure de deux complexes (L_nM^{x+1}-R et L_nM^x) et d'un radical ($R^{\bullet}$) dans leur état fondamental, puis de déterminer l'enthalpie de chaque espèce. La BDE est alors donnée par l'équation :

$$BDE_{M-R} = \Delta H_{homolyse} = H_{L_nM^x} + H_R - H_{L_nM^{x+1}-R} \qquad (4.1)$$

La localisation d'états de transition et leur optimisation ne sont pas nécessaires, ce qui simplifie considérablement la modélisation théorique par rapport à la détermination d'un chemin réactionnel complet.

Ainsi, la BDE de complexes organométalliques représentant les espèces dormantes de l'OMRP peut être utilisée pour expliquer ou prévoir la réactivité de ces complexes : leur capacité relative à contrôler l'OMRP doit dépendre de la BDE métal-polymère. Des méthodes DFT ont notamment été utilisées pour expliquer la réactivité d'espèces cobalt-alkyles,[6] et plus généralement, les réactions impliquant une homolyse métal-carbone sont fréquemment étudiées avec l'appui de la DFT.[4]

4.1.2. DFT pour l'étude de la Ti-OMRP

4.1.2.1. Objectifs de l'étude DFT

Dans le cadre de notre travail, nous cherchons donc à utiliser la DFT pour expliquer la réactivité observée dans le Chapitre 3, puis pour trouver de nouveaux complexes de titane qui pourraient être appropriés pour un contrôle OMRP. Notamment, des complexes de titane sont connus pour leur utilisation en CIP vivante des oléfines (*cf* section 1.2.3). Si certains de ces complexes présentent des propriétés favorables à l'OMRP, cela nous rapprochera de la possibilité de copolymérisations oléfine-VPM par une combinaison de méthodes de polymérisation.

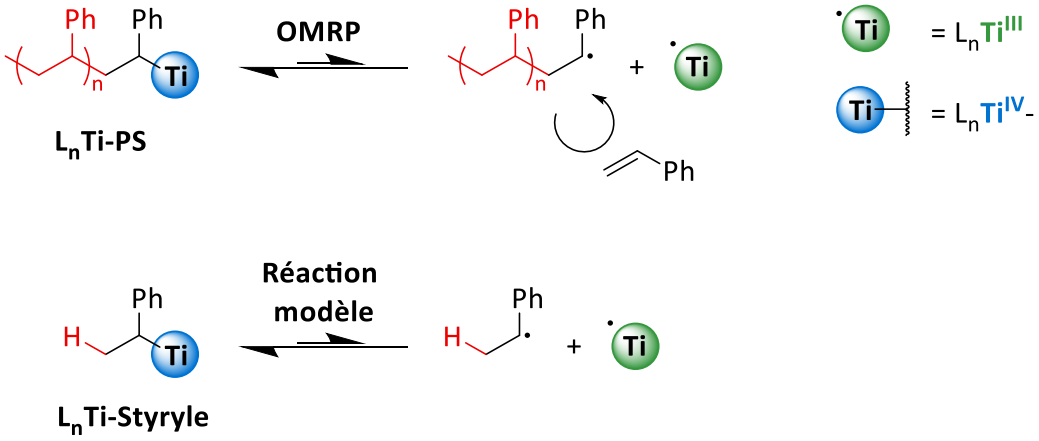


Figure 4.3 : Principe de la modélisation de la BDE pour un complexe titane(IV)-polystyrène.

Dans un premier temps, nous chercherons donc à modéliser des systèmes connus : les complexes **$Cp_2Ti(Cl)R$** (**1a-R**) où R est un substituant qui peut représenter la dernière unité d'une chaîne de polymère (par exemple, le groupe « styryle », -$CH(CH_3)Ph$, pour modéliser le polystyrène, *cf* Figure 4.3) ou tout autre groupement pour lequel nous souhaiterions évaluer l'enthalpie nécessaire à la production d'un radical (par exemple, le groupe benzyle -CH_2Ph pour le complexe étudié dans le Chapitre 2).

Dans un second temps, nous utiliserons la DFT pour prévoir les propriétés d'autres complexes, notamment ceux utilisés pour la CIP vivante, ainsi que des complexes avec des structures analogues, pour estimer leur utilité pour l'OMRP de différents monomères, et l'impact de la structure et de la présence de différents substituants sur la BDE.

4.1.2.2. Choix de la méthode de modélisation

La DFT est une méthode de mécanique quantique permettant d'étudier la structure électronique des molécules. Les propriétés des molécules peuvent être déterminées en utilisant des fonctionnelles qui dépendent de la densité électronique (Density Functional Theory). Les fonctionnelles permettant de calculer les énergies d'échange et de corrélation électroniques n'étant pas connues dans une forme mathématique exacte, des approximations doivent être utilisées.[7] Les fonctionnelles sont alors exprimées en termes de la densité électronique, de ses dérivées, et de paramètres optimisés sur des bases de données de résultats empiriques. Les fonctionnelles « hybrides » incluent également une partie calculée de manière exacte (par la méthode Hartree-Fock) dans l'énergie d'échange. Des centaines de fonctionnelles existent à ce jour et, selon la manière dont elles ont été optimisées, elles peuvent être appropriées ou non pour certaines applications.[8]

Dans ce travail, nous cherchons à modéliser les propriétés thermodynamiques (BDE, c'est-à-dire enthalpies) de différentes molécules, y compris des complexes organo-métalliques et des radicaux.

Pour de telles applications, les fonctionnelles M06, M06-L et M06-2X ont obtenu, d'après la littérature récente, des performances satisfaisantes.[8,9] La fonctionnelle M06-2X, en particulier, a été décrite comme l'une des plus efficaces pour les calculs thermodynamiques. Bien qu'elle ne soit généralement pas recommandée pour les systèmes organométalliques, M06 étant préférée pour ces molécules, les analyses de performances du groupe de Ehm ont en fait montré que les résultats étaient plus proches des données empiriques spécifiquement dans le cas des métaux d^0 et d^1 tels que Ti^{IV} et Ti^{III}.[10] Nous avons donc choisi d'utiliser M06-2X pour nos propres calculs.

Il est important de préciser que la littérature concernant spécifiquement la détermination de BDE Ti–C dans des complexes neutres de Ti^{IV} est extrêmement limitée. Les données existantes reposent principalement sur des méthodes de calorimétrie utilisées dans les années 1970 à 1990, dont la précision reste discutée.[10–15] Les études basées sur la cinétique de décomposition ou d'échange de groupes semblent bien plus précises, mais peu existent pour les complexes de titane.[16–19] Les valeurs de BDE mesurées sont parfois différentes pour un même complexe, et l'impact de la nature du radical et des ligands semble peu exploré. La comparaison des valeurs calculées à des

valeurs expérimentales étant essentielle pour le choix des méthodes DFT, les résultats obtenus doivent donc être évalués de manière critique. Néanmoins, les calculs nous permettront au moins d'évaluer les tendances obtenues en faisant varier le radical ou la sphère de coordination du complexe.

4.2. Modélisation de systèmes connus : les complexes $Cp_2Ti(Cl)R$

4.2.1. Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique de tous les complexes et radicaux a été réalisée à l'aide de la méthode M06-2X[9] avec une base relativement peu étendue (6-31+G(d,p))[20–30] pour limiter le temps de calcul. Pour confirmer la précision de cette méthode, la structure optimisée peut être comparée à la structure exacte, déterminée par diffraction des rayons-X (DRX), de complexes connus. Les complexes **Cp_2TiCl_2**[31] (**1a-Cl**), **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** (**1a-CH_2Ph,** *cf* Chapitre 2) et **$Cp_2Ti(Cl)$TEMPO**[18] (**1a-TEMPO**) ont été sélectionnés.

Les structures optimisées par DFT correspondent précisément aux structures déterminées par DRX dans la phase cristalline, comme indiqué dans le Tableau 4.1. L'erreur relative sur les mesures caractéristiques choisies est généralement faible.

Tableau 4.1 : Comparaison de mesures caractéristiques des structures expérimentales et calculées pour les complexes dérivés de titanocène. [a] *cf* Chapitre 2

Complexe	Mesure	Valeur DRX	Valeur DFT	Erreur relative
1a-Cl[31]	Distance Ti-Cp (Å)	2,059	2,044	0,7%
	Distance Ti-Cl (Å)	2,364	2,340	1,0%
	Angle Cp-Ti-Cp (°)	131,0	131,3	0,2%
	Angle Cl-Ti-Cl (°)	94,9	96,2	1,4%
1a-CH_2Ph[a]	Distance Ti-Cp (Å)	2,071	2,082	0,5%
	Distance Ti-Cl (Å)	2,358	2,342	0,7%
	Distance Ti-C (Å)	2,251	2,188	2,8%
	Angle Cp-Ti-Cp (°)	132,5	131,3	0,9%
	Angle Cl-Ti-C (°)	94,3	93,7	0,6%
	Angle Ti-C-Ph (°)	119,1	120,0	0,7%
	Torsion Cl-Ti-C-Ph (°)	65,5	67,1	2,4%
1a-TEMPO[18]	Distance Ti-Cp (Å)	2,023	2,095	3,5%
	Distance Ti-Cl (Å)	2,535	2,395	5,5%
	Distance Ti-O (Å)	1,824	1,836	0,7%
	Angle Cp-Ti-Cp (°)	127,0	129,8	2,2%
	Angle Cl-Ti-O (°)	98,1	97,4	0,7%
	Angle Ti-O-N (°)	145,6	143,3	1,6%
	Torsion Cl-Ti-O-N (°)	102,9	104,3	1,4%

Un point à noter est que dans les complexes **Cp_2TiCl_2** et **$Cp_2Ti(Cl)TEMPO$**, les cycles Cp sont en conformation décalée (c'est-à-dire que lorsque la molécule est vue selon l'axe Cp-Ti-Cp, les sommets d'un des pentagones recouvrent les côtés de l'autre, *cf* Figure 4.4-A), que ce soit dans leur structure déterminée expérimentalement ou dans leur structure calculée. Il en va de même pour la structure calculée pour **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, mais pas pour la structure déterminée par DRX. En effet, dans cette structure, les cycles Cp sont en conformation éclipsée (les sommets et bords des deux pentagones se recouvrent, *cf* Figure 4.4-B). Il est impossible de déterminer la raison de cette différence de conformation sur la seule base de nos mesures et calculs. Cependant, les calculs étant réalisés en phase gaz (molécule isolée), ils ne permettent pas de tenir compte des contraintes effectives dans la phase cristalline. Quoi qu'il en soit, les métallocènes sont généralement connus pour leur faible barrière énergétique de rotation des ligands Cp, et un dérivé de titanocène a été décrit pour lequel les deux conformations (décalée et quasi-éclipsée) coexistent dans la phase cristalline.[32] La conformation ne semble pas avoir d'impact sur les distances interatomiques,[31] et la différence de conformations observée ne devrait donc pas avoir d'importance pour le calcul des BDE.

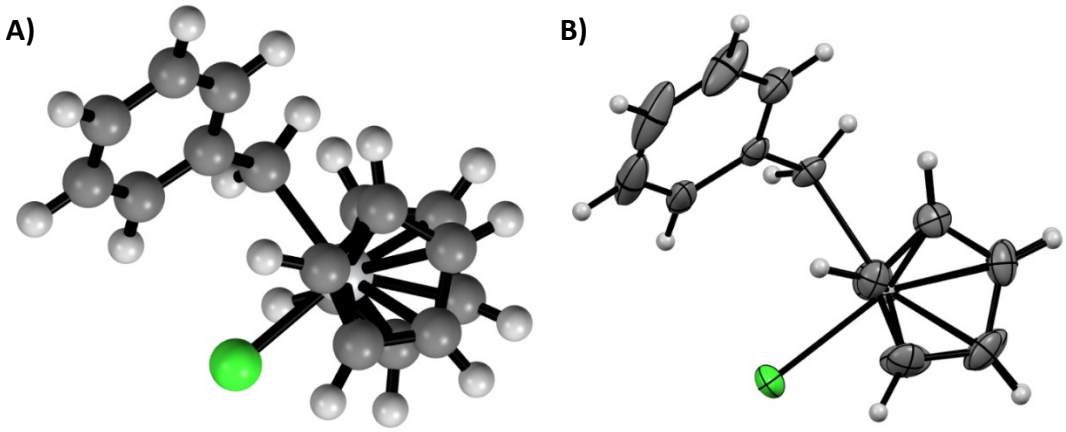


Figure 4.4 : Différentes conformation de la structure de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$.** A) Conformation décalée observée pour la structure calculée. B) Conformation éclipsée observée expérimentalement dans le cristal.

4.2.2. Calcul des BDE

Le calcul final des énergies, également réalisé avec la fonctionnelle M06-2X,[9] utilise une base bien plus étendue (6-311++G(3df,3pd))[26–28,33–39] pour obtenir l'énergie la plus précise possible. Une correction thermodynamique (calculée en même temps que l'optimisation géométrique, sur la base des fréquences de vibration de la molécule) est ensuite appliquée pour obtenir l'enthalpie de chaque espèce. La BDE est ensuite calculée selon l'équation 4.1.

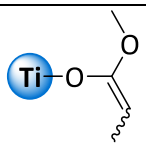
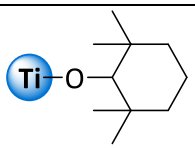
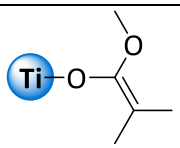
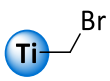
Les complexes modélisés incluent :

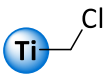
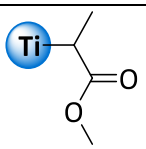
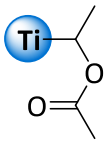
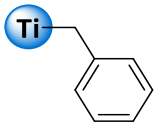
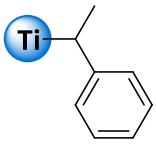
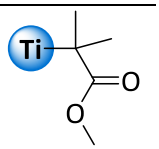
- Des complexes ne pouvant pas être homolysés dans des conditions de polymérisation OMRP, tels que **1a-Cl** et **1a-OMe**. Ceux-ci permettent d'établir le niveau d'énergie auquel l'homolyse thermique est clairement impossible.

- Des complexes comportant des liaisons faibles, dont la BDE peut être connue, tels que **1a-CH_2Ph** (*cf* Chapitre 2) et **1a-TEMPO**.[18]
- Des complexes représentant l'espèce dormante pour la polymérisations de différents monomères, tels que **1a-MMA** ou **1a-Styryle**.

Les BDE calculées pour les différents complexes sont résumées dans le Tableau 4.2. Comme attendu, les BDE pour des complexes « non-homolysables » sont élevées, de l'ordre de 60 kcal/mol, et relativement proches de la BDE mesurée pour l'homolyse du premier atome de chlore dans le système **$TiCl_4$** (82,5 kcal/mol).[10,40]

Tableau 4.2 : BDE calculées pour les complexes de type **1a-R**.

	Ti-Cl		**Ti-O**			**Ti-C**
Complexe						
	1a-Cl	1a-OMe	1a-MeA (Ti–O)	1a-TEMPO	1a-MMA (Ti–O)	1a-CH_2Br
BDE (kcal/mol)	62,1	55,2	23,5	19,4	19,1	27,8

Ti-C						
						
1a-CH_2Cl	1a-Me	1a-MeA (Ti–C)	1a-VAc	1a-CH_2Ph	1a-Styryle	1a-MMA (Ti–C)
26,8	25,6	19,7	19,1	15,9	9,9	8,6

Pour les complexes modèles dont la BDE a été déterminée expérimentalement, la comparaison entre les données expérimentales et les valeurs théoriques permet d'évaluer la cohérence des valeurs calculées. Dans le cadre de ce projet, nous avons estimé une énergie d'activation E_a moyenne d'environ 15 kcal/mol pour la coupure homolytique du complexe **1a-CH_2Ph** (*cf* section 2.3.3). Nous estimons donc une BDE de 13 kcal/mol, proche de la valeur calculée de 15,9 kcal/mol. Cependant, avec une valeur expérimentale de 25 (±1) kcal/mol[18] pour la BDE de **1a-TEMPO**, la valeur de calculée pour cette liaison Ti–O semble sous-estimée.

Pour les complexes représentant des espèces dormantes de polymérisation, les tendances générales sont conformes à la stabilisation des radicaux libres correspondant aux bouts de chaînes. Notamment, les complexes modèles issus de la polymérisation de monomères plus activés tels que **1a-Styryle** et **1a-MMA** ont les BDE les plus basses (respectivement 9,9 et 8,6 kcal/mol), car ils libèrent des radicaux stabilisés, d'énergie faible. Au contraire, un complexe issu d'un monomère moins activé tel que **1a-VAc**

(libérant un radical non stabilisé) présente une BDE élevée (19,1 kcal/mol), plus proche de la BDE pour un radical méthyle (25,6 kcal/mol). La BDE élevée pour **1a-VAc** confirme la formation d'une espèce dormante difficilement activable, et est cohérente avec l'impossibilité de polymériser le VAc, observée dans la section 3.3.3.

La BDE élevée calculée pour le dérivé d'acrylate **1a-MeA** est un élément surprenant. Celle-ci est supérieure à la BDE calculée pour **1a-VAc**, contrairement à ce qui serait attendu compte tenu de la stabilisation relative des radicaux issus ces deux monomères (l'acrylate bénéficiant de la délocalisation de son radical). La différence entre la BDE calculée pour le VAc et celle de l'acrylate, pour des liaisons monomère-Cl ou monomère-H, est respectivement d'environ 9 kcal/mol ou 4 kcal/mol. Pour la liaison monomère-Ti, par contre, la différence est de -0,6 kcal/mol. La raison de cette stabilisation calculée pour **1a-MeA** n'est pas évidente, en particulier car la géométrie optimisée pour cette structure ne permet pas de stabilisation supplémentaire par une interaction Ti–O intramoléculaire (les distances Ti–O sont de 3,796 et 3,814 Å), comme cela a pu être rapporté dans le cas de la Co-OMRP des N-vinylamides.[41]

Les BDE calculées pour des complexes portant les groupements halogénométhyles -CH_2X (X = Cl, Br, BDE = 26,8 et 27,8 kcal/mol, respectivement) sont proches de la valeur obtenue pour **1a-Me** (25,6 kcal/mol). Ces valeurs assez élevées indiquent la possibilité de former un complexe titane-alkyle stable avec ces groupements, et cela peut être extrapolé au radical $ICH_2^{\bullet}$ utilisé dans le Chapitre 3 (le calcul n'est pas possible pour ce radical, car la base utilisée n'inclue pas l'atome I). Cela pourrait conduire à des efficacités inférieures à 100 % pour l'amorçage avec CH_2I_2, si le radical généré peut être irréversiblement piégé par l'agent de contrôle. Cependant, ces résultats nous permettent envisager d'isoler des complexes **1a-CH_2X** pour les étudier expérimentalement.

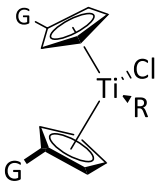
Enfin, pour des espèces dormantes à liaisons Ti-O, notamment pour les monomères acrylate et méthacrylate (**1a-MeA** et **1a-MMA** avec liaisons Ti-O, Tableau 4.2) dont les radicaux présentent un électron délocalisé entre C et O, les calculs montrent qu'une liaison Ti–O est en fait plus stable qu'une liaison Ti–C, la BDE dans la structure Ti–O étant supérieure de 3,8 kcal/mol et 10,6 kcal/mol, respectivement, pour les complexes **1a-MeA** et **1a-MMA**. Cette observation n'est pas surprenante, car le titane est connu pour son caractère oxophile. Elle contraste avec le comportement observé pour le cobalt, pour lequel des liaisons Co–C sont clairement favorisées.[6,42]

Ces liaisons Ti–O sont relativement fortes (environ 20 kcal/mol), ce qui devrait ralentir, voire empêcher, la polymérisation avec ces monomères. Cependant, les expériences détaillées au Chapitre 3 indiquent qu'une forme de polymérisation a bien lieu. Le rôle de potentielles liaisons Ti–O dans le mécanisme proposé pour ces polymérisations n'est pas encore clair, car elles semblent bien trop fortes (comparées à la liaison titane-styryle ou titane-benzyle). Cependant, le fait que la polymérisation du MMA et du nBA donne des résultats similaires semble plus cohérent avec la présence de liaisons Ti–O (dont la BDE est proche pour les deux monomères) que celle de liaisons Ti–C (dont la BDE est bien plus faible pour le MMA que pour le nBA).

4.3. Utilisation de la DFT pour prévoir les propriétés de nouveaux complexes

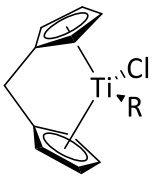
4.3.1. Choix des structures à modéliser

A) (Semi-)métallocènes :



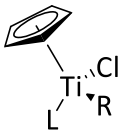
1a-R : G = H
1b-R : G = CF_3
1c-R : G = NMe_2

$Cp^G_2Ti(Cl)R$

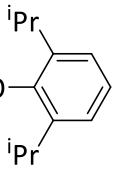


$(CH_2Cp_2)Ti(Cl)R$

2-R



3a-R : L = Cl

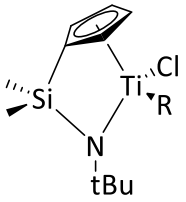


3b-R : L = O

3c-R : L = acac

3d-R : L = N^tBu_2

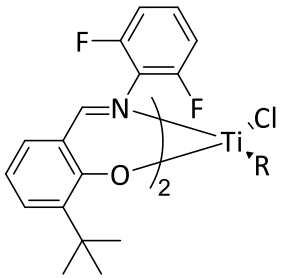
CpLTi(Cl)R

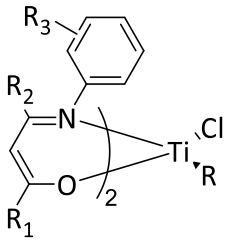


$[CpSiMe_2N^tBu]Ti(Cl)R$

4-R

B) Non-métallocènes :



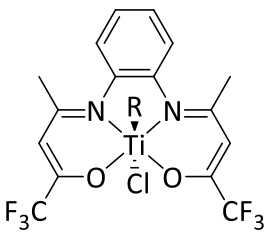


6a-R : $R_1 = CF_3$, $R_2 = CH_3$, R_3 = o-F_2
6b-R : $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$, R_3 = o-F_2
6c-R : $R_1 = CF_3$, $R_2 = CF_3$, R_3 = o-F_2
6d-R : $R_1 = CF_3$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = F_5$
6e-R : $R_1 = OCH_3$, $R_2 = CH_3$, R_3 = o-F_2

$(FI^{tBu,o\text{-}F_2})_2Ti(Cl)R$

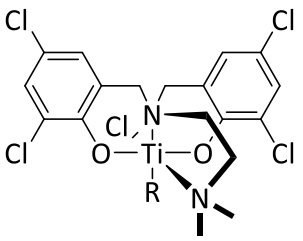
5-R

$(EI^{R_1,R_2,R_3})_2Ti(Cl)R$



$[o\text{-}(EI^{CF_3,CH_3})_2\text{-}C_6H_4]Ti(Cl)R$

7-R



$(ABP^{Cl,NMe_2})Ti(Cl)R$

8-R

Figure 4.5 : Structures des complexes étudiés par modélisation DFT. A) Complexes métallocènes et semi-métallocènes. B) Complexes non-métallocènes.

Dans cette partie, nous nous appuierons sur la méthode que nous venons d'établir pour déterminer la BDE pour différents complexes **$L_nTi(Cl)R$**, en variant les ligands L et le radical R (Figure 4.5). Ces complexes ont été sélectionnés dans la littérature, notamment dans les publications concernant la CIP (*cf* Chapitre 1).

Pour permettre une comparaison avec le titanocène, d'autres complexes (semi-)métallocènes ont été choisis (Figure 4.5-A) :

- Des métallocènes substitués par des groupes électrodonneurs ou électroattracteurs, **$Cp^G{}_2Ti(Cl)R$** (**1b-R** et **1c-R**), nous permettront d'étudier l'influence de la densité électronique sur la BDE.
- Un *ansa*-métallocène **$(CH_2Cp_2)Ti(Cl)R$** (**2-R**) nous permettra d'étudier l'influence du pont.
- Des semi-métallocènes sans pont (**3-R**) tels que **$CpTi(Cl)_2R$** (**3a-R**), qui a été testé en OMRP par Asandei,[43] et **$Cp(Ar^{o\text{-}iPr_2}O)Ti(Cl)R$** (**3b-R**), qui est utilisé en CIP,[44,45] nous permettront d'étudier l'influence de la substitution d'un Cp par un autre ligand anionique.
- Un CGC, **$[CpSiMe_2N^tBu]Ti(Cl)R$** (**4-R**),[46] qui est utilisé en CIP, nous permettra d'étudier l'influence simultanée d'un pont et d'une substitution de Cp.

Des complexes post-métallocènes, avec une sphère de coordination N_2O_2, ont également été étudiés (Figure 4.5-B) :

- Les complexes phénoxy-imine de Fujita[47,48] **$(FI^{tBu,o\text{-}F_2})_2Ti(Cl)R$** (**5-R**), et énolato-imine de Mecking[49] **$(EI^{CF_3,CH_3,o\text{-}F_2})_2Ti(Cl)R$** (**6a-R**), connus pour permettre la CIP vivante (*cf* section 1.2.3), sont particulièrement importants pour notre travail. En effet, ces complexes sont des catalyseurs idéaux pour former un bloc de polyoléfine vivant, dont le bout de chaîne est un complexe titane(IV)-alkyle. Si les propriétés d'homolyse le permettent, nous pourrions donc amorcer une OMRP à partir de ces complexes. Des analogues du complexe de Mecking dans lesquels les substituants sont plus ou moins électroattracteurs (**6-R**) ont également été étudiés.
- Le complexe à ligand tétradenté **$[o\text{-}(EI^{CF_3,CH_3})_2\text{-}C_6H_4]Ti(Cl)R$** (**7-R**) représente un analogue proche du complexe de Mecking en termes de composition, mais sa géométrie est différente. Il nous permettra donc d'étudier l'effet de cette géométrie.
- Le complexe à ligand amino-bis-phénoxy **$(ABP^{Cl,NMe_2})Ti(Cl)R$** (**8-R**) possède également une sphère de coordination tétradenté N_2O_2, mais avec une géométrie et des substituants différents. Ce complexe a été utilisé pour la polymérisation de monomères polaires, mais le mécanisme décrit pour cette polymérisation n'est pas une OMRP.[50]

Ainsi, ces complexes représentent une large gamme de structures, de compositions, et d'applications.

4.3.2. Optimisation géométrique

Comme dans la section 4.2.1, les résultats de l'optimisation géométrique de certains complexes ont pu être comparés avec les structures déterminées expérimentalement pour évaluer la précision de l'optimisation géométrique. Les structures optimisées par DFT sont proches des structures déterminées par DRX dans la phase cristalline, comme indiqué dans le Tableau 4.3. L'erreur relative sur les mesures caractéristiques choisies est généralement faible, à l'exception de certains angles, mais elle est souvent plus élevée que pour les complexes **1a-R**.

Tableau 4.3 : Comparaison de mesures caractéristiques des structures expérimentales et calculées pour les complexes non-métallocènes. [a] *cf* Chapitre 5. [b] Angle entre les plans moyens contenant les deux cycles (Ti-O-C=C-C=N).

Complexe	Mesure	Valeur DRX	Valeur DFT	Erreur relative
5-Cl[51]	Distance Ti-Cl (Å)	2,281	2,268	0,5%
	Distance Ti-O (Å)	1,860	1,860	0,0%
	Distance Ti-N (Å)	2,218	2,262	2,0%
	Angle Cl-Ti-Cl (°)	96,1	98,1	2,1%
	Angle O-Ti-O (°)	167,0	159,8	4,3%
	Angle N-Ti-N (°)	88,2	92,1	4,4%
	Angle L-L[b] (°)	85,9	75,8	11,7%
6a-Cl[49]	Distance Ti-Cl (Å)	2,274	2,233	1,8%
	Distance Ti-O (Å)	1,885	1,904	1,0%
	Distance Ti-N (Å)	2,215	2,256	1,9%
	Angle Cl-Ti-Cl (°)	94,2	100,4	6,7%
	Angle O-Ti-O (°)	164,4	162,9	0,9%
	Angle N-Ti-N (°)	92,0	85,6	6,9%
	Angle L-L[b] (°)	81,1	83,3	2,7%
7-Cl[a]	Distance Ti-Cl (Å)	2,311	2,262	2,1%
	Distance Ti-O (Å)	1,892	1,924	1,7%
	Distance Ti-N (Å)	2,155	2,174	0,9%
	Angle Cl-Ti-Cl (°)	86,9	93,0	6,9%
	Angle O-Ti-O (°)	88,1	85,1	3,4%
	Angle N-Ti-N (°)	72,2	71,5	1,0%
	Angle L-L[b] (°)	77,5	83,3	7,5%

Le cas du complexe **7-Cl**, basé sur un ligand tétradenté à pont aryle, est remarquable. Pour ce complexe, trois structures possibles, proches en énergie, ont été identifiées lors des optimisations (Figure 4.6). Deux structures présentent une configuration *cis*-N, *cis*-O, *trans*-Cl, et la troisième une configuration *cis*-N, *cis*-O, *cis*-Cl. Les deux premières structures se distinguent par la conformation relative des groupes énolato-imine, qui peuvent être du même côté du plan NNOO (conformation « selle », symétrie C_S) ou de deux côtés opposés (conformation « parallèle », symétrie C_2). Bien que la structure *cis*-N, *cis*-O, *trans*-Cl soit plus stable d'après le calcul d'énergie fondamentale, la structure *cis*-N, *cis*-O, *cis*-Cl est en fait observée par DRX dans la phase cristalline. Le calcul DFT de l'énergie étant réalisé en phase gaz (molécule isolée), cette différence de structure peut s'expliquer

par des interactions intermoléculaires présentes seulement dans la phase cristalline, et que nous ne pouvons donc pas prendre en compte. La structure de ce complexe sera étudiée en détail dans le Chapitre 5. Pour les calculs DFT, seule la structure de plus basse énergie a été considérée.

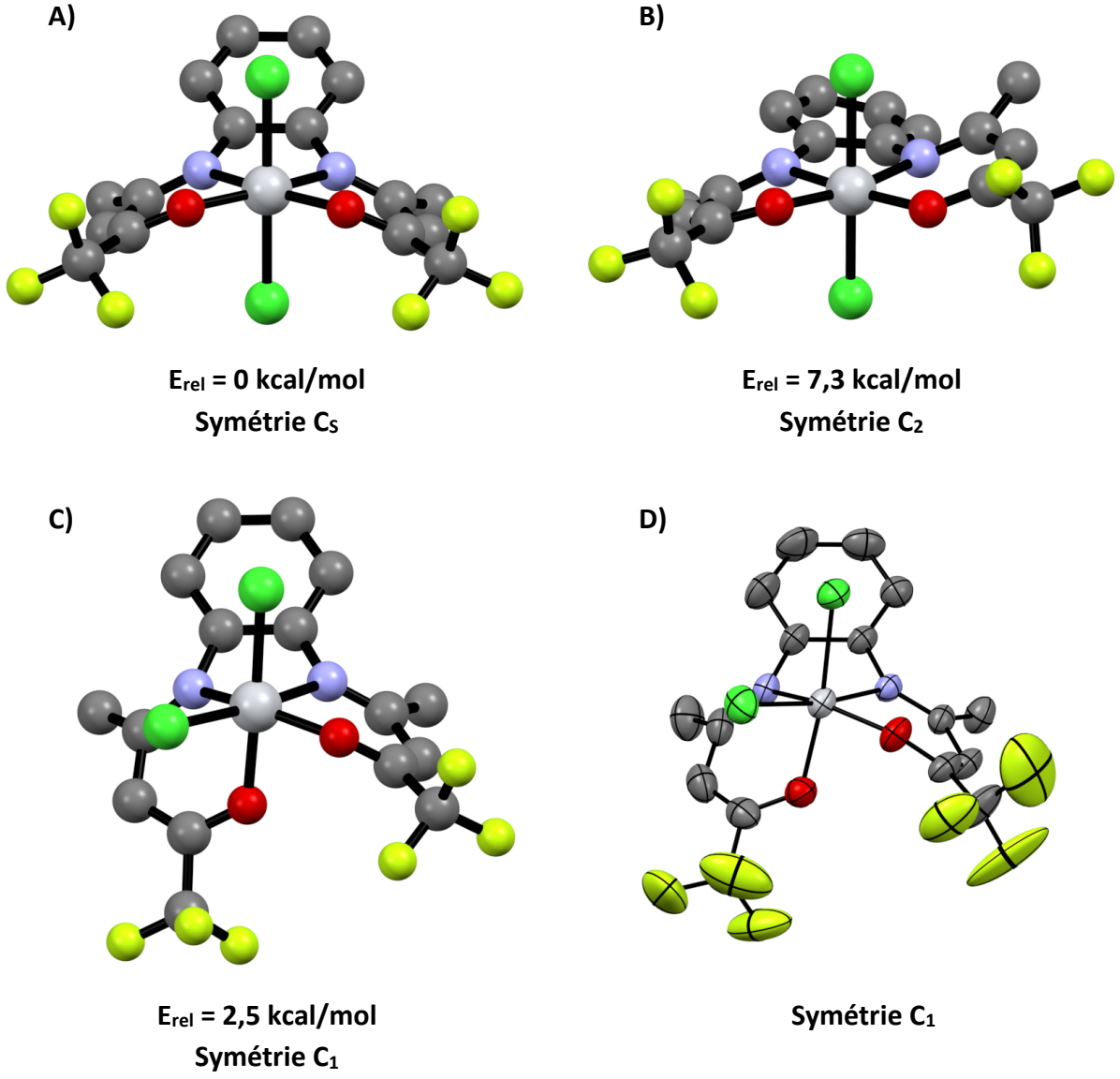


Figure 4.6 : Comparaison des structures optimisées par DFT (l'énergie relative à la structure la plus stable est indiquée) avec la structure déterminée par DRX. Les H sont omis pour faciliter la lecture. A) Structure calculée *cis*-N, *cis*-O, *trans*-Cl en conformation « selle ». B) Structure calculée *cis*-N, *cis*-O, *trans*-Cl en conformation « parallèle ». C) Structure calculée *cis*-N, *cis*-O, *cis*-Cl. D) Structure dans la phase cristalline. Les sites F d'occupation < 0,5 ont été omis.

4.3.3. Calcul des BDE

4.3.3.1. Dérivés (semi-)métallocènes

Les BDE calculées pour différents complexes (semi-)métallocènes sont résumées dans le Tableau 4.4.

Une première tendance générale visible dans ce tableau est une augmentation importante de la BDE, pour tous les substituants, lorsqu'un ligand Cp est remplacé par un autre ligand anionique. En effet, les ligands Cl, phénoxy et le fragment amido du ligand CGC ont une configuration orbitalaire très différente de Cp, qui stabilise beaucoup moins le complexe de titane(III). Cette tendance nous indique que l'OMRP de monomères comme le styrène sera bien plus difficile avec les semi-métallocènes. En effet, l'équilibre OMRP semble idéal à 90 °C pour le styrène avec l'agent de contrôle Cp_2TiCl. Si un complexe tel que $CpTiCl_2$ forme des liaisons plus fortes avec le bout de chaîne, la polymérisation nécessitera donc une température plus importante. Cependant, les travaux d'Asandei et nos propres tests (*cf* Chapitre 3) montrent que l'OMRP avec $CpTiCl_2$ est possible, ce qui suggère que l'OMRP pourrait fonctionner avec une gamme de BDE relativement large.

Tableau 4.4 : BDE (en kcal/mol) calculées pour les complexes (semi-)métallocènes.

		Ti-Cl		**Ti-O**	
Substituant	—>	Cl	OMe	MeA (Ti-O)	MMA (Ti-O)
Complexe	**1a**	62,1	55,2	23,5	19,1
	2	67,0	58,7	25,4	-
	3a	72,3	70,8	36,5	-
	3b	79,3	74,1	40,1	38,0
	4	83,0	77,6	43,7	-

Ti-C					
Me	VAc	MeA (Ti-C)	CH_2Ph	Styryle	MMA (Ti-C)
25,6	19,1	19,7	15,9	9,9	8,6
28,2	21,3	23,4	19,2	12,9	-
36,3	34,3	29,1	27,9	23,7	-
40,0	34,6	33,2	32,0	28,2	27,6
40,9	37,4	32,9	33,1	25,3	-

Certaines tendances sont communes à tous les complexes modélisés : comme pour les complexes de type **1a-R**, les complexes étudiés présentent des valeurs de BDE élevées pour les liaisons Ti–Cl et Ti–OMe. L'homolyse est donc impossible pour ces complexes.

Les liaisons Ti–O avec les monomères MMA et MeA sont systématiquement plus fortes que les liaisons Ti–C avec ces mêmes monomères, ce qui reste cohérent avec le caractère oxophile du titane. La différence entre les BDE pour les liaisons Ti–O et Ti–C pour le MeA est relativement proche pour tous les complexes : 2-10 kcal/mol, avec des valeurs supérieures pour les semi-métallocènes.

Une différence notable entre les métallocènes et semi-métallocènes est la meilleure stabilisation de l'espèce dormante VAc par ces derniers. En effet, ce substituant adopte une conformation « chélate », formant un cycle à 5 membres avec le titane. Cet effet de chélation avec le monomère VAc a déjà été observé avec les complexes de cobalt, et affecte

directement l'OMRP avec le complexe **Co(acac)$_2$**.[42] Cet effet est impossible dans les complexes métallocènes **1a-R** et **2-R** car la sphère de coordination du titane est bien plus occupée en présence du second ligand Cp.

L'effet du pont dans le métallocène **2** semble relativement faible : l'ouverture de l'angle accessible entre les ligands Cp stabilise les complexes de titane(IV) en diminuant les interactions stériques avec le substituant.

Pour étudier rapidement l'influence des propriétés des ligands sur la BDE, une série plus étendue de complexes a été étudiée seulement avec le substituant Styryle (Tableau 4.5).

Tableau 4.5 : BDE calculées pour une série de complexes titane(IV)-Styryle.

	Métallocènes			
Complexe	1a-Styryle	1b-Styryle	1c-Styryle	2-Styryle
BDE (kcal/mol)	9,9	8,0	12,5	12,9

Semi-métallocènes				
3a-Styryle	3b-Styryle	3c-Styryle	3d-Styryle	4-Styryle
23,7	28,2	15,1	28,1	25,3

La comparaison des complexes **1a-c** nous permet d'observer l'influence de groupes électroattracteurs (-CF_3) ou électrodonneurs (-NMe_2) sur les ligands Cp. Le complexe de titane(IV) est déstabilisé en présence du ligand plus électroattracteur, conduisant à une BDE plus faible. A l'inverse, le ligand électrodonneur stabilise le complexe organométallique.

La comparaison du complexe CGC **4** au complexe similaire mais sans pont **3d** révèle que pour les semi-métallocènes, la présence du pont ne semble pas stabiliser le complexe, contrairement aux métallocènes.

Enfin, le complexe **3c** est remarquable car il présente une BDE intermédiaire entre les métallocènes et les semi-métallocènes possédant des ligands monodentés. Le ligand bidenté acac semble avoir un comportement intermédiaire entre Cp et un ligand monodenté.

4.3.3.2. Complexes non-métallocènes

Les BDEs calculées pour des complexes non-métallocènes, possédant des sphères de coordination N_2O_2, sont résumées dans le Tableau 4.6.

Des tendances similaires à celles des complexes précédents sont observées : l'ordre des BDE suit généralement l'ordre attendu compte tenu de la stabilité des radicaux correspondants, et les liaisons Ti–O sont favorisées par rapport aux liaisons Ti–C.

La structure du ligand a un impact important sur la stabilisation : le complexe **8**, présentant deux fragments phénoxy et deux fragments amido, donne lieu à des BDE bien

plus élevées pour chaque substituant. Les autres complexes ont des structures comparables (énolato-imine ou phénoxy-imine) et donnent lieu à des BDE proches.

Tableau 4.6 : BDE (en kcal/mol calculées pour les non-métallocènes (comparés avec **1a**).

		Ti-Cl		**Ti-O**	
Substituant	**—>**	Cl	OMe	MeA (Ti-O)	MMA (Ti-O)
Complexe	**1a**	62,1	55,2	23,5	19,1
	5	59,0	57,9	24,5	23,3
	6a	59,5	62,4	27,3	25,8
	7	60,8	-	-	-
	8	71,7	71,3	36,5	-

Ti-C					
Me	VAc	MeA (Ti-C)	CH_2Ph	Styryle	MMA (Ti-C)
25,6	19,1	19,7	15,9	9,9	8,6
16,8	20,9	15,4	12,3	9,7	9,5
20,7	20,4	14,5	16,9	12,1	8,0
-	24,1	20,2	14,0	10,3	10,6
31,4	28,2	24,4	22,7	17,5	-

Le complexe **7** semble être le plus prometteur spécifiquement pour la stabilisation d'une liaison Ti–C avec le monomère MMA. Le complexe **6a** présente également une liaison Ti–C relativement faible avec MeA, qui semble favorable à l'OMRP. Cependant, le caractère oxophile du titane reste un problème, favorisant une liaison Ti–O. Malheureusement, tous les complexes modélisés présentent des BDE élevées pour le substituant VAc. La polymérisation OMRP de ce monomère peu activé semble donc difficile avec le titane. Ces complexes ne présentent pas la conformation « chélate » observée pour les semi-métallocènes, mais une distance Ti–O courte avec l'atome d'oxygène en *alpha* (2,175 Å pour **6a-VAc** contre 2,992 Å pour **1a-VAc**) indique que la sphère de coordination moins saturée des non-métallocènes (complexes à 12 électrons) permet plus d'interaction avec le bout de chaîne VAc que celle des métallocènes (complexes à 16 électrons).

Enfin, les effets de groupements électroattracteurs et électrodonneurs ont été rapidement étudiés sur les complexes de type Mecking **6a-e**, pour le seul substituant Styryle (Tableau 4.7).

Tableau 4.7 : BDE calculées pour une série de complexes de type Mecking.

Complexe	6a-Styryle	6b-Styryle	6c-Styryle	6d-Styryle	6e-Styryle
BDE (kcal/mol)	12,1	12,0	19,6	19,8	11,7

Pour ces complexes, le remplacement du groupe -CF_3 de **6a** par -CH_3 (**6b**) ou -OCH_3 (**6e**), semble avoir un effet très faible sur la stabilité du complexe. Par contre, l'ajout de fluor, soit en remplaçant le groupement -CH_3 restant par -CF_3 (**6c**), soit en augmentant le nombre d'atomes de fluor sur le fragment aryle (**6d**), stabilise le complexe de titane(IV).

Cela signifie que, si l'OMRP avec un complexe de type Mecking se révèle peu contrôlée, le contrôle pourrait être amélioré par un simple changement des substituants du ligand.

4.4. Conclusion

Le calcul par DFT des BDE permet de déterminer les tendances en OMRP selon le monomère à polymériser et le complexe utilisé. Bien que les données expérimentales soient limitées, la comparaison de nos valeurs calculées avec des données de la littératures et celles issues de nos propres expériences montre que la DFT peut donner une bonne estimation de la BDE, et ainsi prédire la réactivité de complexes sans avoir à les synthétiser.

Les BDE calculées sont cohérentes avec les tendances attendues, les monomères les plus actifs correspondant aux complexes organométalliques (espèces dormantes) les moins stables. Les effets de la structure des ligands et de la présence de substituants affectant leurs propriétés électroniques ont pu être analysés. Le remplacement d'un fragment de ligand par un fragment plus électroattracteur ou électrodonneur peut permettre d'ajuster la BDE pour des complexes de structures similaires.

Les complexes de Mecking et de Fujita, qui sont capables de CIP vivante, ont des valeurs de BDE proches de Cp_2TiCl_2, qui est utilisé en OMRP. Ces deux complexes sont donc prometteurs pour une polymérisation combinée CIP-OMRP. Le complexe à ligand tétradenté, qui présente des substituants proches de ceux du complexe de Mecking mais une géométrie différente, a également une BDE proche, et n'a jamais été synthétisé. Il constitue donc également une cible intéressante pour des tests d'OMRP et de CIP. La synthèse de complexes de titane en vue de réaliser des tests de CIP et d'OMRP fait l'objet du chapitre suivant.

Méthodes de calcul

Pour chaque molécule possédant plusieurs degrés de liberté, différentes géométries stables ont été obtenues par recuit simulé, en utilisant le logiciel AMPAC 11.1[52] et la méthode PM6.[53]

Toutes les géométries ont été optimisées en utilisant la suite logicielle Gaussian 16,[54] en employant la méthode M06-2X[9] avec la base 6-31+G(d,p).[20–30] Les fréquences de vibration ont été calculées simultanément, en appliquant un facteur d'échelle de 0,968[55] pour obtenir la correction thermique d'enthalpie (à P = 1 atm et T = 298,15 K). Toutes les structures optimisées représentent des minima (comme indiqué par l'absence de fréquences imaginaires).

Enfin, l'énergie de l'état fondamental pour chaque structure optimisée a été calculée avec la même fonctionnelle, en utilisant la base plus étendue 6-311++G(3df,3pd).[26–28,33–39] Les valeurs finales d'enthalpies ont été obtenues à partir de ces énergies auxquelles ont été ajoutées les corrections thermiques.

Tous les calculs ont été réalisés avec les paramètres de qualité par défaut de Gaussian 16, en l'absence de solvant et sans correction de dispersion.

Le détail des énergies calculées est donné en Annexe C.

Références

[1] L. E. N. Allan, M. R. Perry, M. P. Shaver, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 127–156.

[2] A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur, *Polymer* **2017**, *115*, 285–307.

[3] M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, A. Debuigne, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 188–213.

[4] R. Poli, *Comptes Rendus Chim.* **2021**, *24*, 147–175.

[5] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 238–244.

[6] J. Demarteau, A. Debuigne, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 6906–6955.

[7] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, **2001**.

[8] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 2315–2372.

[9] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

[10] C. Ehm, P. H. M. Budzelaar, V. Busico, *J. Catal.* **2017**, *351*, 146–152.

[11] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.

[12] M. J. Calhorda, A. R. Dias, M. E. Minas Da Piedade, M. S. Salema, J. A. Martinho. Simoes, *Organometallics* **1987**, *6*, 734–738.

[13] V. I. Tel'noi, I. B. Rabinovich, *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 689–705.

[14] M. F. Lappert, D. S. Patil, J. B. Pedley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 830–831.

[15] E. A. Fushman, E. D. Potyagalio, N. M. Chirkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Seriya Khimicheskaya* **1971**, 715.

[16] J. A. Waters, V. V. Vickroy, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 41–52.

[17] J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10696–10719.

[18] K.-W. Huang, J. H. Han, A. P. Cole, C. B. Musgrave, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3807–3816.

[19] M. R. Machat, A. Fischer, D. Schmitz, M. Vöst, M. Drees, C. Jandl, A. Pöthig, N. P. M. Casati, W. Scherer, B. Rieger, *Organometallics* **2018**, *37*, 2690–2705.

[20] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.

[21] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

[22] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

[23] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.

[24] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168.

[25] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

[26] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

[27] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.

[28] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.

[29] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.

[30] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.

[31] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 1622–1629.

[32] J. Besançon, J. Szymoniak, C. Moïse, L. Toupet, B. Trimaille, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 31–39.

[33] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.

[34] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.

[35] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.

[36] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.

[37] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511–516.

[38] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.

[39] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

[40] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.

[41] A. Debuigne, A. N. Morin, A. Kermagoret, Y. Piette, C. Detrembleur, C. Jérôme, R. Poli, *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 12834–12844.

[42] A. Debuigne, Y. Champouret, R. Jérôme, R. Poli, C. Detrembleur, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 4046–4059.

[43] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6039–6047.

[44] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588–7597.

[45] K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811–8823.

[46] J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai, *Constrained Geometry Addition Polymerization Catalysts, Processes for Their Preparation, Precursors Therefor, Methods of Use, and Novel Polymers Formed Therewith*, **1991**, EP0416815A2.

[47] H. Makio, T. Oshiki, K. Takai, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1382–1383.

[48] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363–2449.

[49] S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13204–13205.

[50] D. L. Coward, B. R. M. Lake, R. Poli, M. P. Shaver, *Macromolecules* **2019**, *52*, 3252–3256.

[51] J. Saito, M. Mitani, J. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S. Ishii, S. Kojoh, N. Kashiwa, T. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2918–2920.

[52] *AMPAC 10.1*, Semichem, Inc., Shawnee, KS, USA, **2009**.

[53] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173–1213.

[54] *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2016**.

[55] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872–2887.

5. Extension du système OMRP à de nouveaux complexes de titane

5. Extension du système OMRP à de nouveaux complexes de titane 157

5.1. Introduction 158

5.2. Synthèse des complexes 160

5.2.1. Complexes semi-métallocènes 160

5.2.2. Complexes non-métallocènes de type Mecking 162

5.2.3. Complexes à ligands tétradentés N_2O_2 165

5.2.4. Complexes à ligand tridenté N_2O 172

5.3. Polymérisation OMRP du styrène 173

5.3.1. Complexe semi-métallocène 173

5.3.2. Complexe de Mecking 174

5.4. Conclusion et perspectives 177

Méthodes expérimentales 178

Références 193

5.1. Introduction

Les structures des complexes que nous avons ciblés sont résumées dans la Figure 5.1.

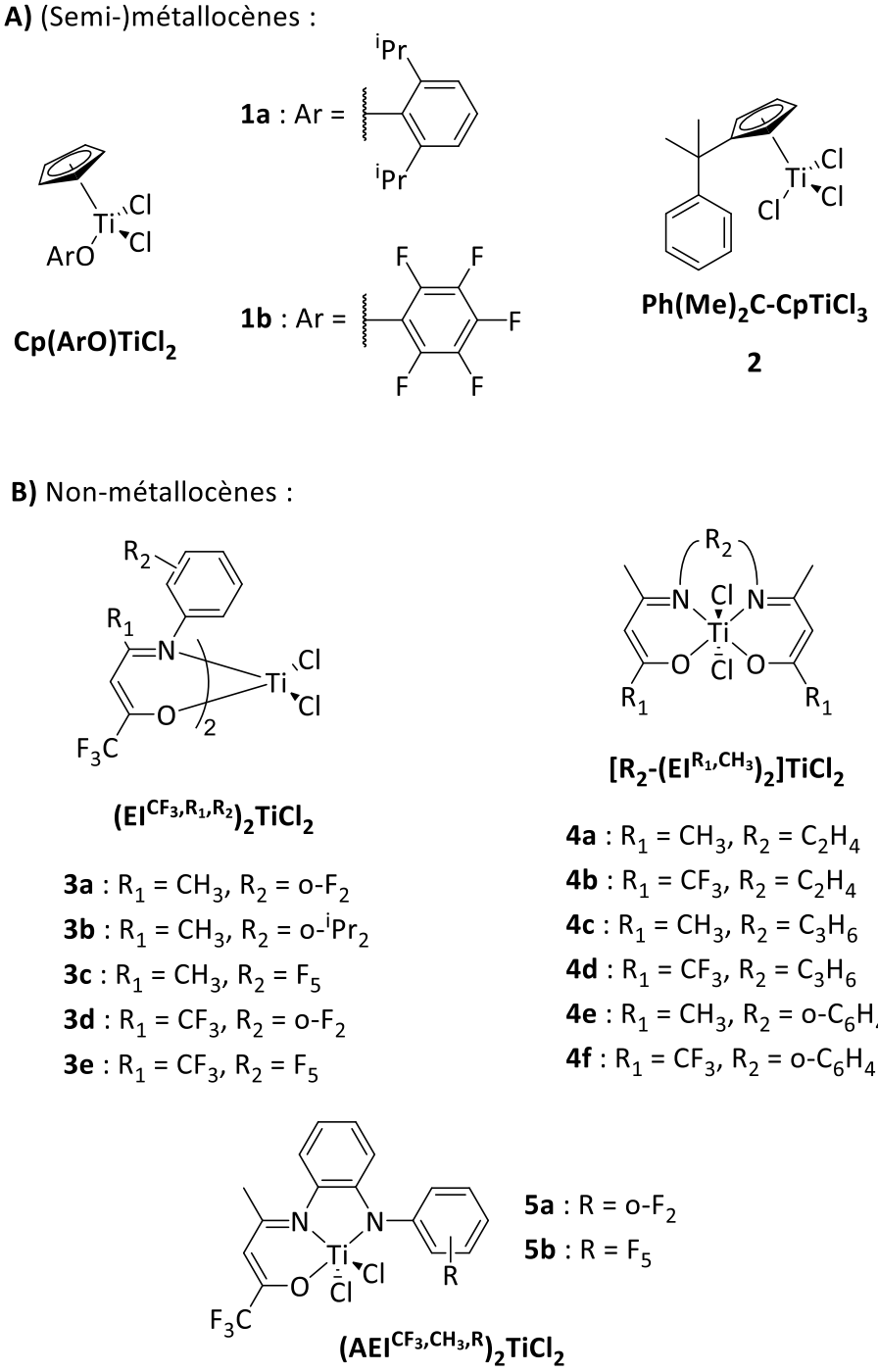


Figure 5.1 : Liste des complexes ciblés dans ce travail. A) Semi-titanocènes **1a**, **1b** et **2**. B) Non-métallocènes : complexes de titane à ligands énolato-imines (**EI^{CF_3,R_1,R_2}**) **3a-e**, à ligands bis(énolato-imine) (**R$_2$-(EI^{R_1,CH_3})$_2$**) **4a-f**, et à ligands amino-énolato-imine (**AEI^{CF_3,CH_3,R}**) **5a-b**.

Suite à nos tests de polymérisations OMRP basés sur l'agent de contrôle **Cp$_2$TiCl**, nous cherchons à étendre la portée de cette méthode à de nouveaux complexes. Notamment, pour permettre une combinaison de l'OMRP avec la CIP, nous cherchons à utiliser des

complexes déjà utilisés en CIP vivante pour contrôler également l'OMRP. Nous nous appuierons également sur les résultats des calculs de BDE réalisés au Chapitre 4 pour synthétiser en priorité des complexes dont les modélisation théoriques indiquent qu'ils seraient appropriés pour le contrôle OMRP. Enfin, la synthèse d'analogues de complexes déjà utilisés en CIP nous permettrait d'étudier l'impact de différentes modifications structurelles à la fois sur la CIP et l'OMRP.

Les complexes de titane semi-métallocènes présentent des performances supérieures aux titanocènes pour conduire la polymérisation CIP vivante des oléfines[1] et sont donc des candidats intéressants pour combiner CIP et OMRP. Nous avons consacré une partie de notre travail à synthétiser des complexes semi-métallocènes avec un ligand phénoxy, notamment possédant des substituants encombrés isopropyle aux positions *ortho* du cycle aromatique (**1a**), très efficaces pour la copolymérisation contrôlée éthylène/1-butene.[2] Un semi-titanocène à ligand phénoxy fluoré a également été sélectionné, car la substitution par des atomes de fluor offre d'excellentes qualités au centre titane pour la CIP vivante.[3,4]

Nous souhaitons aussi synthétiser le complexe « titanocène-aryle » **2**. Ce complexe possède une architecture proche de **$CpTiCl_3$**, étudié en Ti-OMRP par le groupe d'Asandei, et dans notre propre travail (c*f* Chapitre 3 pour les résultats de polymérisation, Chapitre 4 pour l'estimation des BDE). Le complexe **$CpTiCl_3$** offre des résultats moins satisfaisants en contrôle OMRP que **Cp_2TiCl_2**, mais, porteur de ligands moins donneurs, ce semi-métallocène peut être plus efficace pour contrôler la polymérisation de monomères à radicaux très stabilisées (méthacylate, acrylate). Le groupe aryle coordinant du complexe **2** permettra d'obtenir une réactivité intermédiaire entre **$CpTiCl_3$** et **Cp_2TiCl_2** (*cf* Chapitre 4). Bien qu'il ne soit pas un catalyseur de CIP, le complexe **2** présente une réactivité très spécifique (*via* une coordination *ansa* du substituant aryle) pour la trimérisation de l'éthylène par couplage oxydant[5–7] qui pourrait être un mécanisme alternatif pour associer la Ti-OMRP des monomères polaires et l'insertion de monomères oléfines. Le complexe **2**, qui se limite à insérer un nombre limité d'oléfines, ne favorisera pas de très longs segments polyoléfines et sera donc potentiellement favorable à l'insertion de comonomères pour obtenir un copolymère statistique oléfine-monomère vinylique polaire.

Les complexes post-titanocènes à ligands imines aromatiques présentent les meilleures résultats de polymérisation CIP[8] et sont les candidats prioritaires pour combiner CIP et Ti-OMRP. Les résultats de nos calculs de BDE indiquent un bon potentiel de ces complexes pour la stabilisation de bouts de chaînes radicalaires en OMRP. Développés par le groupe de Mecking,[9] les ligands énolato-imines porteurs de groupements fluorés (notamment -CF_3) seront synthétisés et complexés par le titane pour obtenir **3a-e**. Les substituants (R_1, R_2) pourront être modulés.

Cette famille de complexes sera étendue aux complexes à ligands tétradentés bis(énolato-imine) possédant un pont modifiable entre les deux fonctions imines (pont aromatique ou éthyle/1,3-propyle). Parmi ces complexes, nous avons estimé par le calcul de la BDE que **4f** devrait être approprié pour le contrôle OMRP. De plus, les complexes de

titane portant ces ligands bis(imine-énolates) présentent un potentiel en CIP des oléfines.[10]

Dans un article récent, Tian *et al.*[11] décrivent un système de polymérisation CIP qualifiée de « quasi-vivante », avec des dispersités jusqu'à 1,20, et une activité très élevée, obtenue à partir de complexes à ligands tridentés N_2O, à 70 °C. De plus, certains complexes à ligands N_2O, comme le semi-métallocène **2**, peuvent présenter une sélectivité intéressante pour la trimérisation de l'éthylène,[12] qui peut être un avantage pour la copolymérisation statistique oléfine-monomère polaire. Nous inclurons donc également les complexes **5a-b**, basés sur des ligands tridentés N_2O, parmi nos cibles de synthèse.

5.2. Synthèse des complexes

5.2.1. Complexes semi-métallocènes

Généralement, la synthèse de complexes semi-métallocènes est réalisée en 2 étapes à partir du précurseur $TiCl_4$: le ligand de type Cp est installé, puis un second ligand anionique peut être ajouté.

5.2.1.1. Complexes Cp(ArO)$TiCl_2$

Si le ligand Cp ne nécessite pas de modification, $CpTiCl_3$ peut être utilisé comme précurseur. Le ligand anionique non-Cp est ensuite installé par transmétallation avec un sel métallique, ou par métallation directe avec un ligand protoné.

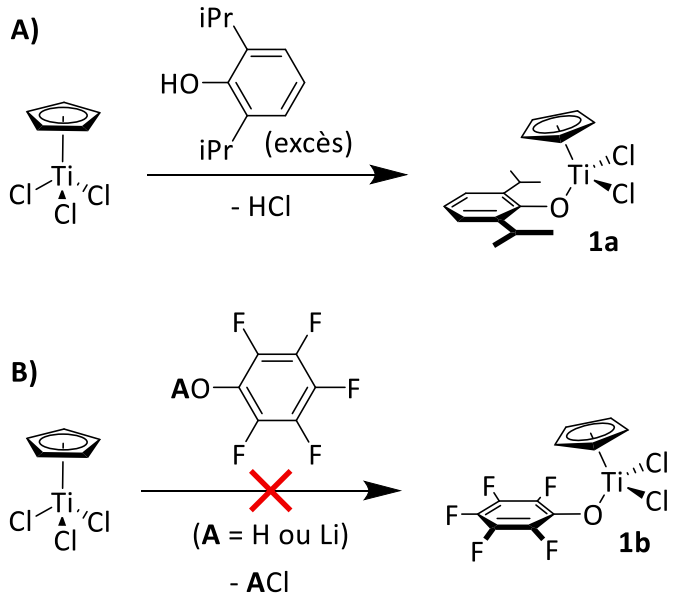


Figure 5.2 : Synthèse des complexes semi-titanocènes. A) Avec le ligand diisopropylphénoxy. B) Echec de la synthèse avec le ligand fluoré.

Le complexe de Nomura **1a**[13] a été synthétisé selon la procédure de métallation directe à partir du ligand phénol commercial $\mathbf{L^{1a}}$ (Figure 5.2-A) en solution dans CH_2Cl_2 de -25 °C à température ambiante, avec un rendement de 49 % après recristallisation.[13] Le sous-produit HCl n'affecte pas la synthèse et est éliminé sous pression réduite avant

l'étape de recristallisation. Un rendement plus élevé peut être obtenu en cristallisant une seconde fois le complexe restant à partir de la solution de recristallisation, mais dans notre cas, du réactif de départ $CpTiCl_3$ résiduel a cristallisé simultanément, rendant la séparation des solides impossible. Le complexe **1a** a été caractérisé par RMN ^1H : son spectre présente les signaux du ligand Cp et des groupements isopropyles tels que décrits dans la littérature.[13]

Nous avons cherché à synthétiser le complexe **1b** possédant un ligand pentafluorophénolate, très électroattracteur, selon cette même stratégie (Figure 5.2-B, **A** = H) par complexation directe du pentafluorophénol commercial $\mathbf{L^{1b}}$ sur $CpTiCl_3$. Malheureusement, le complexe recherché n'a pas pu être obtenu par cette voie, ni par transmétallation avec le sel de lithium (Figure 5.2-B, **A** = Li). En fin de réaction, le signal RMN ^1H des produits de départ est observé, et aucun produit final n'a pu être isolé.

5.2.1.2. Complexe $Ph(CH_3)_2C$-$CpTiCl_3$

La synthèse de ligands Cp modifiés est réalisée à partir du Cp non substitué, obtenu commercialement sous la forme de son dimère de Diels-Alder. Lorsque le substituant est lié par une liaison C–C, les méthodes utilisées reposent sur la condensation d'un aldéhyde/cétone sur Cp pour produire un fulvène substitué.

Le ligand $\mathbf{L^2}$ a été synthétisé en 2 étapes[14] (Figure 5.3) à partir de Cp (sous sa forme dimère), avec un rendement total de 12 %. Après le craquage thermique du dimère pour obtenir Cp, la condensation de l'acétone sur Cp permet d'obtenir le fulvène substitué **Fv** correspondant.[15] Cette condensation nécessite une base amine secondaire, car elle se déroule par la formation d'un intermédiaire iminium.

Une addition nucléophile avec un organolithien permet ensuite d'installer un groupe choisi, ici -Ph.[14,16] Le ligand Cp formé peut être directement utilisé sous la forme du sel de lithium, mais nous avons choisi de greffer un groupe TMS sur cet intermédiaire *via* le chlorure de triméthylsilyle (TMSCl) pour permettre son isolation et sa caractérisation.[6] Le spectre RMN ^1H ($CDCl_3$) obtenu comporte les signaux attendus pour le groupe TMS (9H à -0,02 ppm), les groupes méthyle du pont (6H à 1,56 ppm), et le cycle aromatique (multiplets à 7,13-7,32 ppm, intégrant pour 5H au total).[14]

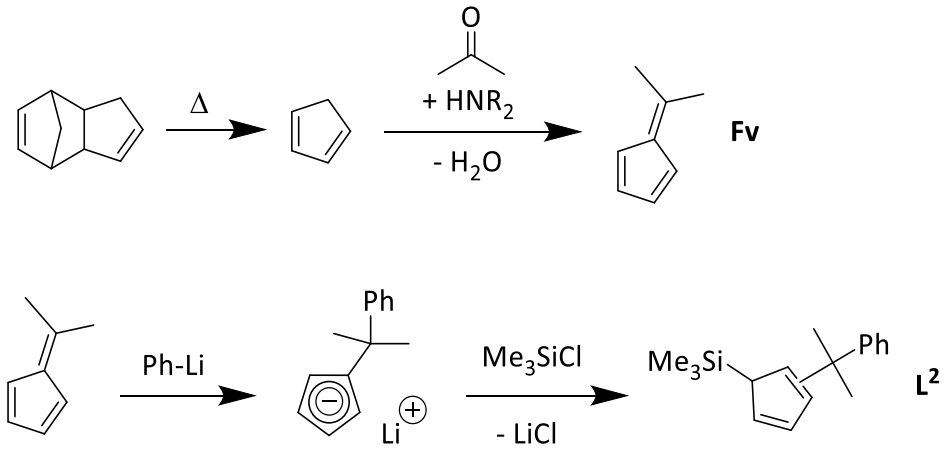


Figure 5.3 : Synthèse du Cp substitué par un groupe aryle en deux étapes.

Le complexe **2** a ensuite été synthétisé directement par réaction avec $TiCl_4$ (Figure 5.4), avec un rendement de 20 % après recristallisation.[14] Le TMSCl formé est éliminé, en même temps que le solvant de réaction, sous pression réduite.

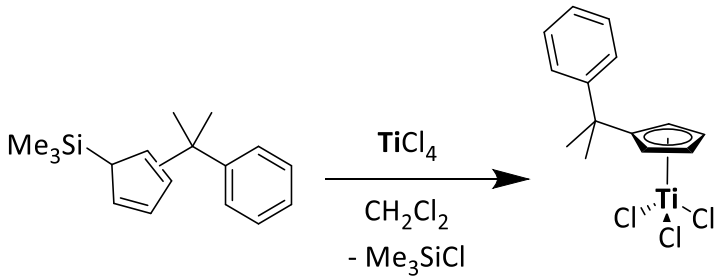


Figure 5.4 : Synthèse du complexe par réaction du ligand silylé sur $TiCl_4$.

Le complexe 2 a été identifié par RMN ^1H ($CDCl_3$), la présence du signal correspondant au protons du groupe Cp (multiplets à 6,87 et 7,30 ppm) étant caractéristique.[14]

5.2.2. Complexes non-métallocènes de type Mecking

5.2.2.1. Synthèse des ligands

La réaction essentielle permettant la synthèse de ligands pour des complexes post-métallocènes, tels que les ligands FI de Fujita,[3] est la condensation de base de Schiff (Figure 5.5), avec élimination d'une molécule d'eau, qui permet d'assembler aisément deux blocs de constructions moléculaires dont les substituants peuvent être choisis indépendamment : une amine d'une part, et une cétone/aldéhyde bifonctionnel d'autre part. Cependant, plusieurs méthodes sont possibles pour cette condensation, en fonction de la réactivité des molécules à assembler.

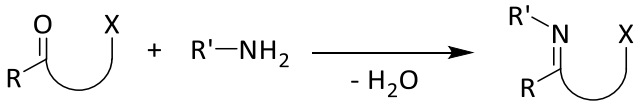


Figure 5.5 : Principe général de la synthèse de ligands bidentés par condensation de base de Schiff. X représente une fonctionnalité anionique coordinante quelconque.

Les ligands bidentés N,O tels que $\mathbf{L^{3a}}$ ont été synthétisés par condensation de base de Schiff à partir des anilines et dicétones correspondantes (Figure 5.6). L'acide *para*-toluène sulfonique (APTS) catalyse cette réaction. L'eau produite par la réaction doit également être éliminée pour déplacer l'équilibre en faveur du produit. Pour cela, la procédure de Yu et Mecking utilise du tamis moléculaire.[9] Pour favoriser nos synthèses, le tamis est placé dans la cartouche d'un montage de Soxhlet, l'eau étant ainsi piégée par entraînement avec les vapeurs de toluène, sans que le tamis n'affecte le milieu réactionnel. (D'autres tests réalisés avec le tamis moléculaire directement dans le milieu réactionnel n'ont pas permis d'obtenir les ligands.) Cette procédure permet d'obtenir des rendements modestes de 12 à 49 % (*cf* Tableau 5.1) pour les ligands $\mathbf{L^{3a\text{-}c}}$.[9,17,18]

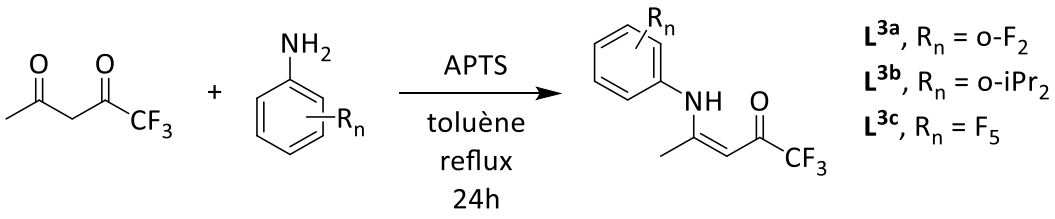


Figure 5.6 : Synthèse des ligands par condensation catalysée par un acide.

Les ligands sont obtenus sous la forme d'une céto-énamine, cette forme tautomérique étant favorisée à la fois en solution et à l'état solide (Figure 5.7).[9,17,18] Les liaisons doubles ne sont délocalisées, pour former l'énolato-imine, que lorsque le ligand forme un complexe avec un métal.

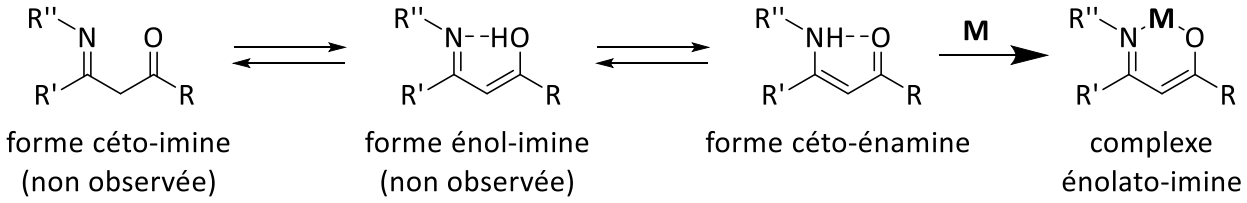


Figure 5.7 : Formes tautomériques des ligands N,O et complexation par un métal.

Pour les ligands tels que **L3d**,[17] la dicétone utilisée est l'hexafluoroacétylacétone. Sa température d'ébullition faible (70 °C) ne permet pas d'utiliser le montage à reflux de toluène permettant la condensation, et aucun produit n'a pu être obtenu à des températures plus basses. Pour ce ligand, une autre méthode de condensation est alors utilisée (Figure 5.8) : l'ajout de $TiCl_4$ en tant qu'acide de Lewis, avec pré-formation de complexes titane-aniline non isolés, permet d'activer la fonction carbonyle, et ainsi de réaliser la condensation à basse température.[17,19,20] La formation de TiO_2 favorise également l'avancement de la réaction. Le tamis moléculaire n'est alors pas nécessaire. Cependant, même dans ce cas le rendement est modéré (16 %).

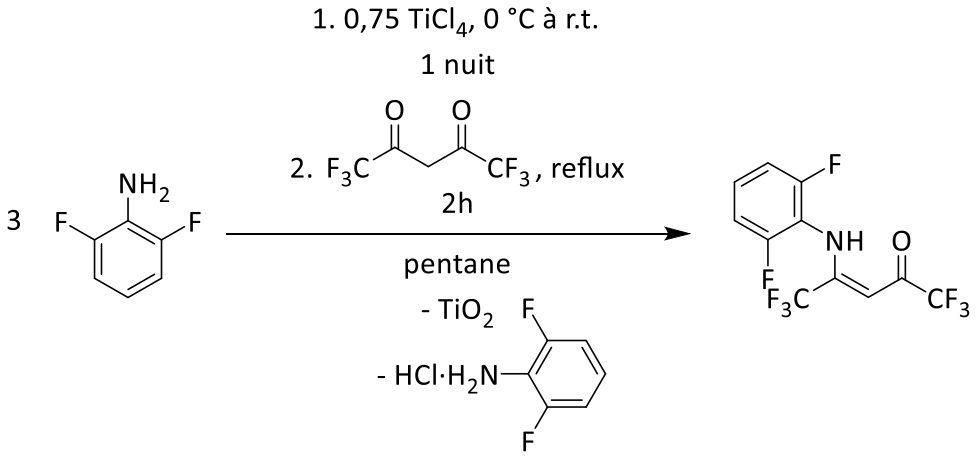


Figure 5.8 : Synthèse du ligand par condensation assistée par $TiCl_4$.

Enfin, la condensation est également possible en l'absence de solvant, de tamis moléculaire, et de catalyseur acide, à des températures élevées[21] (Figure 5.9). Cette méthode est appropriée pour la synthèse de ligands à l'échelle de plusieurs grammes, et

dans le cas du ligand **L^{3b}** elle a même permis d'obtenir un rendement plus important que la condensation dans le toluène (56 % contre seulement 12 %, respectivement).

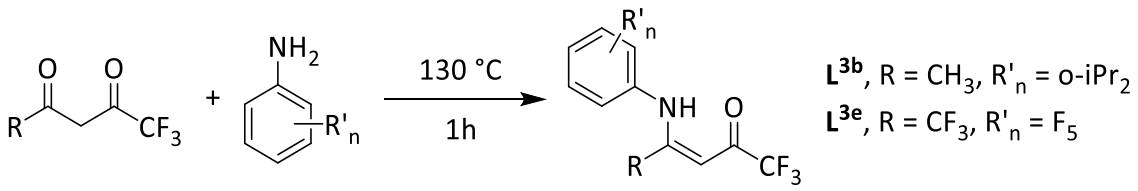


Figure 5.9 : Synthèse des ligands sans solvant à température élevée.

Les rendements obtenus pour les ligands sont résumés dans le Tableau 5.1. Les ligands ont été identifiés sur la base de leurs spectres RMN ^{1}H ($CDCl_3$ ou C_6D_6), à partir des données correspondantes de la littérature. Les signaux du proton vinylique (5,35-6,22 ppm) et du proton de l'énamine (10,72-12,19 ppm) sont caractéristiques des espèces recherchées.

Tableau 5.1 : Résultats des synthèses des ligands **L^{3a-e}** par condensation. [a] Catalyse acide. [b] Sans solvant à 130 °C. [c] Condensation assistée par $TiCl_4$.

Ligand	**L^{3a}**[9]	**L^{3b}**[18]	**L^{3c}**[17]	**L^{3d}**[17]	**L^{3e}**[17,22]
Substituant R_1	CH_3	CH_3	CH_3	CF_3	CF_3
Substituants de l'aniline R_2	o-F_2	o-iPr_2	F_5	o-F_2	F_5
Rendement	48 %[a]	12 %[a] 61 %[b]	31 %[a]	16 %[c]	6 %[b]

5.2.2.2. Synthèse des complexes

Les ligands N,O synthétisés ont été utilisés pour tenter de former les complexes correspondants. Le complexe de Mecking **3a** a été synthétisé avec un rendement faible (10 %) par la méthode décrite dans la littérature[9] (Figure 5.10). La structure du complexe a été confirmée sur la base de son spectre RMN ^{1}H : le spectre est proche de celui du ligand **L^{3a}**, mais le signal des protons de l'énamine n'est pas présent. Ce spectre correspond aux données de la littérature.[9]

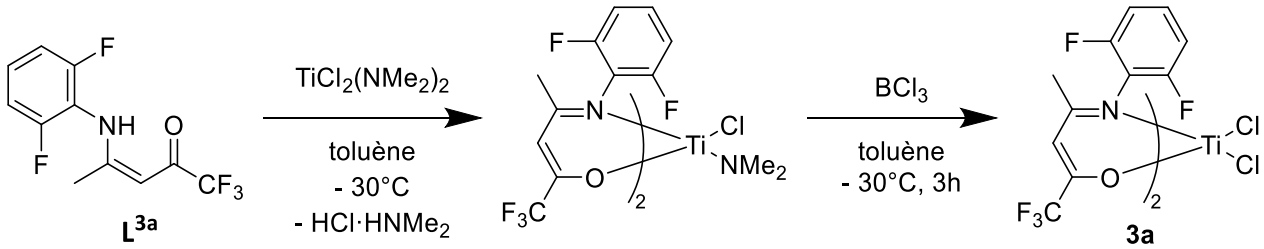


Figure 5.10 : Synthèse « one-pot » du complexe de Mecking **3a**.

L'utilisation du précurseur $TiCl_2(NMe_2)_2$, peu soluble dans le toluène, rend cette méthode difficile à appliquer pour la production de quantités importantes du complexe. Yu et Mecking obtiennent un rendement de 70 % à l'échelle de 0,05 mmol, mais notre synthèse basée sur 1,33 mmol de précurseur ne permet d'obtenir qu'un rendement de 10 %. De plus, l'utilisation de BCl_3 conduit parfois à la formation d'une impureté en

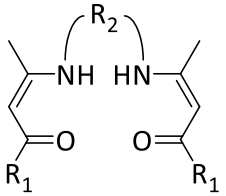
quantité importante, et difficile à séparer du complexe, dont les déplacements chimiques en RMN sont proches de ceux du ligand et du complexe.

Malheureusement, des problèmes similaires ont également compliqué la synthèse des complexes **3b-e**, au point qu'aucun de ces complexes n'a pu être obtenu pour le moment. La synthèse des complexes restants est en cours dans le groupe de Vincent Monteil, au laboratoire de Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), à Lyon, nos collaborateurs sur ce projet.

5.2.3. Complexes à ligands tétradentés N_2O_2

5.2.3.1. Synthèse des ligands

Les ligands tétradentés $\mathbf{L^{4a-f}}$ (Figure 5.11) ont été produits par des méthodes proches des ligands énolato-imines bidentés. En effet, la condensation de l'acétylacétone ou de la trifluoroacétylacétone avec des diamines permet la formation simultanée de deux céto-énamines, liées par un pont.

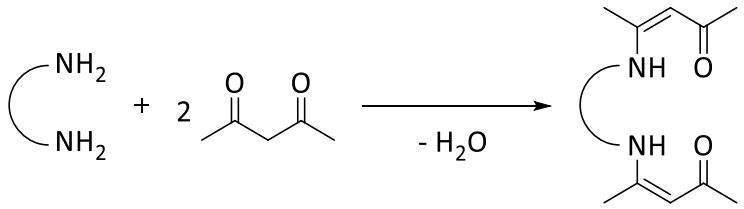


$\mathbf{R_2\text{-}(EI^{R_1,CH_3})_2H_2}$

$\mathbf{L^{4a}}$: $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_4$
$\mathbf{L^{4b}}$: $R_1 = CF_3$, $R_2 = C_2H_4$
$\mathbf{L^{4c}}$: $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_3H_6$
$\mathbf{L^{4d}}$: $R_1 = CF_3$, $R_2 = C_3H_6$
$\mathbf{L^{4e}}$: $R_1 = CH_3$, $R_2 = o\text{-}C_6H_4$
$\mathbf{L^{4f}}$: $R_1 = CF_3$, $R_2 = o\text{-}C_6H_4$

Figure 5.11 : Structure des ligands bis(énolato-imine) sous forme protonée $\mathbf{R_2\text{-}(EI^{R_1,CH_3})_2H_2}$, $\mathbf{L^{4a-f}}$.

Dans le cas des amines aliphatiques (éthylènediamine et 1,3-propylènediamine, pour former les ligands $\mathbf{L^{4a-d}}$), la réaction de l'amine est fortement exothermique, de sorte que l'ajout à température ambiante de l'acétylacétone entraîne immédiatement l'élimination de l'eau par évaporation (Figure 5.12).[23] La réaction est donc fortement favorisée et les ligands $\mathbf{L^{4a}}$ et $\mathbf{L^{4c}}$ sont produits avec des rendements élevés, supérieurs à 81 %, après recristallisation (*cf* Tableau 5.2).



$\mathbf{L^{4a}}$, pont = $-(CH_2)_2-$
$\mathbf{L^{4c}}$, pont = $-(CH_2)_3-$

Figure 5.12 : Formation spontanée des ligands avec ponts aliphatiques.

Comme pour les ligands bidentés, le produit est obtenu sous la forme tautomérique céto-énamine (*cf* Figure 5.7). En solution, nous avons pu confirmer cela par le spectre RMN NOESY, dans lequel les protons -C**H**$_2$- du pont sont corrélés à la fois avec le proton de l'amine -N**H** et avec les protons du seul groupe -C**H**$_3$ adjacent à ces fonctions amines (Figure 5.13). Cette corrélation étant impossible dans la forme énol-imine, ces signaux

montrent que seule la forme céto-énamine est présente en solution. Cette observation se retrouve fréquemment dans la littérature sur les ligands N,O et N_2O_2.[17,24,25]

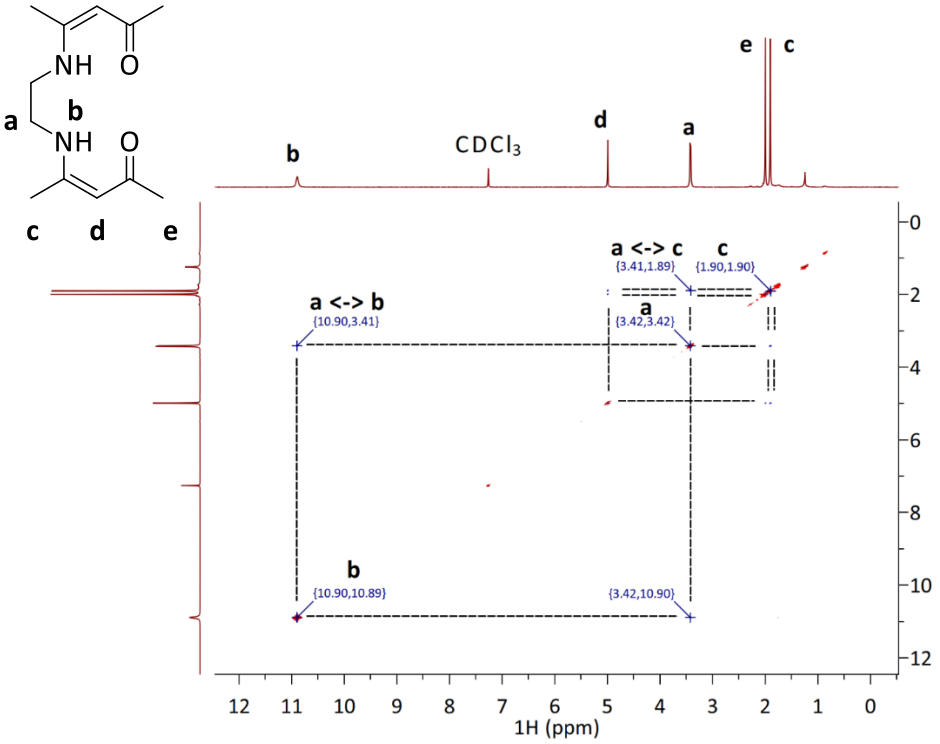


Figure 5.13 : Spectre RMN NOESY du ligand **L^{4a}**. Le spectre montre la corrélation entre les signaux des protons -N**H** et -C**H**$_3$ avec les protons -C**H**$_2$- du pont.

Le caractère exothermique de la réaction devient un désavantage lors de la synthèse des analogues fluorés **L^{4b}** et **L^{4d}**,[23,26,27] car la trifluoroacétylacétone a une température d'ébullition très proche de celle de l'eau. La synthèse est alors réalisée dans l'éthanol,[26,27] et les réactifs sont mélangés à 0 °C.[23] Cependant, les rendements obtenus sont faibles, inférieurs à 10 % après recristallisation (*cf* Tableau 5.2).

Dans le cas de l'orthophénylènediamine, la réactivité est bien plus faible et le ligand ne se forme pas spontanément. Aucune des méthodes précédemment citées (catalyse acide, usage de tamis moléculaire, températures élevées) n'a permis la synthèse du ligand **L^{4e}** à partir d'orthophénylènediamine et d'acétylacétone. Soit aucune réaction n'a lieu (en l'absence de catalyseur et à des températures faibles), soit le cycle à 7 membres produit par condensation intramoléculaire est obtenu (Figure 5.14). Cette molécule cyclique n'a pas été isolée, mais le spectre RMN ^{1}H du produit brut obtenu après ces réactions a permis de confirmer sa présence par comparaison avec les données de la littérature.[28] La littérature ne décrit pas clairement la synthèse de ce ligand.

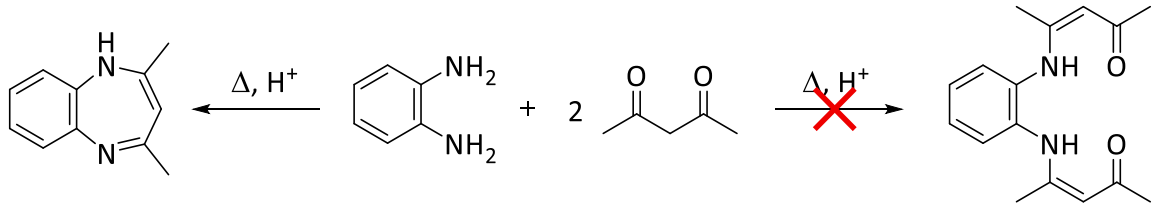


Figure 5.14 : Réaction indésirable entre l'orthophénylènediamine et l'acétylacétone.

Pour la formation du ligand **L^{4f}**, porteur de groupements trifluorométhyle, une méthode décrite par le groupe de Chizhov[29] permet d'obtenir le ligand par une condensation assistée par le tributylborate (Figure 5.15). Celui-ci joue probablement le rôle d'acide de Lewis, activant la fonction carbonyle, et permet également d'éliminer l'eau en réagissant pour produire du butanol et de l'acide borique. Le rendement après recristallisation reste cependant modéré (26 %).

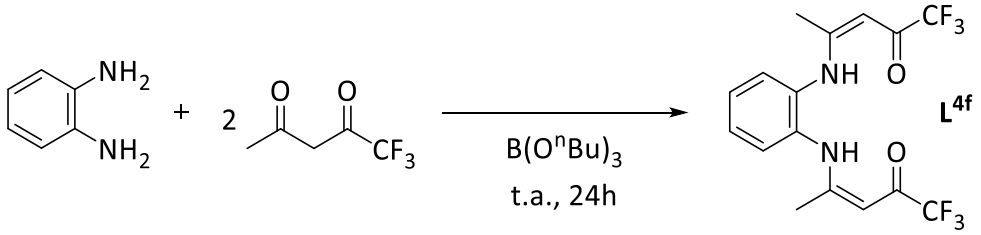


Figure 5.15 : Condensation assistée par le tributylborate permettant la synthèse de **L^{4f}**.

Les rendements obtenus pour les ligands sont résumés dans le Tableau 5.2. Les ligands ont été identifiés sur la base de leurs spectres RMN ^{1}H ($CDCl_3$ ou C_6D_6), à partir des données correspondantes de la littérature. Les signaux du proton vinylique (4,97-5,40 ppm) et du proton de l'énamine (10,86-12,36 ppm) sont caractéristiques des espèces recherchées.

Tableau 5.2 : Résultats des synthèses des ligands **L^{4a-f}** par condensation.

Ligand	**L^{4a}**[23,26]	**L^{4b}**[23,27]	**L^{4c}**[23,30]	**L^{4d}**[23,30]	**L^{4e}**	**L^{4f}**[29,31]
Substituant R_1	$-CH_3$	$-CF_3$	$-CH_3$	$-CF_3$	$-CH_3$	$-CF_3$
Pont R_2	$-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_2-$	$-(CH_2)_3-$	$-(CH_2)_3-$	o-C_6H_4	o-C_6H_4
Rendement	quant.	10 %	81 %	6 %	-	26 %

5.2.3.2. Synthèse des complexes

Les ligands N_2O_2 synthétisés ont ensuite été utilisés pour tenter de former les complexes correspondants. Le ligand **L^{4a}** peut être complexé par transmétallation, en formant d'abord le sel disodium par réaction avec NaH dans le THF.[32] Le ligand ainsi déprotoné réagit rapidement (2 h) avec $TiCl_4(THF)_2$ dans le THF à reflux (Figure 5.16). Le sel NaCl formé est insoluble dans le THF et est donc facilement retiré. Le complexe **4a** est obtenu avec un bon rendement de 61 %. Le spectre RMN ^{1}H correspond aux données de la littérature[32] et confirme la disparition du signal du proton de l'énamine.

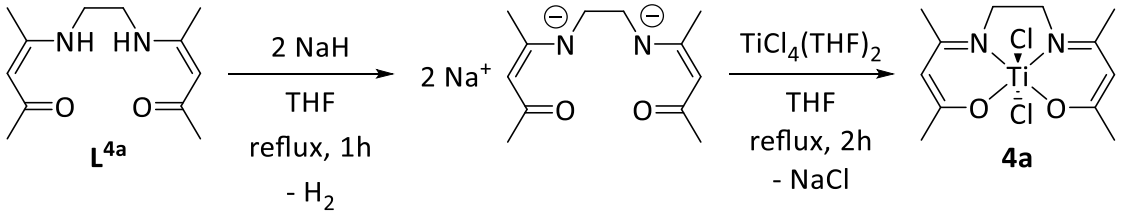


Figure 5.16 : Complexation par transmétallation, précédée par la déprotonation du ligand **L^{4a}**, pour obtenir **4a**.

Malheureusement, le complexe analogue **4c** avec un pont propyle n'a pas pu être synthétisé par cette méthode. Le spectre RMN obtenu à l'issu de cette synthèse présente de nombreux signaux, avec des pics très larges. Il est possible qu'un polymère de coordination puisse se former, plutôt qu'une molécule bien définie, le pont étant plus long et donc flexible dans le ligand $\mathbf{L^{4c}}$ que dans $\mathbf{L^{4a}}$. Un protocole employant un milieu plus dilué pourrait alors être utilisé pour obtenir le complexe.

Les ligands analogues fluorés ont également été utilisés. Dans ce cas, la déprotonation préalable n'est pas nécessaire.[33] Le ligand $\mathbf{L^{4b}}$ réagit directement avec $TiCl_4$ pour former le complexe **4b**, avec élimination de HCl, dans le toluène à reflux (Figure 5.17). Le complexe est obtenu avec un rendement de 51 % après purification par précipitation dans le pentane. Les spectres RMN ^1H et ^{19}F correspondent aux données de la littérature,[33] et la RMN ^1H montre la disparition du signal du proton de l'énamine.

Malheureusement, une réaction similaire n'a pas permis la formation de **4d** à partir de $\mathbf{L^{4d}}$. Le signal du ligand libre est toujours visible après 24 h de réaction, et aucun signal qui pourrait correspondre au complexe. Contrairement au complexe **4b**, aucune suspension n'est formée à la fin de la réaction, mais un dépôt pâteux est visible sur les parois du tube. Il est donc possible que le ligand (et tout complexe formé) soit décomposé dans ces conditions.

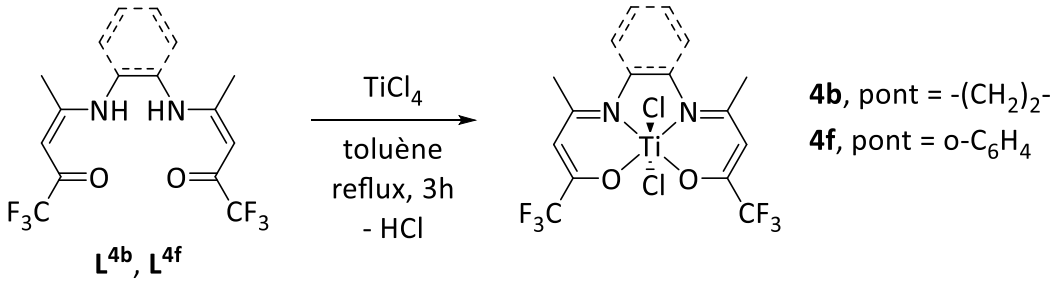


Figure 5.17 : Complexation directe des ligands fluorés $\mathbf{L^{4b}}$ et $\mathbf{L^{4f}}$.

Enfin, le complexe **4f** a été obtenu par ce même protocole, sous la forme de cristaux rouge sombre. Le complexe a été recristallisé dans le dichlorométhane recouvert par un volume 2 fois supérieur de pentane, à -30 °C. Cette procédure a entraîné la perte d'une grande partie du produit, la solution de recristallisation s'étant colorée en marron sombre : cette coloration semble correspondre à un produit de décomposition du complexe, car le produit n'a pas pu être récupéré, même sous forme impure, à partir du filtrat. Cependant, les cristaux formés sont purs, et de qualité suffisante pour permettre l'analyse par diffraction des rayons X (DRX). La structure obtenue par DRX est représentée dans la Figure 5.18.

Le complexe existe donc dans la phase cristalline sous la forme de l'isomère *cis*-N, *cis*-O *cis*-Cl (usuellement appelé *cis*-β). La maille cristalline contient les deux énantiomères de ce complexe chiral de symétrie C_1 (Figure 5.18-B). Les groupes CF_3 montrent un certain désordre, avec des positions d'occupation faible (≤ 0,25) pour les atomes de fluor.

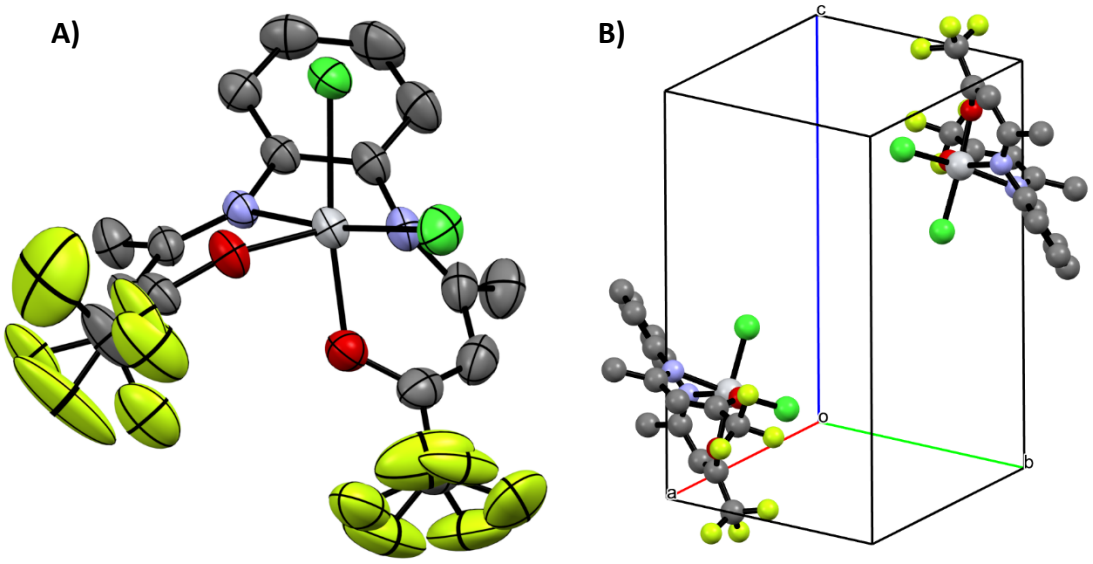
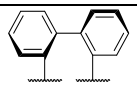
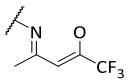
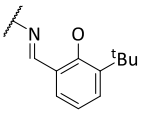
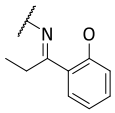


Figure 5.18 : Structure du complexe **4f** déterminée par DRX à t.a. A) Diagramme ORTEP. Pour faciliter la lecture, les H ont été omis. B) Représentation de la disposition des énantiomères dans la maille cristalline. Les H, ainsi que les F d'occupation ≤ 0,25 ont été omis.

Le Tableau 5.3 compare le complexe **4f** avec d'autres complexes de Ti (et Zr) basés sur des ligands tétradentés N_2O_2. Les distances et angles caractéristiques sont comparables à ceux d'autres complexes de titane avec des ligands similaires.

Tableau 5.3 : Comparaison de la géométrie de plusieurs complexes de Ti (et Zr) à ligand tétradenté N_2O_2. [a] Moyenne des deux distances. [b] Angle entre les plans moyens contenant les deux cycles (Ti-O-C=C-C=N). [c] Le pont contient plusieurs carbones.

Complexe	**4f**	**4a**[32]	**4a-Zr**[34]	**6**[35]	**7**[10]
Pont					
Moitié N,O					
Mode de coordination	*cis*-β	*trans*	*cis*-β	*cis*-β	*cis*-β
Distance C-C du pont (Å)	1,408	1,497	1,526	-[c]	1,507
Distance Ti-Cl (Å)[a]	2,311	2,347	2,474	2,309	2,357
Distance Ti-O (Å)[a]	1,892	1,863	2,007	1,841	1,812
Distance Ti-N (Å)[a]	2,155	2,127	2,252	2,202	2,196
Angle Cl-Ti-Cl (°)	86,9	174,6	87,2	90,8	86,9
Angle O-Ti-O (°)	88,1	109,3	92,8	97,6	99,5
Angle N-Ti-N (°)	72,2	78,8	71,6	80,6	76,6
Angle L-L (°)[b]	77,5	173,2	67,6	65,7	58,6

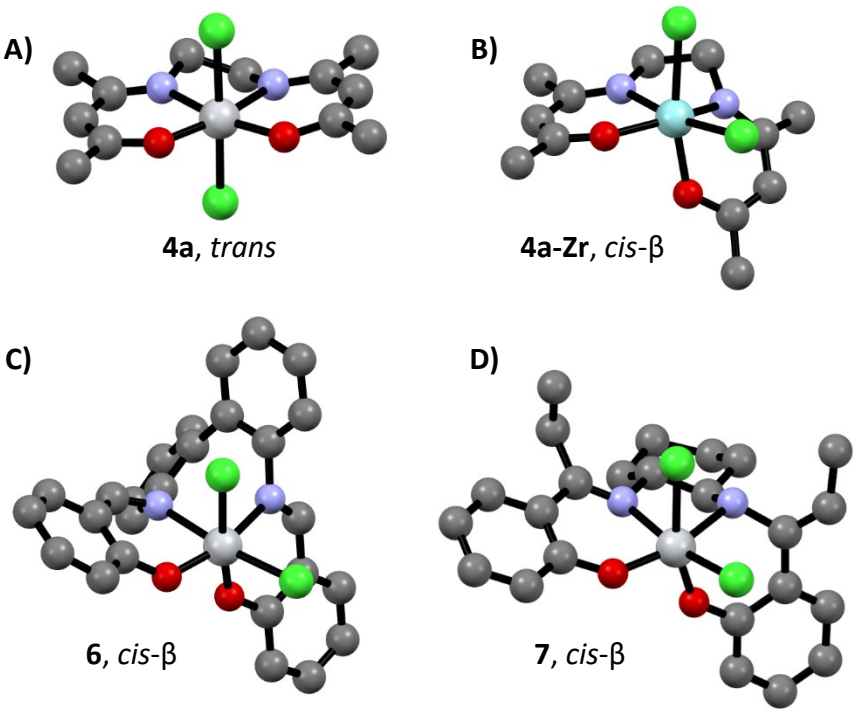


Figure 5.19 : Structure des complexes **4a**, **4a-Zr**, **6** et **7**, permettant de comparer la conformation du ligand autour du centre métallique (comparer à **4f**, Figure 5.18-A).

Cependant, la plupart des complexes de titane basés sur un ligand tétradenté (tels que **4a**, Figure 5.19-A, et de nombreux autres analogues)[32,36] ont un mode de coordination *trans*-Cl, le ligand résidant dans un plan autour de l'atome de Ti. Pour obtenir une coordination *cis*-Cl, le complexe doit contenir un élément imposant une contrainte à la structure. Par exemple, l'utilisation d'un pont biphényle (complexe **6**, Figure 5.19-C)[35] force un angle entre les deux moitiés N,O qui conduit à une coordination *cis*-Cl. La présence de groupe encombrants (comme le pont cyclohéxyle et le substituant éthyle dans **7**, FIG-D)[10] peut également empêcher le ligand de former un plan. Enfin, en présence d'un métal de rayon plus élevé que celui de Ti (complexe **4a**-Zr, Figure 5.19-B),[34] une coordination *cis*-Cl est également observée. Dans notre cas, il semble que la combinaison de groupes méthyles du côté de l'imine avec un pont aryle cause un encombrement stérique suffisant pour empêcher le ligand de former un plan. De plus, la distance C–C très courte au niveau du pont (1,408 Å dans **4f** contre 1,497 Å dans **4a**), résultant de la présence de liaisons C=C délocalisées, pourrait causer une réduction de l'espace de coordination, et aboutir ainsi à un phénomène similaire à celui observé avec Zr pour le ligand $\mathbf{L^{4a}}$.

En solution, l'analyse RMN ^{1}H et ^{19}F (Figure 5.20) dans CD_2Cl_2 indique que le complexe forme 2 isomères, tous deux possédant un plan de symétrie, ce qui indique une coordination *trans*-Cl. L'existence de ces deux isomères, dont les déplacements chimiques sont très proches, pourrait être expliquée par la présence simultanée de deux conformations du ligand permettant une coordination *trans*-Cl., telles que décrites dans le Chapitre 4 sur la base des calculs DFT.

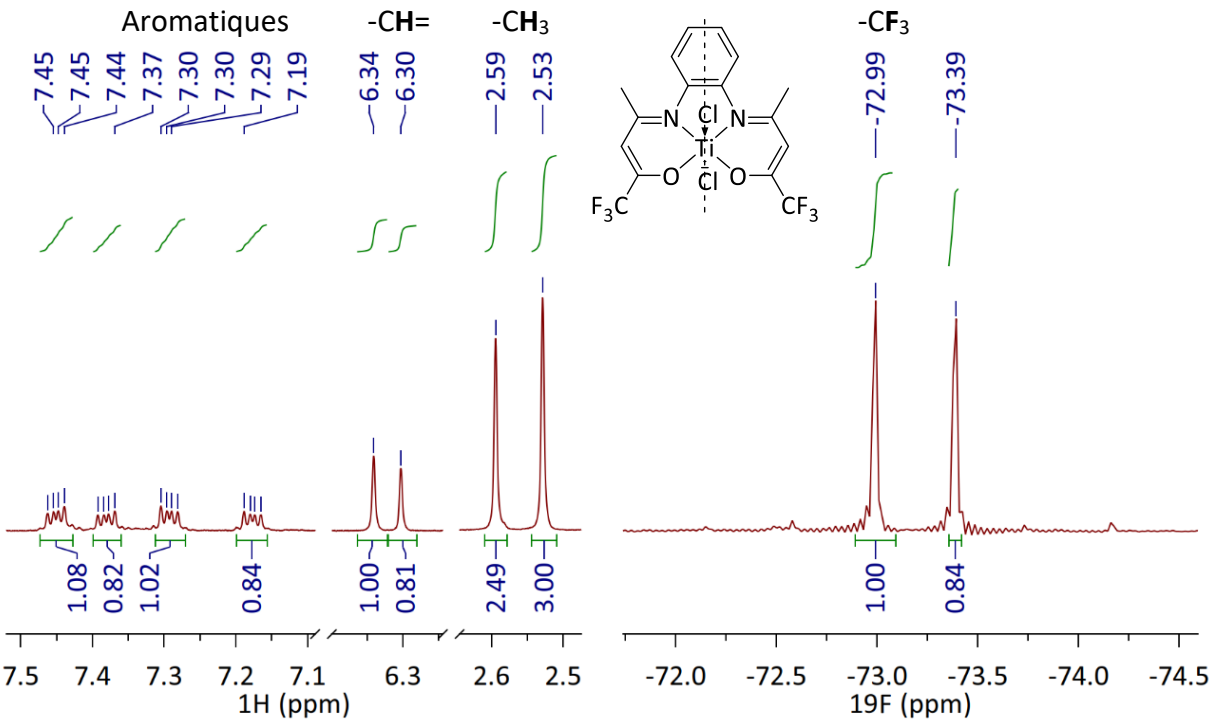


Figure 5.20 : Spectre RMN ^{1}H et ^{19}F de **4f** montrant 2 isomères, avec un ratio d'environ 1:0,8.

Ainsi, un nouveau complexe de titane à ligand tétradenté a été synthétisé. Il présente un mode de coordination inattendu.

5.2.4. Complexes à ligand tridenté N_2O

Dans un article récent, Tian *et al.*[11] décrivent un système de polymérisation CIP qualifiée de « quasi-vivante », avec des dispersités jusqu'à 1,20, et une activité très élevée, obtenue à partir de complexes à ligands tridentés N_2O (Figure 5.21-A), à 70 °C. La conception de ces ligands repose d'une part sur les performances des complexes FI de Fujita,[3,8] comportant des ligands bidentés N,O à des températures peu élevées (40 °C), et d'autre part sur la stabilité importante à température élevée (> 100 °C) de complexes récemment décrits, utilisant des ligands bidentés N,N.[37] La combinaison de ces deux modes de coordination conduit à la conception de ligands tridentés N_2O (Figure 5.21-A). Nous souhaitons appliquer un raisonnement similaire à la structure des ligands de type Mecking,[9] et nous avons donc ciblé les complexes **5a-b** (Figure 5.21-B).

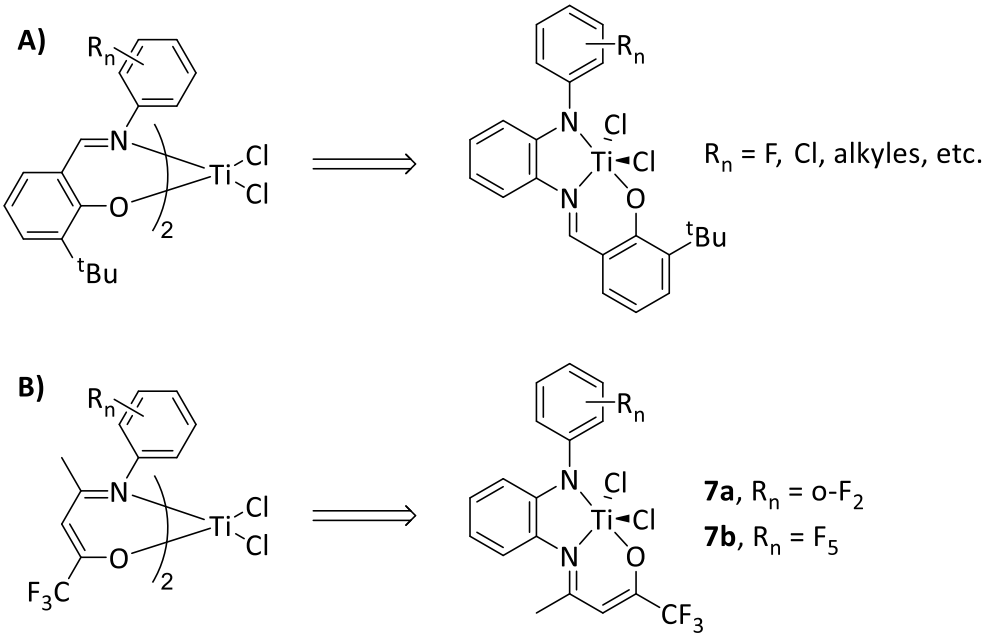


Figure 5.21 : Conception de nouveaux complexes par extension de l'aniline du ligand, par analogie avec le travail de Tian *et al.* A) Conception de complexes N_2O à partir des complexes FI de Fujita.[11] B) Conception de nouveaux complexes à partir du complexe de Mecking dans ce travail.

Le protocole de synthèse (Figure 5.22) pour ces nouveaux complexes est inspiré de celui décrit par Tian et al., et s'appuie sur des procédures de la littérature. Une aniline substituée est produite en deux étapes : substitution nucléophile aromatique sur le 2-fluoronitrobenzène (en formant le sel de sodium de l'aniline grâce à NaH),[38] suivie de la réduction de la 2-nitroaniline produite (par un système $SnCl_2 \cdot H_2O$/HCl dans l'éthanol).[11,39] Cette aniline « étendue » est ensuite utilisée pour une réaction de condensation permettant d'obtenir le ligand (*cf* section 5.2.2.1).

Cette procédure a permis d'obtenir le ligand $\mathbf{L^{5a}}$, avec un rendement total de 9 % sur trois étapes. Cependant, le ligand analogue pentafluoré n'a pas pu être obtenu, car la 2-nitroaniline correspondante (**F_5-A-NO_2**) n'a pas pu être réduite par le protocole choisi.

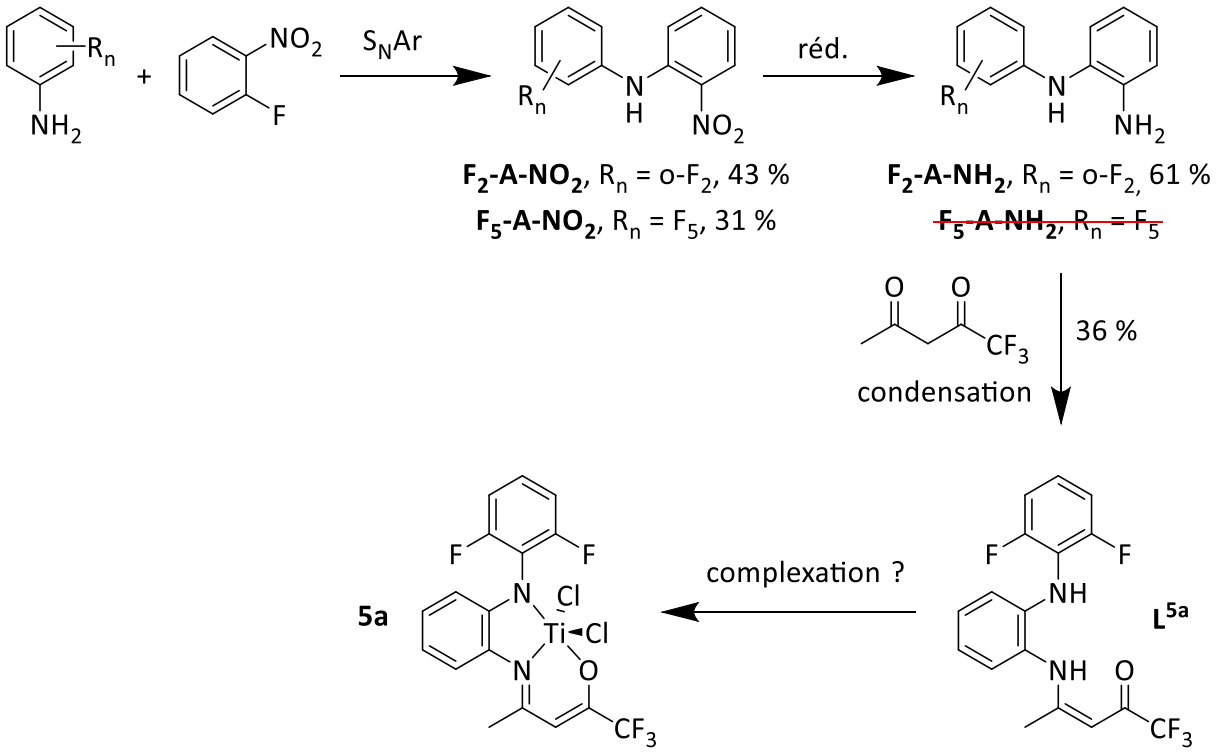


Figure 5.22 : Voie de synthèse des complexes N_2O ciblés. Pour le moment, seul le ligand **L^{5a}** a été synthétisé.

Le ligand **L^{5a}** a été caractérisé par RMN ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C (^{13}C{^{1}H} et DEPT-135°) et RMN 2D (COSY et HSQC ^{1}H-^{13}C). L'assignation détaillée des signaux est disponible dans la Partie Expérimentale. Le spectre RMN ^{1}H de ce ligand est très similaire à celui des ligands N,O de type Mecking : les signaux caractéristiques du proton vinylique (5,61 ppm) et du proton de l'énamine (12,11 ppm) sont visibles, auxquels s'ajoute un nouveau signal caractéristique correspondant à l'amine liée aux deux cycles aromatiques (5,36 ppm). Les multiplets correspondant aux protons aromatiques ont une intégrale totale de 7H.

La complexation du ligand **L^{5a}** a été tentée par plusieurs méthodes (métallation directe avec $TiCl_4$ ou $TiCl_2(NMe_2)_2$, formation du sel de lithium puis transmétallation avec $TiCl_4$), mais le complexe **5a** n'a pour le moment pas pu être obtenu.

5.3. Polymérisation OMRP du styrène

Les complexes que nous avons synthétisés doivent être testés en polymérisation OMRP et CIP, pour pouvoir envisager la combinaison de ces deux modes de réaction. Nous présentons dans cette partie les premiers tests OMRP que nous avons pu réaliser.

5.3.1. Complexe semi-métallocène

Le complexe 1a a été testé pour la polymérisation du styrène selon les condition standards déterminées au Chapitre 3 (système styrène/**1a**/Zn/benzaldéhyde avec un ratio 100/4/8/1, Figure 5.23).[40,41]

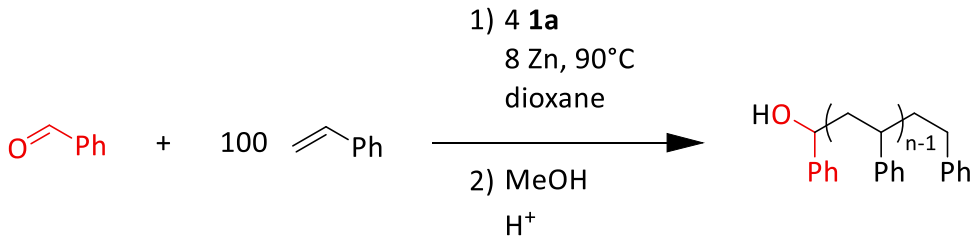


Figure 5.23 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système **1a**/Zn/BA.

Le système permet bien d'amorcer la polymérisation, et conduit à des conversion d'environ 45 % en 30 h (Figure 5.24). Les masses molaires sont élevées dès le début de la polymérisation mais progressent ensuite parallèlement à la droite théorique. Des dispersités relativement faibles sont obtenues (Đ = 1,69-2,22). Le contrôle de la polymérisation par ce complexe est donc semblable à celui obtenu avec **Cp_2TiCl_2** (*cf* Chapitre 3).

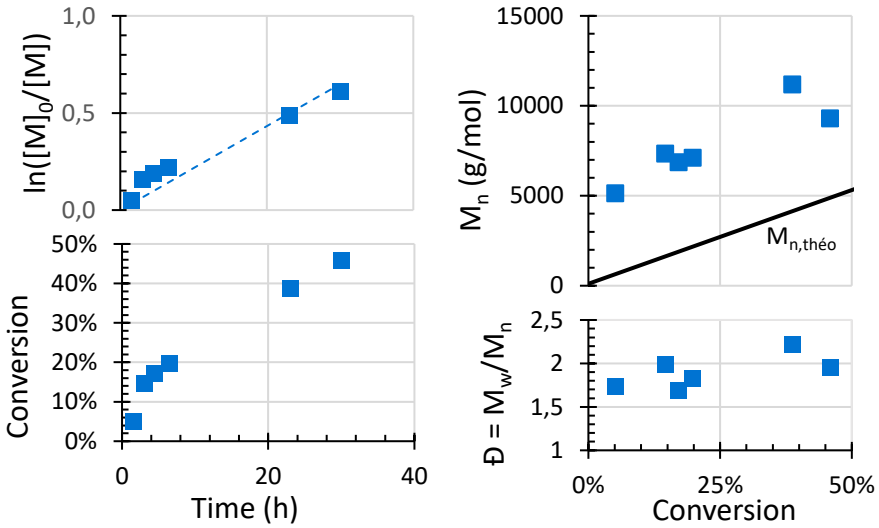


Figure 5.24 : Cinétique de polymérisation avec le système styrène/**1a**/Zn/benzaldéhyde, test **7.1** : 100/4/8/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Malheureusement, les résultats obtenus avec d'autres amorceurs (oxyde de styrène, AIBN) montrent un contrôle moins efficace et des conversions faibles (environ 20 %, atteints rapidement, après quoi la polymérisation semble s'arrêter). Ces observations sont en accord avec les résultats récemment publiés par le groupe d'Asandei sur des complexes similaires,[42] ainsi qu'avec les BDE calculées au Chapitre 5, qui indiquent que l'agent de contrôle issu complexe **1a** forme des liaisons Ti–C fortes (28,2 kcal/mol avec le bout de chaîne polystyrène, contre 9,9 kcal/mol pour **Cp_2TiCl_2**) et tend donc à désactiver plus fortement les chaînes en croissance. Ainsi, ce complexe a été abandonné pour notre projet de combinaison CIP-OMRP, mais son utilisation pourrait être envisagée, par exemple, pour isoler des complexes titane-alkyle stables.

5.3.2. Complexe de Mecking

Le complexe de Mecking a été testé dans les conditions standards déterminées au Chapitre 3 (système **3a**/Zn/benzaldéhyde avec un ratio 4/8/1, Figure 5.25). Cependant,

compte tenu de la faible quantité de complexe disponible suite à notre synthèse, nous avons dû en utiliser une quantité plus faible, et donc un ratio plus important de monomère par rapport à l'amorceur (ratio styrène/benzaldéhyde de 260/1).

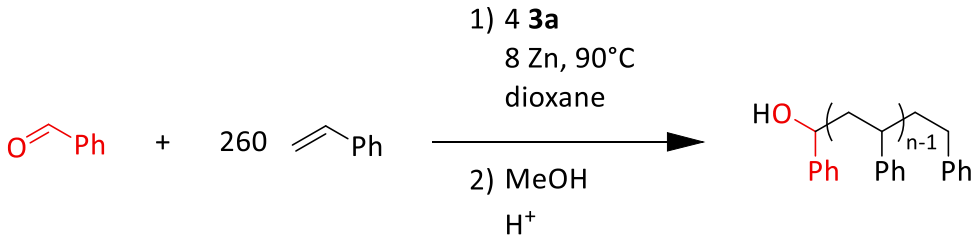


Figure 5.25 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système **3a**/Zn/BA.

La cinétique obtenue (Figure 5.26) confirme un point très important : le complexe de Mecking a pu être réduit en présence de zinc, puis a réagi avec le benzaldéhyde pour produire un radical amorceur. C'est la première fois que cette réactivité est observée avec ce complexe, habituellement utilisé pour la CIP.

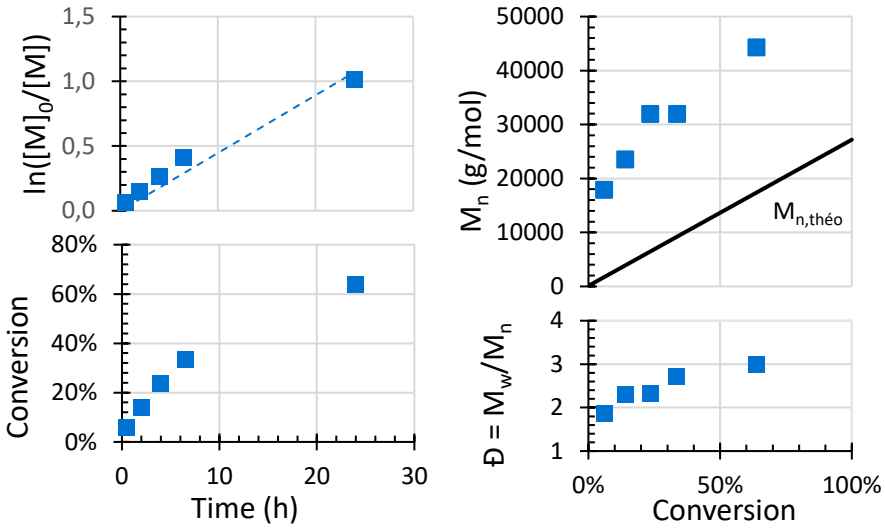


Figure 5.26 : Cinétique de polymérisation avec le système styrène/**3a**/Zn/benzaldéhyde, test **8.1** : 260/4/8/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

La polymérisation se poursuit sur des temps longs (24 h), avec une bonne conversion (60 %). Les masses molaires sont élevées dès le début de la polymérisation, mais croissent ensuite linéairement. Malheureusement, le contrôle de la polymérisation n'a pas pu être établi, les dispersités restant importantes ($1{,}87 \leq Đ \leq 2{,}99$), en particulier aux conversions élevées. Cependant, ces premiers résultats sont prometteurs, car ils permettent d'envisager la formation d'un bloc polaire par OMRP à la suite d'une CIP catalysée par **3a**.

Pour économiser la quantité de complexe utilisée lors de l'amorçage, nous avons également envisagé un amorçage par l'AIBN (système **3a**/Zn/AIBN avec un ratio 2/4/1, Figure 5.27). Là encore, les faibles quantités de complexes disponibles nous ont poussé à travailler avec un ratio de monomère plus important (ratio styrène/AIBN de 280/1).

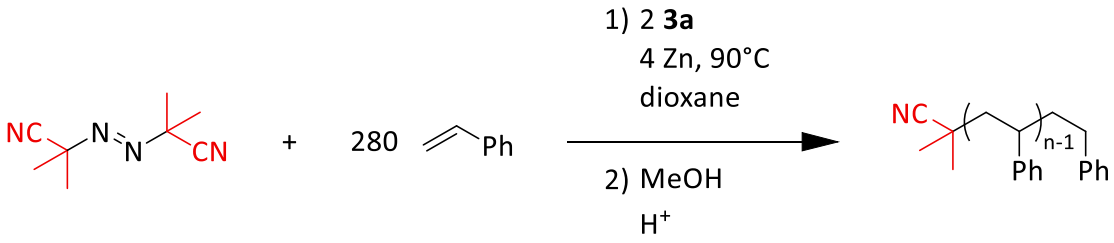


Figure 5.27 : Protocole de polymérisation OMRP du styrène avec le système **3a**/Zn/AIBN.

La cinétique obtenue (Figure 5.28) montre que le complexe de titane modère la polymérisation : l'augmentation de la conversion est bien moins rapide que lorsque l'AIBN (T($t_{1/2}$ = 10 h) = 65 °C) est utilisé seul à 90 °C.

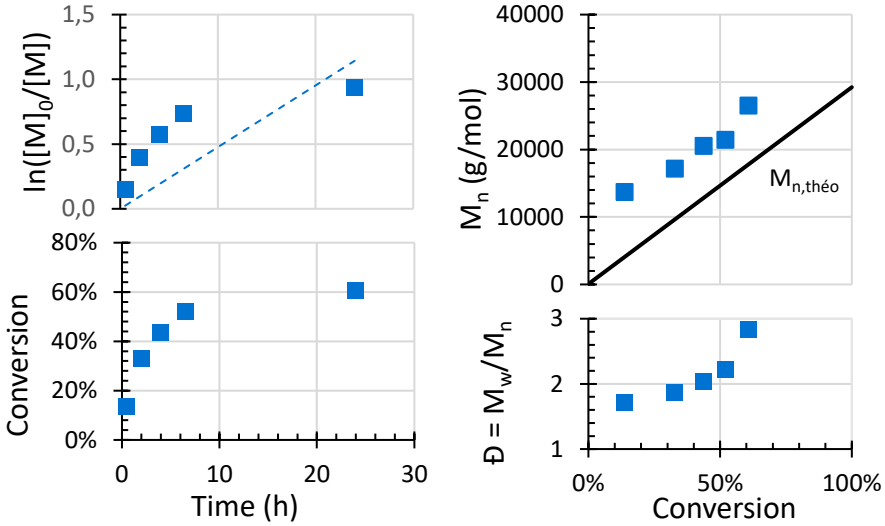


Figure 5.28 : Cinétique de polymérisation avec le système styrène/**3a**/Zn/AIBN, test **8.2** : 280/2/4/1. T = 90 °C, solvant dioxane.

Une conversion élevée est atteinte (environ 60 %), et les masses molaires augmentent en fonction de la conversion, de manière presque linéaire malgré des masses élevées au début de la polymérisation. Cependant, les dispersités augmentent également rapidement, et sont donc relativement élevées (1,71 ≤ Đ ≤ 2,84). De nouveau, le contrôle de la polymérisation n'est donc pas établi, mais ces résultats indiquent que le complexe de titane affecte la polymérisation. C'est la première fois qu'un tel effet est observé avec ce type de complexe.

Sur la base de ces premiers résultats, il nous semble nécessaire de produire des quantités plus importantes de complexe **3a**, et de tester celui-ci, ainsi que ses analogues, pour la polymérisation de différents systèmes. Notamment, les polymérisations contrôlées du MMA et du VAc, qui n'ont pas été réalisées avec **Cp_2TiCl_2**, sont un objectif important pour la suite du projet.

5.4. Conclusion et perspectives

Les synthèses de complexes de titane variés ont été réalisées dans cette partie.

Deux complexes semi-titanocènes, **1a** avec un ligand phénoxy, et **2** avec un Cp fonctionnalisé par un groupe aryle, ont été synthétisés avec succès.

Les complexes à ligands bidentés N,O ou tétradentés N_2O_2 sont très importants pour cette étude car ils sont de très bons catalyseurs de la CIP vivante des oléfines, et les estimations de BDE ont prédit des propriétés appropriées pour l'OMRP. Par exemple, la BDE de la liaison Ti–C entre l'agent de contrôle issu de **3a** et le bout de chaîne polystyrène est de 9,7 kcal/mol. De même, cette BDE est de 10,3 kcal/mol pour **4f**, des valeurs très proches de celle obtenue avec **Cp_2TiCl_2**, 9,9 kcal/mol. Ils représentent donc des complexes prometteurs pour combiner la CIP et l'OMRP des monomères oléfines et monomères polaires grâce au titane.

Les ligands N,O **L^{3a-e}** ont été synthétisés par condensation sur des dérivés acétylacétones possédant des groupements -CF_3. Des conditions parfois dures ont été nécessaires pour conduire les réactions, mais les ligands ont pu être isolés avec des rendements acceptables.

Ces ligands ont été utilisés pour produire les complexes en utilisant la procédure de Mecking *et al.*[9] par l'utilisation du précurseur $TiCl_2(NMe_2)_2$. Le complexe original de Mecking **3a**, a été obtenu, mais les analogues différemment substitués n'ont pas encore pu être synthétisés. La synthèse de ces complexes est en cours au sein de l'équipe CP2M, Univ. Lyon I, collaborateurs de ce projet.

Les ligands tétradentés N_2O_2 **L^{4a-d}** et **L^{4f}** ont été préparés avec succès, dans des conditions douces (température ambiante). La réaction des ligands N_2O_2 (protonés ou sous forme de sel disodium) avec $TiCl_4$ a conduit aux complexes de titane recherchés.

Enfin, un nouveau ligand tridenté N_2O **L^{5a}** a été préparé avec succès et caractérisé par RMN. Cependant, le complexe correspondant n'a pas encore été obtenu.

Certains des complexes obtenus ont été testés en OMRP. Comparé au complexe commercial Cp_2TiCl_2, le semi-titanocène à ligand phénoxy n'a pas permis d'obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation. Les premiers tests sur le complexe de Mecking indiquent qu'il permet effectivement l'amorçage de la polymérisation par réduction du benzaldéhyde, et que cette polymérisation se poursuit à des conversions élevées pour un amorçage avec le benzaldéhyde ou avec l'amorceur conventionnel AIBN. Cependant, le contrôle de la polymérisation n'a pas encore pu être établi et les dispersités sont élevées. D'autres tests d'OMRP doivent encore être réalisés avec ce complexe et ses analogues.

Les tests de CIP sont également en cours grâce à nos collaborateurs sur ce projet, le groupe de Vincent Monteil, au laboratoire CP2M. Les premiers résultats obtenus par son équipe indiquent que certains des nouveaux complexes synthétisés ici présentent une activité significative en CIP.

Méthodes expérimentales

Matériel

AIBN (Sigma-Aldrich), et CaH_2 (TCI) ont été utilisés tels que reçus. La poudre de Zn (Sigma-Aldrich) a été lavée à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau, à l'éthanol et à l'éther diéthylique, puis séchée, selon une procédure usuelle.[43] Les solvants (1,4-dioxane, THF, DCM, toluène, pentane, heptane) fournis par Sigma-Aldrich sous forme anhydre ont été gardés sur CaH_2 au moins 24 h et distillés sous vide, puis dégazés par bullage d'argon et conservés sur tamis moléculaire 3 Å. Le dioxane a été conservé à 5 °C et le THF à -30 °C. Le styrène (Sigma-Aldrich) a été séché au moins 24 h sur CaH_2, distillé sous vide, dégazé par bullage d'argon, puis conservé au congélateur à -30 °C. Les amorceurs SO et BA (Sigma-Aldrich) ont été séchés sur $CaCl_2$ et distillés sous vide, dégazés par 3 cycles vide-argon, et conservés à 5 °C. L'organomagnésien $ClMgCH_2Ph$ (solution dans le THF, Sigma-Aldrich) a été titré avant utilisation.[44] Les réactifs suivants, utilisés lors de la préparation des ligands et des complexes, ont été utilisés tels que fournis par Sigma-Aldrich : $TiCl_4$ (sous forme liquide), $CpTiCl_3$, BCl_3 (1 M en solution de toluène), cyclopentadiène, acétylacétone, 1,1,1-trifluoroacétylacétone, 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-acétylacétone, 2,6-difluoroaniline, 2,6-diisopropylaniline, pentafluoroaniline, phényl-lithium (1,9 M en solution dans le dibutyléther), n-butyllithium (2,5 M en solution d'hexanes), 1,2-ethylènediamine, 1,3-propylènediamine, pipéridine, chlorure de triméthylsilyle (TMSCl). L'ortho-phénylènediamine (Sigma-Aldrich) a été recristallisée avant utilisation. Les réactifs suivants, utilisés pour la préparation des ligands et des complexes, ont été utilisés tels que fournis par TCI : $TiCl_4$ (1 M en solution de toluène), $CpTiCl_3$, $Ti(NMe_2)_4$. $TiCl_4(THF)_2$ a été produit par ajout de THF à $TiCl_4$ en solution de DCM puis filtration, et est utilisé ainsi sans purification supplémentaire ou caractérisation.[45]

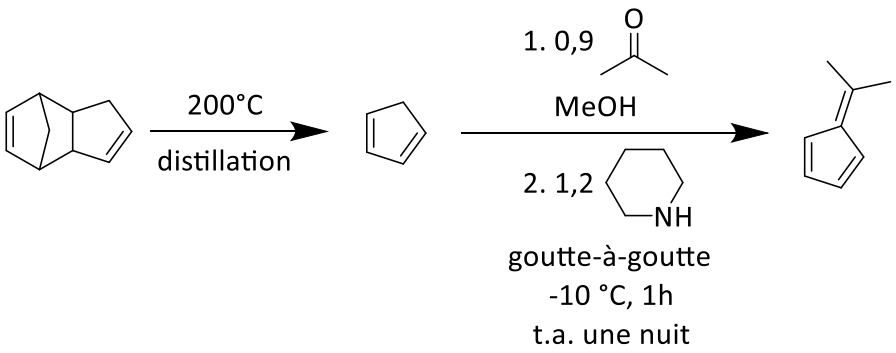
La verrerie utilisée a été conservée à l'étuve à 70 °C pour au moins 24 h avant utilisation. Toutes les synthèses impliquant des complexes de titane sensibles à l'oxygène ou à l'humidité ont été réalisées sous argon, en utilisant les techniques de Schlenk. De même, toutes les polymérisations sont conduites sous argon en utilisant les techniques de Schlenk, avec de la verrerie équipée de robinets et/ou des tubes scellés par bouchons septums. Les prélèvements sont réalisés *via* un septum, à l'aide de seringues étanches.

Méthodes de synthèse

Les spectres complets (sous forme graphique) des produits décrits dans cette section sont donnés en Annexe A.

Ligands :

6,6-diméthylfulvène (**Fv**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[46]

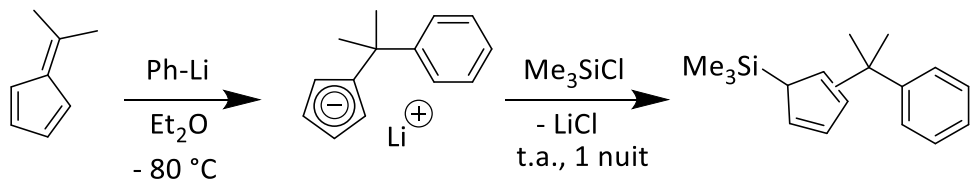
Le réactif Cp est obtenu par craquage thermique du dimère Cp_2. Pour cela, le dimère est distillé pendant environ 4 h sous atmosphère d'argon depuis un ballon chauffé à 200 °C. Le réactif (liquide incolore) est collecté lorsque la température de la vapeur atteint 38-42 °C. Le liquide est maintenu à -20 °C dans un bain glace-sel.

Cp (8,92 g, 135 mmol, 1 équiv.) est ajouté à un ballon équipé d'un barreau aimanté, avec 9 mL d'acétone (121 mmol, 0,9 équiv.), et 70 mL de méthanol. 16 mL de pipéridine (161 mmol, 1,2 équiv.) sont ajoutés goutte-à-goutte, à -10 °C, avec agitation. La mélange réactionnel prend lentement une couleur jaune. La réaction est agitée pendant une nuit à t.a. Puis la solution est neutralisée avec 11 mL d'acide acétique, versée dans 200 mL d'eau distillée, et extraite deux fois à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée au sulfate de magnésium et le solvant est retiré par évaporateur rotatif. Le produit est obtenu sous forme d'huile jaune (7 g, 54 %).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[15]

RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 6,55-6,45 (m, 4H, vinylique), 2,21 (s, 6H, $-CH_3$).

(2-phénylisopropyl)-1-triméthylsilyl-cyclopenta-2,4-diène (**L²**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[14]

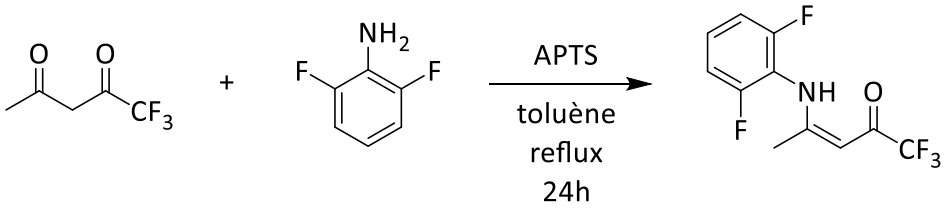
Le diméthylfulvène (3 g, 28 mmol, 1 équiv.) est ajouté goutte-à-goutte au phényllithium (14,9 mL de solution à 1,9 M, 28 mmol, 1 équiv.) dans 10 mL de diéthyléther à -78 °C. Le mélange est ramené à t.a. sous agitation pendant 20 minutes. La suspension blanche

obtenue est canulée sur une solution de TMSCl (3,6 mL, 28 mmol, 1 équiv.) dans 15 mL de THF. Le mélange est agité pendant une nuit, puis versé dans l'eau glacée. La solution est extraite à l'éther de pétrole, séchée avec $MgSO_4$, puis le solvant est évaporé. Le produit est purifié par distillation sous vide (80-100 °C). Le produit est obtenu sous forme d'huile jaune sombre (1,57 g, 22 %).

Le spectre RMN n'est pas en accord avec les données de la littérature pour ce produit.[14] Une explication de cette incohérence est fournie en Annexe A à la suite du spectre correspondant.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,30 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, *ortho*), 7,25 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H, *meta*), 7,15, 6,39 (br s, 1H, vinylique), 6,30 (br s, 1H, vinylique), 6,16 (br s, 1H, vinylique), 3,25 (s, 1H, Me_3Si-C**H**), 1,56 (s, 6H, 2 -CH_3), -0,02 (s, 9H, -$Si(CH_3)_3$).

4-(2,6-difluorophénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{3a}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[9]

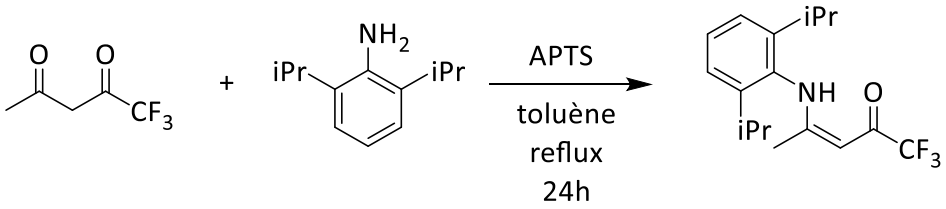
Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique, diluer la 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione (3 g, 19,5 mmol, 1 équiv.) dans du toluène. Ajouter l'aniline (3 g, 23,4 mmol, 1,2 équiv.) et l'APTS (5 %$_{mol.}$). Agiter 24 h à reflux avec un condensateur et un ballon d'argon. Un montage de Soxhlet, rempli de tamis moléculaire activé, est placé entre le ballon et le condensateur. Le solvant est évaporé et le produit est recristallisé dans l'éthanol. Le produit est obtenu sous forme de cristaux blancs (2,5 g, 48 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[9,21]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 11,89 (br s, 1H, NH), 7,38-7,28 (m, 1H, *para*), 7,04 (t, *J* = 8,0 Hz, 2H, *meta*), 5,66 (s, 1H, vinylique), 2,02 (s, 3H, -CH_3).

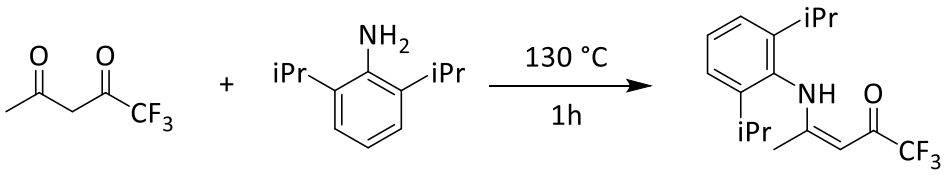
RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -76,81 (s, 3F, -CF_3), -117,67 (s, 2F, *ortho*).

4-(2,6-diisopropylphénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{3b}**) :



Procédure a : Le produit est synthétisé par une procédure similaire au produit précédent, en utilisant l'aniline appropriée.

Le produit est obtenu sous forme de cristaux blancs (528 mg, 12 %).



Procédure b : Une autre procédure de la littérature peut également être utilisée.[21]

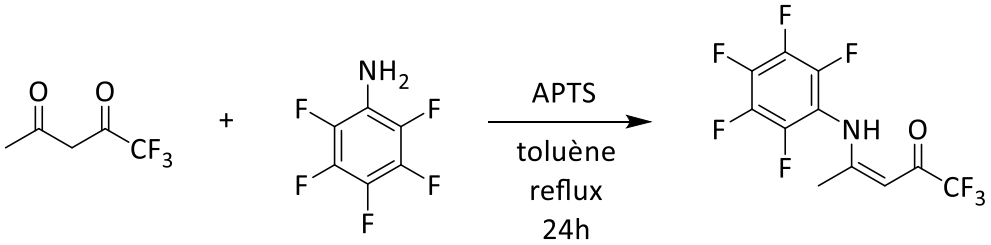
La 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione et la 2,6-diisopropylaniline sont mélangées sous argon et ajoutées dans un tube scellé sous argon. Le mélange est chauffé à 130 °C sous agitation pendant 1h. Après refroidissement, l'eau est retirée par décantation puis toute trace restante est évaporée sous vide. Le produit solide brut est recristallisé dans l'éthanol. Le produit est obtenu sous forme de cristaux blanc-gris (2,1 g, 56 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[18]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 12,19 (br s, 1H, NH), 7,36 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, *para*), 7,22 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, *meta*), 5,56 (s, 1H, vinylique), 2,93 (hept, *J* = 7,0 Hz, 2H, -C**H**$(CH_3)_2$), 1,81 (s, 3H, NC-C**H**$_3$), 1,23 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H, -CH(C**H**$_3)_2$), 1,17 (d, *J* = 6,8 Hz, 6H, -CH(C**H**$_3)_2$).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -76,44 (s, 3F, $-CF_3$).

<u>4-(pentafluorophénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{3c}**) :</u>



Le produit est synthétisé par une procédure similaire au produit précédent (**Procédure a**), en utilisant l'aniline appropriée.

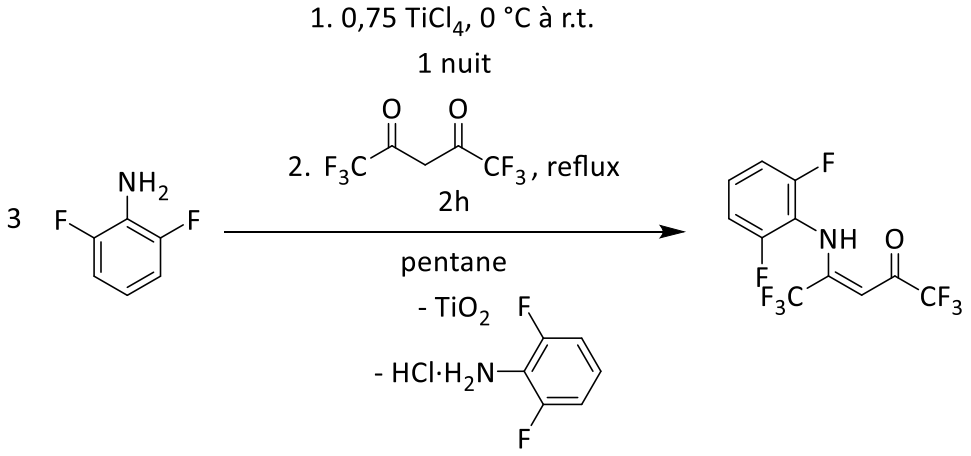
Le produit est obtenu sous forme de cristaux orange pâle (540 mg, 31 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[17]

RMN ^{1}H (400 MHz, C_6D_6) : δ 11,61 (br s, 1H, NH), 5,35 (s, 1H, vinylique), 1,05 (s, 3H, $-CH_3$).

RMN ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) : δ -76,73 (s, 3F, $-CF_3$), -146,13 (dd, *J* = 21,8, 4,9 Hz, 2F, *ortho*), -154,88 (t, *J* = 22,2 Hz, 1H, *para*), -161,80 (td, *J* = 22,4, 5,6 Hz, 2F, *meta*).

4-(2,6-difluorophénylamino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-3-èn-2-one (**L^{3d}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[17,19,20]

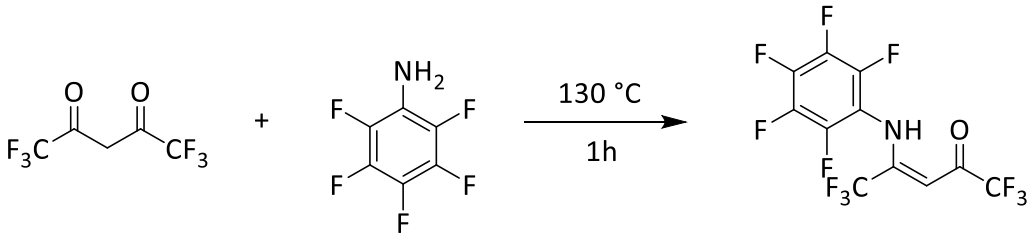
On ajoute $TiCl_4$ (9,3 mL, solution à 1 M dans le toluène, 9,3 mmol, 0,75 équiv.) à l'aniline (4,8 g, 37,1 mmol, 3 équiv.) en solution dans le pentane, à 0 °C. Un précipité se forme lentement, et le mélange réactionnel formé est agité 1 nuit à t.a. La 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (2,6 g, 12,4 mmol, 1 équiv.) est ajoutée et le mélange est chauffé à reflux 2h. TiO_2 formé est retiré par filtration, et l'hydrochlorure d'anilinium par extraction eau/pentane. Le produit brut est recristallisé dans l'éthanol. Le produit est obtenu sous forme de cristaux jaune pâle (641 mg, 16 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[17]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 10,91 (br s, 1H, NH), 7,45-7,34 (m, 1H, *para*), 7,02 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H, *meta*), 6,14 (s, 1H, vinylique).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -67,92 (s, 3F, NC-C**F**$_3$), -77,44 (s, 3F, OC-C**F**$_3$), -116,90 (s, 2F, *ortho*).

4-(pentafluorophénylamino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-3-èn-2-one (**L^{3e}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure similaire à celle utilisée pour **L^{3b}** (**Procédure b**), en utilisant l'aniline et la dicétone appropriées.

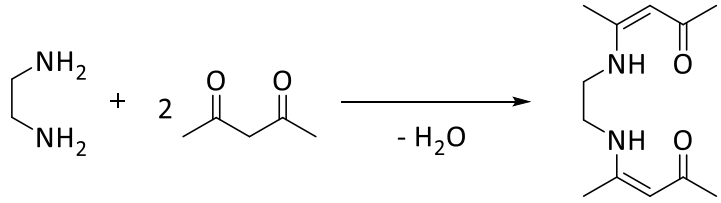
Le produit est obtenu sous forme de cristaux blancs (165 mg, 6 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[17,22]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 10,72 (br s, 1H, NH), 6,22 (s, 1H, vinylique).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -67,88 (s, 3F, NC-C**F**$_3$), -77,59 (s, 3F, OC-C**F**$_3$), -143,32 (d, *J* = 20,5 Hz, 2F, *ortho*), -150,36 (t, *J* = 21,1 Hz, 1F, *para*), -160,39 (t, *J* = 19,8 Hz, 2F, *meta*).

4,4'-(éthylène-bis(amino))-bis(pent-3-èn-2-one) (**L^{4a}**) :



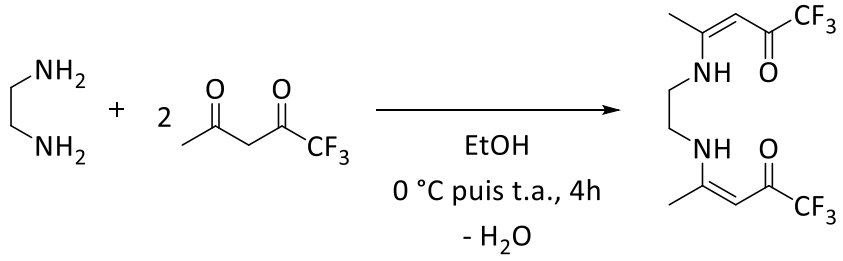
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[23]

L'éthylène diamine (3 g, 50 mmol, 1 équiv.) est ajoutée goutte-à-goutte à la 2,4-pentanedione (10 g, 100 mmol, 2 équiv.). La réaction est fortement exothermique et l'eau formée est éliminée directement par évaporation. Le produit brut est recristallisé dans l'eau. Le produit est obtenu sous forme de poudre blanche (11,20 g, quant.).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[26]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 10,89 (br s, 2H, NH), 4,99 (s, 2H, vinylique), 3,42 (s, 4H, -CH_2-), 2,00 (s, 6H, OC-C**H**$_3$), 1,90 (s, 6H, NC-C**H**$_3$).

4,4'-(éthylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4b}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[23,27]

La procédure est similaire à celle utilisée pour le ligand **L^{4a}**, mais la trifluoroacétylacétone ayant une température d'ébullition similaire à celle de l'eau, le mélange doit être refroidi et dilué avec de l'éthanol pour éviter la perte du réactif. Le produit est recristallisé dans l'éthanol.

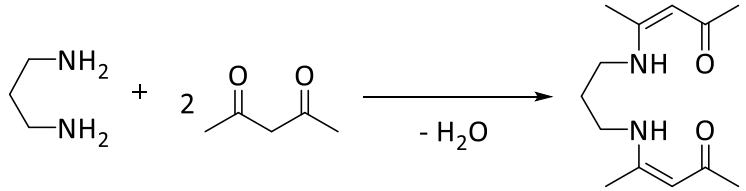
Le produit est obtenu sous forme de poudre jaunâtre (420 mg, 10 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[27]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 11,21 (br s, 2H, NH), 5,40 (s, 2H, vinylique), 3,63 (s, 4H, -CH_2-), 2,09 (s, 6H, -CH_3).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -76,67 (s, 6F, -CF_3).

4,4'-(triméthylène-bis(amino))-bis(pent-3-èn-2-one) (**L^{4c}**) :



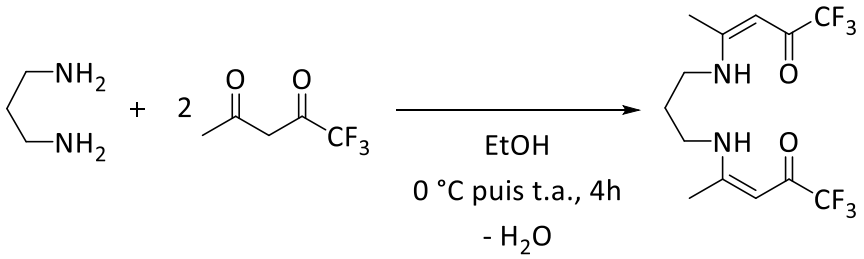
Le produit est synthétisé par une procédure similaire à celle utilisée pour **L^{4a}**, en utilisant la diamine appropriée.

Le produit est obtenu sous forme de poudre marron (4,03 g, 84 %).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[47]

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 10,86 (br s, 2H, NH), 4,97 (s, 2H, vinylique), 3,35 (q, *J* = 6,3 Hz, 4H, N-C**H**$_2$-), 1,99 (s, 6H, OC-C**H**$_3$), 1,91 (s, 6H, NC-C**H**$_3$), 1,90-1,81 (m, 2H, CH_2-C**H**$_2$-CH_2).

4,4'-(triméthylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4d}**) :



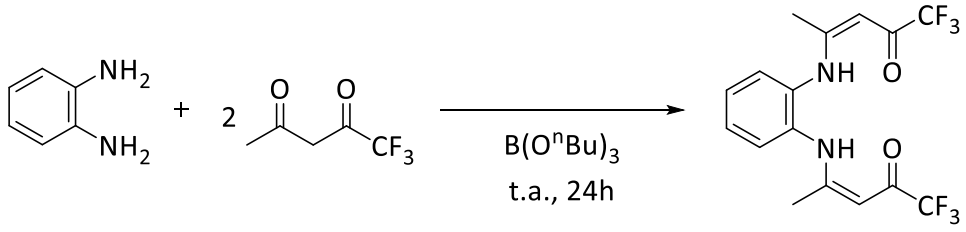
Le produit est synthétisé par une procédure similaire à celle utilisée pour **L^{4b}**, en utilisant la diamine appropriée.

Le produit est obtenu sous forme de poudre jaune-orange (100 mg, 6 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 11,23 (br s, 2H, NH), 5,39 (s, 2H, vinylique), 3,51 (d, *J* = 5,7 Hz, 4H, N-C**H**$_2$-), 2,11 (s, 6H, -CH_3), 2,07-2,00 (m, 2H, CH_2-C**H**$_2$-CH_2).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -76,64 (s, 6F, -CF_3).

4,4'-(1,2-phénylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4f}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[29]

La 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione (3,08 g, 20 mmol, 2 équiv.) est ajoutée à une solution d'orthophénylènediamine (1,08 g, 10 mmol, 1 équiv.) dans le tributylborate (23 g). La solution est agitée 24 h à t.a. et prend une coloration jaune. Du chloroforme (70 mL) et de l'eau (140 mL) sont ajoutés, et le mélange est agité 5 minutes. Puis le produit

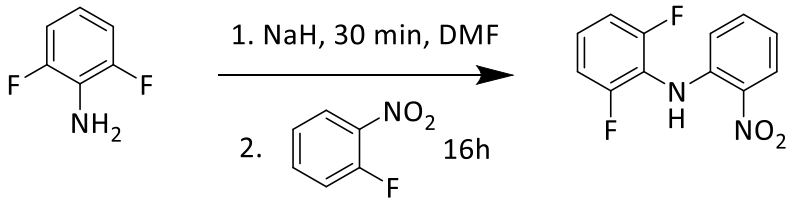
est extrait par $CHCl_3$. Les phases organiques réunies sont évaporées, puis le produit brut est recristallisé dans l'éthanol. Le produit est obtenu sous forme de cristaux jaune vif (1 g, 26 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[31]

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) : δ 12,38 (br s, 2H, NH), 6,66 (dd, *J* = 5,9, 3,5 Hz, 2H, *meta*), 6,36 (dd, *J* = 5,8, 3,6 Hz, 2H, *ortho*), 5,37 (s, 2H, vinylique), 1,19 (s, 6H, -CH_3).

RMN ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) : δ -76,42 (s, 6F, -CF_3).

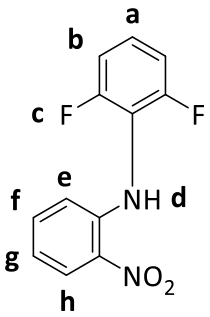
2,6-difluoro-N-(2-nitrophényl)aniline (**F_2-A-NO_2**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[38]

La 2,6-difluoroaniline (5 g, 38,73 mmol, 1,5 équiv.) est dissoute dans le DMF, puis l'hydrure de sodium (1,55 g de dispersion à 60 $\%_{mass.}$ dans l'huile minérale, 38,73 mmol, 1,5 équiv.) est ajouté et le mélange est agité 30 min. Le 2-fluoronitrobenzene (3,64 g, 25,82 mmol, 1 équiv.) est ajouté et le mélange est agité 16 h. Le mélange est neutralisé par une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis dilué au diéthyléther. La phase organique est lavée avec de l'eau, puis une solution saturée en NaCl, et enfin séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant acétate d'éthyle/éther de pétrole). Le produit est obtenu sous forme de cristaux jaunes (2,80 g, 43 %).

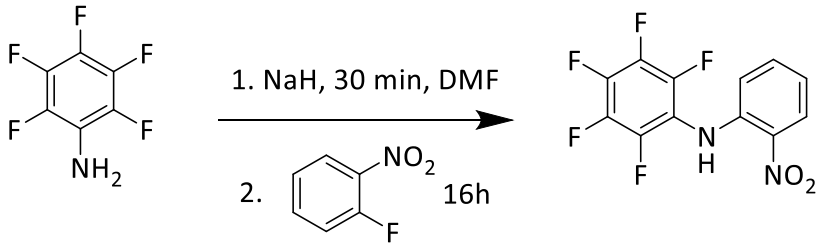
Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[48]



RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 9,03 (br s, 1H, **d**), 8,23 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, **h**), 7,42 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, **f**), 7,32-7,18 (m, 2H, **a**), 7,05 (t, *J* = 8,1 Hz, 2H, **b**), 6,86 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, **g**), 6,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, **e**).

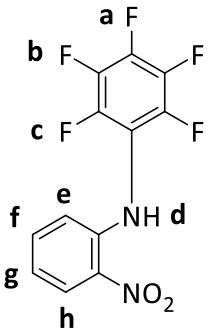
RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -117,38 (s, 2F, **c**).

Pentafluoro-N-(2-nitrophényl)aniline (**F_5-A-NO_2**) :



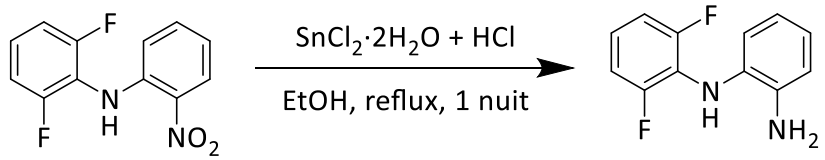
Le produit est synthétisé par une procédure similaire au produit précédent, en utilisant l'aniline appropriée.

Le produit est obtenu sous forme de cristaux orange (1,87 g, 31 %).



RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 9,03 (br s, 1H, **d**), 8,26 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H, **h**), 7,48 (t, *J* = 7,6 Hz, 1H, **f**), 6,96 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, **g**), 6,69 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H, **e**). RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -144,90 (d, *J* = 19,6 Hz, 2F, **c**), -156,62 (t, *J* = 21,3 Hz, 1F, **a**), -161,01 (t, *J* = 20,6 Hz, 2F, **b**).

2,6-difluoro-N-(2-aminophényl)aniline (**F_2-A-NH_2**) :



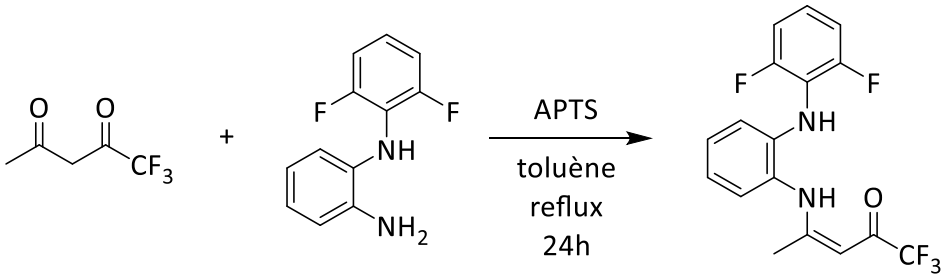
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[39,49]

$SnCl_2$·H2O (12,62 g, 55,95 mmol), l'acide chlorhydrique (19 mL) et l'éthanol anhydre (14 mL) sont mélangés dans un ballon sous argon. Le mélange est chauffé à reflux 1h, puis la 2,6-difluoro-N-(2-nitrophényl)aniline (2,80 g, 11,19 mmol) est ajoutée lentement dans le mélange, qui est chauffé à reflux sous agitation pendant la nuit. Après refroidissement, le milieu réactionnel est basifié à pH = 8 avec une solution de NaOH. La phase aqueuse est extraite 3 fois avec du DCM, et les phases organiques réunies sont séchées sur $MgSO_4$ et concentrées à pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (DCM/éther de pétrole). Le produit est obtenu sous forme de cristaux blancs (1,51 g, 61 %).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 6,96-6,88 (m, 4H, aromatiques), 6,79 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H, aromatique), 6,76-6,69 (m, 2H, aromatiques), 5,09 (br s, 1H, -NH-), 3,76 (br s, 2H, -NH_2).

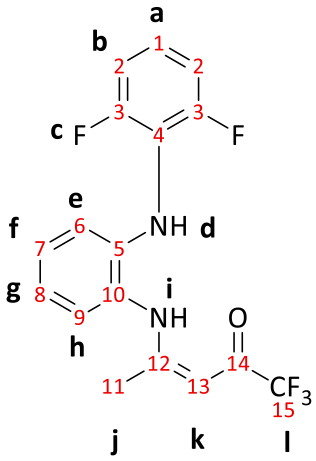
RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -123,55 (s, 2F, *ortho*).

4-(2-(2,6-difluorophénylamino)phénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{5a}**) :



Le produit est synthétisé par une procédure similaire à la synthèse de **L^{3a}** en utilisant la 2,6-difluoro-N-(2-aminophényl)aniline synthétisée précédemment. Un solide brut pâteux/huileux est récupéré après évaporation du solvant. La recristallisation dans l'éthanol ne permet pas d'isoler le produit pur. Le produit brut est chromatographié sur une colonne de silice (DCM/éther de pétrole, 1:2). Après évaporation de l'éluant, le produit est obtenu sous forme de poudre marron (890 mg, 36 %).

L'assignation des signaux RMN ^{1}H et ^{13}C a été faite sur la base des spectres 1D (^{1}H, ^{13}C{^{1}H} proton, DEPT-135°) et 2D (COSY, HSQC).



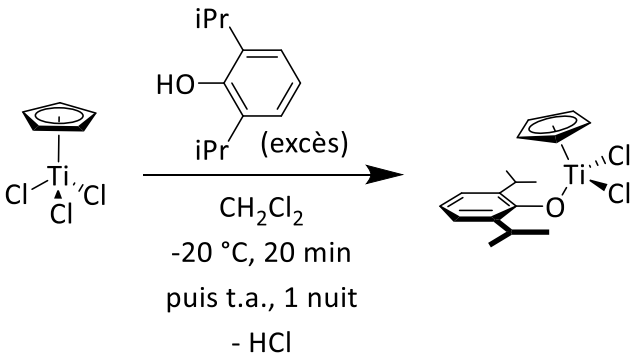
RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 12,11 (br s, 1H, **i**), 7,22 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H, **g**), 7,15-7,05 (m, 2H, **a** + **e**), 7,02-6,90 (m, 3H, **b** + **f**), 6,70 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H, **h**), 5,61 (s, 1H, **k**), 5,36 (br s, 1H, **d**), 2,07 (s, 3H, **j**).

RMN ^{19}F (376 MHz, $CDCl_3$) : δ -76,66 (s, 3F, **l**), -119,87 (s, 2F, **c**).

RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ 170,46 (C_{14}), 157,36 (d, *J* = 248 Hz, C_3), 139,97 (C_{12}), 129,22 (C_8), 127,56 (C_6), 124,93 (t, *J* = 9 Hz, C_1), 120,82 (C_7), 115,53 (C_9), 112,12 (d, *J* = 23 Hz, C_2), 91,15 (C_{13}), 20,06 (C_{11}). Les signaux des carbones quaternaires C_4, C_5, C_{10} et C_{15} n'apparaissent sur aucun des spectres observés.

Complexes :

Dichlorure de cyclopentadiényl-(2,6-diisopropylphénoxy)titane(IV) (**1a**) :



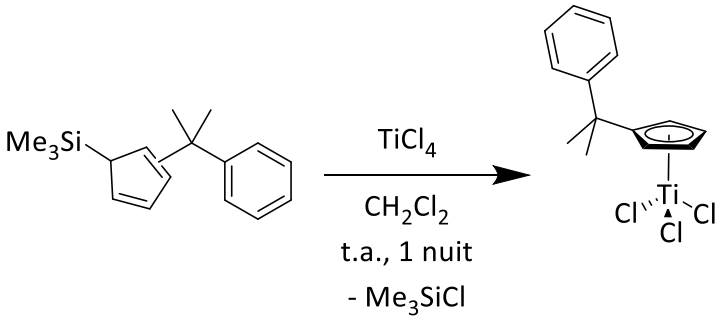
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[13]

Le 2,6-diisopropylphénol (3,98 g, 22,36 mmol, 3 équiv.) en solution de CH_2Cl_2 est ajouté à une solution de CH_2Cl_2 (50 mL) contenant $CpTiCl_3$ (2 g, 9,12 mmol, 1 équiv.) à -25 °C. Le milieu réactionnel est agité à t.a. pendant la nuit. Le solvant est évaporé, le solide est redissous dans le toluène et cette solution est filtrée. Le solvant est évaporé à pression réduite. Le solide est recristallisé dans EtO_2 à -30 °C. Le produit est obtenu sous forme de gros cristaux rouge vif (1,61 g, 49 %).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[13]

RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) : δ 6,99 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H, *meta*), 6,94 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, *para*), 6,14 (s, 1H, Cp), 6,07 (s, 4H, Cp), 3,39 (hept, *J* = 6,7 Hz, 2H, C**H**$(CH_3)_2$), 1,21 (d, *J* = 6,8 Hz, 12H).

Trichlorure de (2-phénylisopropyl)-cyclopentadiényl-titane(IV) (**2**) :



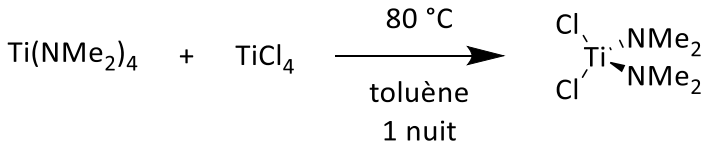
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[14]

$TiCl_4$ est dissous dans le dichlorométhane anhydre (10 mL). Le ligand est dégazé dans un tube scellé et également dissous dans le DCM (5 mL). Le ligand est ajouté lentement au précurseur de titane avec une seringue. Le mélange est agité pendant la nuit à t.a. Le solvant est évaporé. La recristallisation du produit dans le DCM semble difficile, une pâte se forme à -30 °C. Le produit est alors précipité pour obtenir un solide comportant des impuretés, puis recristallisé dans le DCM. Le produit est alors obtenu sous forme de poudre marron (323 mg, 20 %).

Comme pour le ligand correspondant, le spectre RMN n'est pas en accord avec les données de la littérature.[14] Cependant, les données spectrales sont proches de celles de complexes de structures similaires décrits dans le même article. Une explication de cette incohérence est fournie en Annexe A à la suite du spectre correspondant.

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,33-7,17 (m, 5H, Ph), 7,03 (t, *J* = 2,7 Hz, 2H, Cp), 6,87 (t, *J* = 2,7 Hz, 2H, Cp), 1,85 (s, 6H, -CH_3).

Dichloro-diamido-titane(IV) (**$TiCl_2(NMe_2)_2$**) :



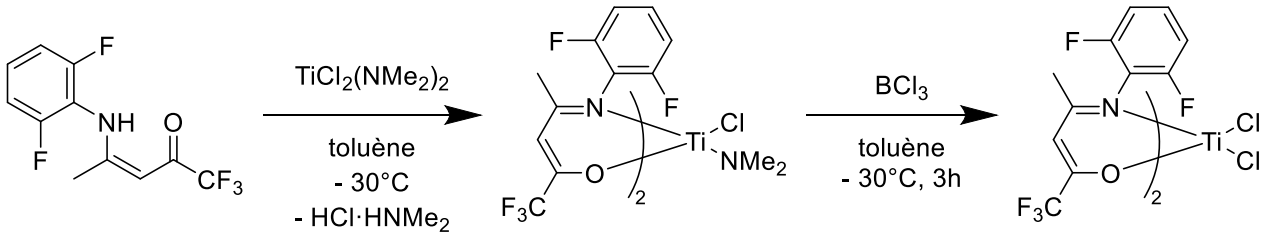
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature. [50,51]

Les complexes de titane sont mélangés en proportions égales (4,46 mmol, soit 1 g et 0,846 g, respectivement), dans 50 mL de toluène, à 0 °C. Le mélange est agité à 80 °C pendant la nuit. Après refroidissement, un dépôt noir est retiré par filtration puis la solution est concentrée sous pression réduite. Le solide obtenu est lavé avec du toluène froid et séché sous vide. Le produit est obtenu sous forme de poudre rouge-marron (1,5 g, 81 %).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[50,51]

RMN ^{1}H (400 MHz, C_6D_6) : δ 2,96 (s, -CH_3).

Dichlorure de bis[κ^2-N,O-4-(2,6-difluorophénylimino)-1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato]-titane(IV) (**3a**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[9]

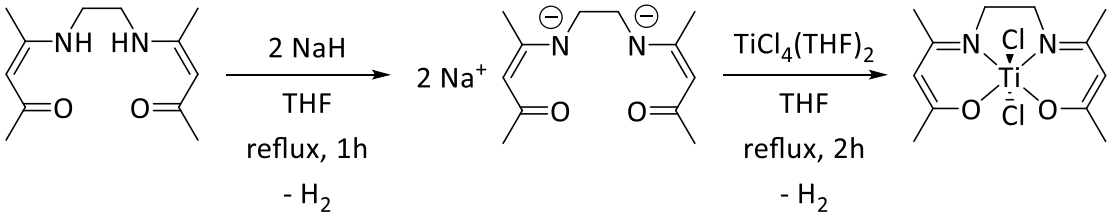
Sous argon, à -30 °C, le ligand (707 mg, 2,66 mmol, 2 équiv.) est ajouté goutte-à-goutte, en solution de toluène, au précurseur de titane (276 mg, 1,33 mmol, 1 équiv.), également en solution de toluène. Une fois la solution revenue à température ambiante, le précipité formé est retiré par filtration. BCl_3 (1,33 mL de solution à 1M dans le toluène, 1,33 mmol, 1 équiv.) est ajouté à -30 °C puis le mélange est agité 3 h à t.a. Le solvant est évaporé, et le complexe est lavé au pentane. Le produit est obtenu sous forme de poudre rouge brique (86 mg, 10 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[9]

RMN ^{1}H (400 MHz, C_6D_6) : δ 6,63-6,41 (br, 6H, aromatiques), 5,76-5,64 (br, 2H, vinyliques), 1,19 (s, 6H, -CH_3).

RMN ^{19}F (376 MHz, C_6D_6) : δ -73,61 (br), -76,52 (br) [plusieurs signaux se recouvrent, total 6F, -CF_3], -114,01 (br), -118,40 (br) [plusieurs signaux se recouvrent, total 4F, *ortho*).

Dichlorure de [κ⁴-N_2,O_2-4,4'-(éthylène-bis(imino))-bis(pent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4a**) :



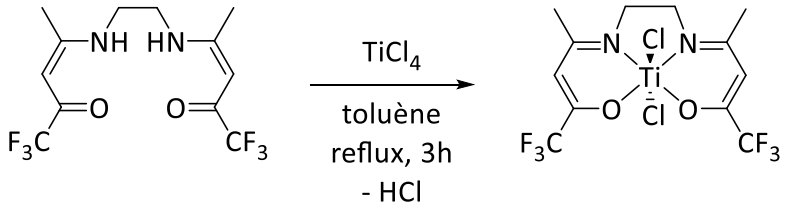
Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[32]

L'hydrure de sodium (préalablement lavé pour retirer l'huile minérale formant la suspension prélevée, 0,503 g de suspension à 60 %, 12,58 mmol, 2 équiv.) est ajouté au ligand (1,41 g, 6,30 mmol, 1 équiv.) en solution de THF. La solution est agitée jusqu'à la fin de l'émission de H_2, puis chauffée 1 h à reflux. Le précurseur $TiCl_4(THF)_2$ (2,10 g, 6,29 mmol, 1 équiv.) est ajouté en suspension dans le THF, et le mélange est chauffé 2h à reflux. Après refroidissement, le solvant est évaporé et le solide obtenu est extrait à plusieurs reprises en recondensant un même volume de THF dans le tube de réaction, puis en filtrant le solide dissous. Cela permet de retirer NaCl formé pendant la réaction. Le solide est enfin lavé au toluène. Le produit est obtenu sous forme de poudre rouge sombre (1,32 g, 61 %).

Le spectre RMN est en accord avec les données de la littérature.[32]

RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 5,42 (s, 2H, vinylique), 3,81 (s, 4H, N-C**H**$_2$), 2,10 (s, 6H, -CH_3), 1,99 (s, 6H, -CH_3).

Dichlorure de [κ⁴-N_2,O_2-4,4'-(éthylène-bis(imino))-bis(1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4b**) :



Le produit est synthétisé par une procédure adaptée de la littérature.[33]

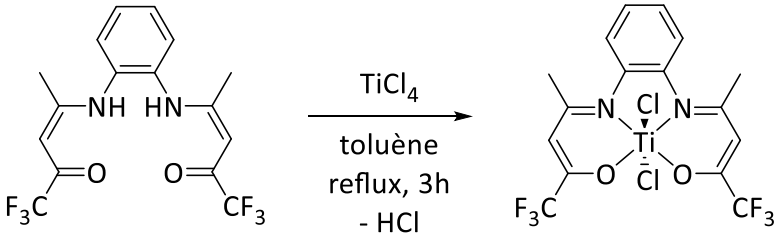
Une solution de $TiCl_4$ (204 mg, 1,07 mmol, 1,2 équiv.) dans le toluène (15 mL) est canulée sur une suspension du ligand (300 mg, 0,9 mmol, 1 équiv.) dans le toluène. Le mélange orange est chauffé à reflux 3 h pour produire une suspension rouge sombre. Le solvant est évaporé sous vide. Le solide rouge obtenu est redissous dans CH_2Cl_2 et précipité dans le pentane. Le produit est obtenu sous forme de poudre rouge clair (254 mg, 51 %).

Les spectres RMN sont en accord avec les données de la littérature.[33]

RMN ^{1}H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ 6,10 (s, 2H, vinylique), 3,97 (s, 4H, N-C**H**$_2$), 2,31 (s, 6H, -CH_3).

RMN ^{19}F (376 MHz, CD_2Cl_2) : δ -73,16 (s, 6F, -CF_3).

Dichlorure de [κ^4-N_2,O_2-4,4'-(1,2-phénylène-bis(imino))-bis(1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4f**) :



Le produit est synthétisé par une procédure similaire à celle utilisée pour synthétiser **4b**. Le produit est lavé au toluène pour retirer une impureté soluble de couleur marron, puis le solide rouge est cristallisé à -30 °C dans le DCM en le recouvrant un volume 2 fois supérieur de pentane. Le produit est obtenu sous forme de cristaux rouge sombre (67 mg, 5 %). Une décomposition d'une partie du produit semble avoir eu lieu, la solution de pentane est colorée en marron sombre, et peu de produit final est récupéré.

Les spectres RMN ^{1}H et ^{19}F présente 2 isomères dans des proportions différentes. Ces deux isomères sont présents en solution, même lorsque le spectre est réalisé à partir des cristaux purs isolés pour l'analyse DRX. Le spectre complet, ainsi que les détails de l'analyse DRX, sont donnés en Annexe A. Le spectre RMN ^{13}C n'a pas été obtenu, le complexe étant trop instable par rapport au temps d'analyse nécessaire.

Isomère 1 :

RMN ^{1}H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7,45 (dd, *J* = 6,0, 3,3 Hz, 2H, *meta*), 7,29 (dd, *J* = 6,0, 3,3 Hz, 2H, *ortho*), 6,33 (s, 2H, vinyliques), 2,53 (s, 6H, -CH3).

RMN ^{19}F (376 MHz, CD_2Cl_2) : δ -72,99 (s, 6F, -CF_3).

Isomère 2 :

RMN ^{1}H (400 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7,38 (dd, *J* = 6,0, 3,4 Hz, 2H, *meta*), 7,18 (dd, *J* = 5,9, 3,4 Hz, 2H), 6,30 (s, 2H, vinyliques), 2,59 (s, 6H, -CH3).

RMN ^{19}F (376 MHz, CD_2Cl_2) : δ -73,39 (s, 6F, -CF_3).

Méthodes de polymérisation

Selon le mode d'activation utilisé, la polymérisation est amorcée par un des deux protocoles suivants.

Protocole A : Cette méthode est adaptée des travaux d'Asandei *et al.*[40,41,52] Le complexe, le zinc, et 10 mg de CaH_2 sont introduits dans un tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La réaction est agitée à t.a., la réduction prend généralement 5-10 minutes (la couleur change du rouge au vert). Le monomère (1 mL) et l'amorceur sont introduits dans un second tube scellé 15 mL et dégazés par bullage d'argon 10 min. Le premier tube est chauffé à 90 °C puis le contenu du second tube est ajouté rapidement au premier avec une seringue.

Protocole B : Cette méthode permet la synthèse in-situ d'un complexe titane-alkyle. Le protocole d'alkylation est basé sur une procédure de la littérature.[53,54] Le complexe et 10 mg de CaH_2 sont introduits dans un tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La température du mélange est abaissée à -80°, puis l'organomagnésien est ajouté sous agitation. On laisse alors le mélange revenir à température ambiante. L'alkylation prend généralement 15 minutes (la couleur change du rouge au violet). Le monomère est introduit à t.a. et le tube est immédiatement chauffé à 90 °C.

Pendant la polymérisation, des échantillons (< 0,05 mL) sont prélevés à différents intervalles pour analyser la cinétique. Pour la détermination de conversion par RMN ^1H, une goutte de l'échantillon (< 0,01 mL) est diluée dans $CDCl_3$. Pour la détermination de la distribution de masses molaires par SEC, le reste de l'échantillon est précipité dans le méthanol acidifié pour arrêter la polymérisation. Les espèces volatiles sont retirées sur évaporateur rotatif, puis le résidu solide est dissous dans le THF (contenant du toluène pour la calibration de la SEC) et filtré dans le tube d'analyse.

Méthodes d'analyse et caractérisation

Les analyses RMN ont été réalisées sur des spectromètres 400 MHz (Bruker ou Jeol). Les analyses SEC ont été réalisées, avec l'aide de M. Rollet, sur une chaîne de chromatographie Tosoh ECOSEC dans le THF (contenant du toluène). La calibration est basée sur des échantillons de polystyrène de masses molaires connues.

Pour déterminer l'évolution de la conversion à partir des spectres RMN de mélanges réactionnels, les signaux des polymères sont comparés aux signaux des monomères. Spécifiquement, pour le styrène, l'intégrale I_{sty} du doublet à 5,24 ppm, correspondant à 1H vinylique du monomère, est comparée à l'intégrale I_{PS} du massif à 1,20-2,30 ppm, correspondant à 3H aliphatiques dans la chaîne de polymère.

$$Conv = \frac{I_{PS}/_3}{I_{sty} + I_{PS}/_3}$$

Références

[1] K. Nomura, *Dalton Trans.* **2009**, 8811–8823.

[2] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, A. Imai, *Organometallics* **1998**, *17*, 2152–2154.

[3] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477–493.

[4] E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 914–922.

[5] P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135.

[6] E. Otten, A. A. Batinas, A. Meetsma, B. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5298–5312.

[7] R. Jr. Robinson, D. S. McGuinness, B. F. Yates, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 3006–3015.

[8] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363–2449.

[9] S.-M. Yu, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13204–13205.

[10] J. P. Corden, W. Errington, P. Moore, M. G. H. Wallbridge, *Chem. Commun.* **1999**, 323–324.

[11] J. Tian, W. Feng, S. Liu, Z. Li, *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 2785–2793.

[12] Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics* **2010**, *29*, 2394–2396.

[13] K. Nomura, N. Naga, M. Miki, K. Yanagi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7588–7597.

[14] J. Saßmannshausen, A. K. Powell, C. E. Anson, S. Wocadlo, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 84–94.

[15] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849–1853.

[16] E. H. Licht, H. G. Alt, M. M. Karim, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 275–287.

[17] S.-M. Yu, Metal Complexes with Enolatoimine Ligands for Controlled Olefin Polymerizations, University of Konstanz, **2009**.

[18] S.-M. Yu, U. Tritschler, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4612–4618.

[19] R. Carlson, U. Larsson, L. Hansson, H. M. Nielsen, F. M. Piedade, M. M. Kady, S. B. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 1211–1214.

[20] D. T. Carey, E. K. Cope-Eatough, E. Vilaplana-Mafé, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.* **2003**, 1083–1093.

[21] M. Baier, D. Wöll, S. Mecking, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1873–1884.

[22] K. Huse, C. Wölper, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 3472–3480.

[23] P. J. McCarthy, R. J. Hovey, K. Ueno, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5820–5824.

[24] G. O. Dudek, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3914–3914.

[25] M. Sánchez, O. Sánchez, H. Höpfl, M.-E. Ochoa, D. Castillo, N. Farfán, S. Rojas-Lima, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 811–822.

[26] D. J. Darensbourg, E. B. Frantz, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5967–5978.

[27] D. J. Darensbourg, E. B. Frantz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4977–4987.

[28] R. Villano, M. R. Acocella, G. Guerra, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 10559–10564.

[29] D. L. Chizhov, M. G. Pervova, M. A. Samorukova, E. F. Khmara, V. I. Filyakova, V. I. Saloutin, V. N. Charushin, *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132*, 394–401.

[30] A. Bastianini, G. A. Battiston, F. Benetollo, R. Gerbasi, M. Porchia, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1105–1110.

[31] E. G. Mkrtchyan, D. S. Yachevskii, D. L. Chizhov, V. N. Charushin, *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 2150–2156.

[32] M. Mazzanti, J.-M. Rosset, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 953–957.

[33] E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, J. L. Petersen, *Organometallics* **1995**, *14*, 371–386.

[34] F. Corazza, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1335–1344.

[35] B. Rezaei Kheirkhah, T. M. A. Al-Shboul, F. E. Pröhl, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, *2022*, e202200528.

[36] H. Chen, P. S. White, M. R. Gagné, *Organometallics* **1998**, *17*, 5358–5366.

[37] J. Klosin, P. P. Fontaine, R. Figueroa, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2004–2016.

[38] D. J. O'Neill, A. Adedoyin, P. D. Alfinito, J. A. Bray, S. Cosmi, D. C. Deecher, A. Fensome, J. Harrison, L. Leventhal, C. Mann, C. C. McComas, N. R. Sullivan, T. B. Spangler, A. J. Uveges, E. J. Trybulski, G. T. Whiteside, P. Zhang, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 4511–4521.

[39] J. Li, F. Liang, Y. Zhao, X.-Y. Liu, J. Fan, L.-S. Liao, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 6202–6209.

[40] A. D. Asandei, Y. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7549–7554.

[41] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.

[42] L. Liu, D. Mendoza-Espinosa, M. Quiroz-Guzmán, A. L. Rheingold, T. A. Hanna, G. Saha, L. Tang, Y. Chen, M. Gilbert, A. Dutta, A. D. Asandei, *Organometallics* **2023**, DOI 10.1021/acs.organomet.3c00053.

[43] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann (Elsevier), Amsterdam, **2017**.

[44] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, *2006*, 890–891.

[45] L. E. Manxzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock, in *Inorg. Synth.* (Ed.: J.P. Fackler), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2007**, pp. 135–140.

[46] G. Levet, N. K. Hung, M. Šámal, J. Rybáček, I. Cisařová, A. Jancarik, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 1658–1664.

[47] Z.-H. Zhang, L. Yin, Y.-M. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 184–190.

[48] T. J. Connolly, W. Auguscinski, P. Fung, R. Galante, W. Liu, L. McGovern, A. Sebastian, X. Shen, X. Shi, B. Wilk, R. Varsalona, H. Zhong, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 868–877.

[49] J. Tian, X. Zhang, S. Liu, Z. Li, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 1852–1860.

[50] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.

[51] M. M. Gragert, A. K. Tomov, S. Bettonville, G. Pannier, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4088–4092.

[52] A. D. Asandei, Y. Chen, G. Saha, I. W. Moran, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11831–11838.

[53] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953–1957.

[54] J. A. Waters, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 417–424.

Conclusion générale

Notre travail avait pour objectif de développer un système de polymérisation, basé sur les complexes de titane, permettant une copolymérisation combinée CIP-OMRP des oléfines et des monomères vinyliques polaires (VPM). Pour cela, nous avons cherché à répondre aux objectifs suivants :

1. Démontrer qu'il est possible d'amorcer une polymérisation radicalaire à partir d'un complexe titane-alkyle.
2. Etendre l'OMRP du titane à des monomères vinyliques polaires usuels, tels que les acrylates, méthacrylates, ou éthers vinyliques.
3. Obtenir un complexe capable à la fois de catalyser la CIP vivante des oléfines et de contrôler l'OMRP des VPM.
4. Trouver un mécanisme permettant de passer d'un mode de polymérisation à l'autre.

Dans le Chapitre 2, nous avons montré qu'un complexe titane(IV)-alkyle, **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, peut être utilisé pour produire un radical carboné et un complexe de titane(III), par homolyse thermique de la liaison Ti–C. Nous avons déterminé l'énergie d'activation de cette réaction.

Puis, dans le Chapitre 3, nous avons montré que ce complexe, lorsqu'il est produit *in situ* par transmétallation avec un organomagnésien, peut amorcer la polymérisation du styrène, puis le complexe de titane(III) peut contrôler cette polymérisation s'il est présent en quantités suffisantes. Nous avons ainsi répondu à notre objectif n°1. De plus, nous avons commencé à étendre le système OMRP à des monomères tels que le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de *n*-butyle (nBA). Cependant, nous avons observé la présence d'une interaction entre l'OMRP et le mécanisme de catalyse de transfert de chaînes (CCT), conduisant à une polymérisation non-vivante. Malheureusement l'acétate de vinyle n'a pas pu être polymérisé sous conditions Ti-OMRP.

Ainsi, le développement de nouveaux complexes, adaptés à la polymérisation OMRP de ces VPM, est nécessaire pour atteindre notre objectif n°2.

Dans le Chapitre 4, nous avons étudié théoriquement, grâce à la DFT, l'homolyse Ti–C de différents complexes de titane(IV), pour estimer l'énergie nécessaire pour libérer un complexe de titane(III) et un radical à partir de ces complexes. Ces calculs théoriques nous ont permis de cibler plusieurs complexes à synthétiser.

Dans le Chapitre 5, nous avons synthétisé, sur la base de méthode de la littérature, différents ligands, de type Cp, bidentés N,O, tridentés N_2O ou tétradentés N_2O_2, et nous avons tenté de synthétiser les complexes correspondants. La structure des ligands et complexes décrits dans la littérature a été confirmée sur la base de leur spectre RMN ^1H. Un nouveau ligand a été caractérisé par RMN ^1H, ^{19}F, ^{13}C et RMN 2D. Un nouveau complexe

de titane à ligand N_2O_2 a été caractérisé par RMN ^1H, ^{19}F, et par DRX. Les premiers tests de polymérisation OMRP avec des complexes permettant la CIP vivante ont été réalisés. Ces systèmes doivent encore être optimisés, car ils ne permettent pas une polymérisation OMRP contrôlée. Cependant, l'amorçage de la polymérisation par réduction du complexe avec Zn, puis réaction avec un aldéhyde, permet d'obtenir des polystyrènes dont la masse molaire continue de croître avec la conversion, et ce pendant plus de 24h. Ce système est donc prometteur pour l'OMRP. Ces premiers tests nous rapprochent de notre objectif n°3.

Ce travail pose donc les bases d'un système permettant des polymérisations par OMRP et par CIP, à partir d'un même complexe de titane. Cependant, les tests d'OMRP doivent être complétés pour les complexes nouvellement synthétisés, notamment avec des monomères tels que le MMA, le nBA et le VAc (objectif n°2). De plus, l'optimisation de la CIP (objectif n°3) est toujours en cours par nos partenaires du laboratoire Catalyse, Polymérisation, Procédés et Matériaux (CP2M), à l'université Lyon I. Enfin, le mécanisme qui permettrait de changer la charge du centre métallique, et donc le mode de polymérisation, reste à déterminer (objectif n°4).

Pour passer du mode OMRP au mode CIP, il sera nécessaire d'arracher un chlorure du complexe Ti^{IV}-alkyle neutre pour obtenir un complexe Ti^{IV}-alkyle cationique. Pour cela, des sels perfluoroborates de sodium semblent appropriés. Notamment, $NaB(C_6F_5)_4$ a déjà été employé pour activer des complexes de palladium(II)[1] et titane(IV),[2] porteurs d'un ligand alkyle et d'un ligand halogénure, pour générer des espèces cationiques, avec précipitation de NaCl. Cet activateur est similaire au borane $B(C_6F_5)_3$ et au sel trityl-perfluoroborate $Ph_3CB(C_6F_5)_4$, qui sont utilisés pour l'activation de la CIP, mais il réalise sélectivement l'arrachement du chlorure, plutôt que du ligand alkyle. Ainsi, nous pouvons proposer une procédure OMRP-vers-CIP dans laquelle, après une polymérisation OMRP d'un VPM, les espèces dormantes seraient traitées avec $NaB(C_6F_5)_4$ en présence d'éthylène pour amorcer une polymérisation CIP (Figure 29).

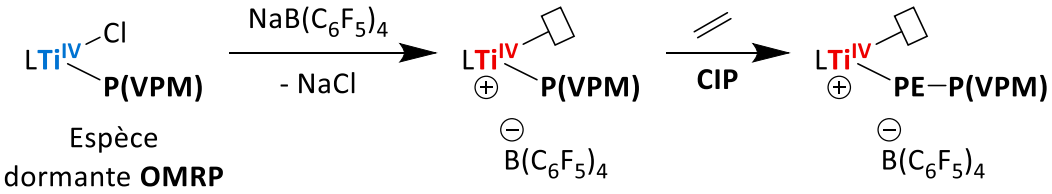


Figure 29 : Passage du mode OMRP au mode CIP par arrachement du chlorure à l'aide de $NaB(C_6F_5)_4$. Ce changement de mécanisme conduit à un copolymère PE-b-P(VPM).

La transformation inverse, d'un complexe cationique à un complexe neutre par installation d'un ligand anionique (par exemple un chlorure), est très peu étudiée. Nous envisageons d'utiliser des sels halogénure de tétraalkyl-ammonium, pour réaliser un échange d'ions et ainsi former un complexe de titane(IV) neutre, avec un sel perfluoroborate de tétraalkyl-ammonium comme sous-produit. Cette méthode a été employée par Friesen *et al.* pour isoler et caractériser un complexe de titane neutre, formé à partir d'un complexe cationique.[3] La procédure CIP-vers-OMRP pourrait donc consister à traiter des catalyseurs de CIP vivante porteurs de chaînes en croissance avec $^nBu_4NCl$, l'ion chlorure jouant le rôle de base de Lewis pour coordiner le titane et ainsi former le

complexe neutre. Ce complexe pourrait ensuite subir une homolyse en présence d'un VPM, pour amorcer une polymérisation OMRP (Figure 30-A). En réalité, compte tenu des BDE calculées pour les liaisons entre le centre titane et les substituants alkyles ne pouvant pas former un radical stabilisé (complexes **LTi(Cl)-Me** présentés dans le Chapitre 4, BDE_{Ti-C} > 25 kcal/mol), il serait probablement impossible d'amorcer convenablement une polymérisation OMRP à partir des complexes **LTi(Cl)-PE** formés ainsi. En revanche, en injectant le monomère vinylique polaire dans le réacteur de polymérisation en fin de CIP, il serait possible de réaliser une mono-insertion du monomère polaire, qui formerait un chélate *via* le groupe polaire (*cf* section 1.2.4), empêchant toute insertion d'éthylène. Ce type de réactivité a déjà été exploité par le groupe de Harth dans le cas des complexes de palladium.[4] Le complexe formé serait alors être coordiné par un chlorure pour former un complexe neutre. Le radical issu de l'homolyse de ce complexe, stabilisé par le groupe polaire, pourrait alors permettre l'OMRP (Figure 30-B).

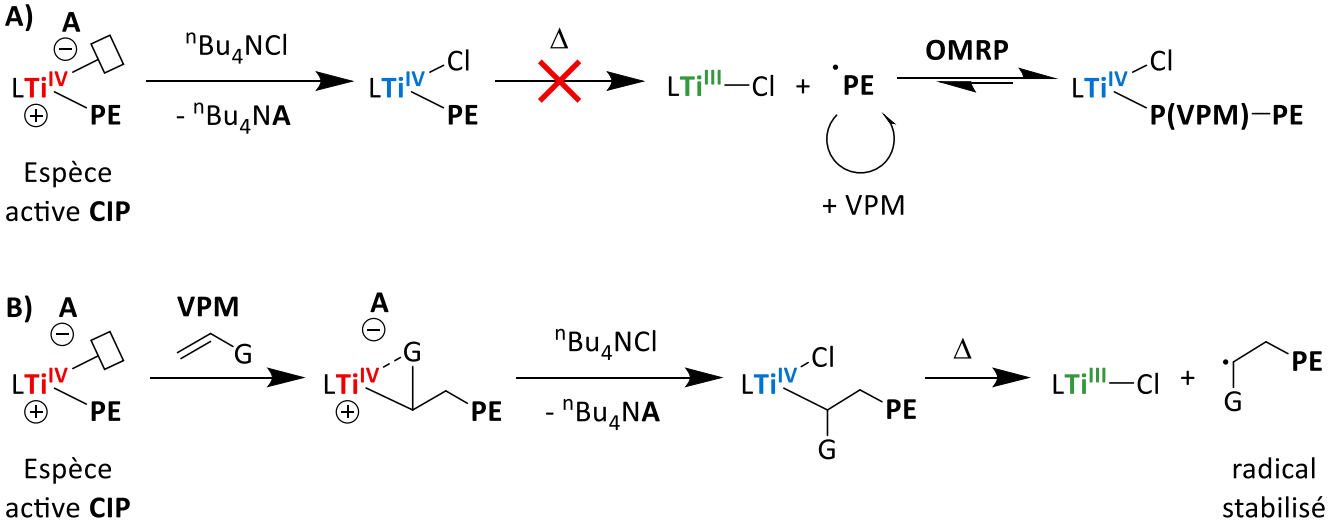


Figure 30 : Passage du mode CIP au mode OMRP par installation d'un ligand chlorure à l'aide de $^{n}Bu_4NCl$. Ce changement de mécanisme conduit à un copolymère P(VPM)-b-PE.
A) Changement de mode à partir de l'espèce active de CIP. B) L'insertion d'un monomère polaire bloque la polymérisation CIP, et permet l'amorçage OMRP après coordination par le chlorure.

Cette conception « idéale » de la commutation d'un mode à l'autre est cependant compliquée par plusieurs aspects de ces modes de polymérisation.

D'abord, les solvants utilisés sont opposés dans leurs propriétés : la CIP nécessite un solvant non-coordinant pour préserver la lacune électronique du centre métallique qui permet la coordination de l'oléfine, alors que les OMRP que nous avons réalisées reposent sur la coordination par des solvants tels que le dioxane et le THF pour stabiliser le complexe de titane sous une forme monomérique. Le passage CIP-vers-OMRP nécessiterait donc l'ajout d'une espèce coordinante en même temps que le monomère. Dans le sens OMRP-vers-CIP, la contrainte serait encore plus importante, car tout le solvant coordinant devrait être éliminé. Une étape d'évaporation complète et de remplacement du solvant serait donc nécessaire.

Ensuite, l'efficacité des méthodes de polymérisation est influencée par les quantités de complexe de titane utilisées. En tant que réaction catalytique, la CIP est conçue pour utiliser des quantités catalytiques, et donc très faibles en proportion du monomère, du catalyseur organométallique. Cependant, la CIP vivante impose un seul site actif, où chaque chaîne de polyoléfine croit à partir d'un centre métallique.

L'OMRP repose sur l'utilisation d'au moins un complexe de titane par chaîne en croissance. Parfois, plusieurs équivalents de titane sont nécessaires comme agent de contrôle, pour s'assurer du bon contrôle de la polymérisation, comme nous l'avons vu au Chapitre 3. En nous limitant à la CIP vivante, nous fixons la même contrainte minimale d'un complexe de titane par chaîne en croissance pour les deux polymérisations. Cependant, pour permettre le passage au mode OMRP, celui-ci devra être basé sur des complexes particulièrement efficaces pour recapturer les radicaux si nous souhaitons limiter la quantité du complexe à 1 équivalent pour cette partie de la polymérisation. Alternativement, nous pourrions envisager l'ajout d'une quantité supplémentaire de complexe de titane(III) simultanément à l'ajout du VPM.

Enfin, la mise en pratique de ces deux modes de polymérisation reste pour le moment très différente. Les polymérisations CIP sont généralement réalisées dans des réacteurs pressurisés, en présence d'un grand excès de méthyl-aluminoxane,[5,6] qui permet à la fois l'activation du pré-catalyseur et l'élimination de toute molécule d'eau présente dans le milieu.[7] En revanche, les polymérisations OMRP ont été réalisées dans des tubes scellés, à une pression proche de la pression atmosphérique. L'eau a été éliminée grâce à l'hydrure de calcium, qui, contrairement aux espèces basées sur l'aluminium, ne perturbe pas la polymérisation.[8]

Il est donc probable que des efforts d'optimisation doivent être entrepris pour trouver le meilleur compromis dans les conditions de polymérisation, afin de permettre à la fois une CIP et une OMRP efficaces. Cependant, un exemple récent de la littérature, la copolymérisation CIP-OMRP de l'éthylène avec l'acrylate de méthyle assistée par des complexes de cobalt, décrite par le groupe de Nozaki,[9] montre qu'une copolymérisation combinée peut être obtenue dans des conditions proches de celles utilisées pour la CIP classique. Bien que ce système ne soit pas contrôlé, il indique que les deux modes de polymérisations peuvent être compatibles sous certaines conditions.

Ainsi, malgré les difficultés rencontrées et les recherches encore nécessaires pour le mener à bien, notre concept de polymérisation combinée CIP-OMRP basée sur des complexes de titane est prometteur pour obtenir des copolymères oléfine-monomère vinyliques polaire. Le projet ANR Radicoord se poursuit, en collaboration avec le laboratoire CP2M, pour tenter de répondre aux questions que nous avons soulevées ici.

Références

[1] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267–268.

[2] H. Makio, T. Oshiki, K. Takai, T. Fujita, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1382–1383.

[3] D. M. Friesen, W. E. Piers, M. Parvez, *Organometallics* **2008**, *27*, 6596–6604.

[4] H. Dau, A. Keyes, H. E. Basbug Alhan, E. Ordonez, E. Tsogtgerel, A. P. Gies, E. Auyeung, Z. Zhou, A. Maity, A. Das, D. C. Powers, D. B. Beezer, E. Harth, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 21469–21483.

[5] W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289–3297.

[6] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434.

[7] M. E. Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouhmadi, M. Cecius, S. Diefenbach, B. M. Weckhuysen, *Macromolecules* **2018**, *51*, 343–355.

[8] A. D. Asandei, I. W. Moran, G. Saha, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2015–2026.

[9] Y. Zhao, J. Jung, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18832–18837.

Annexes

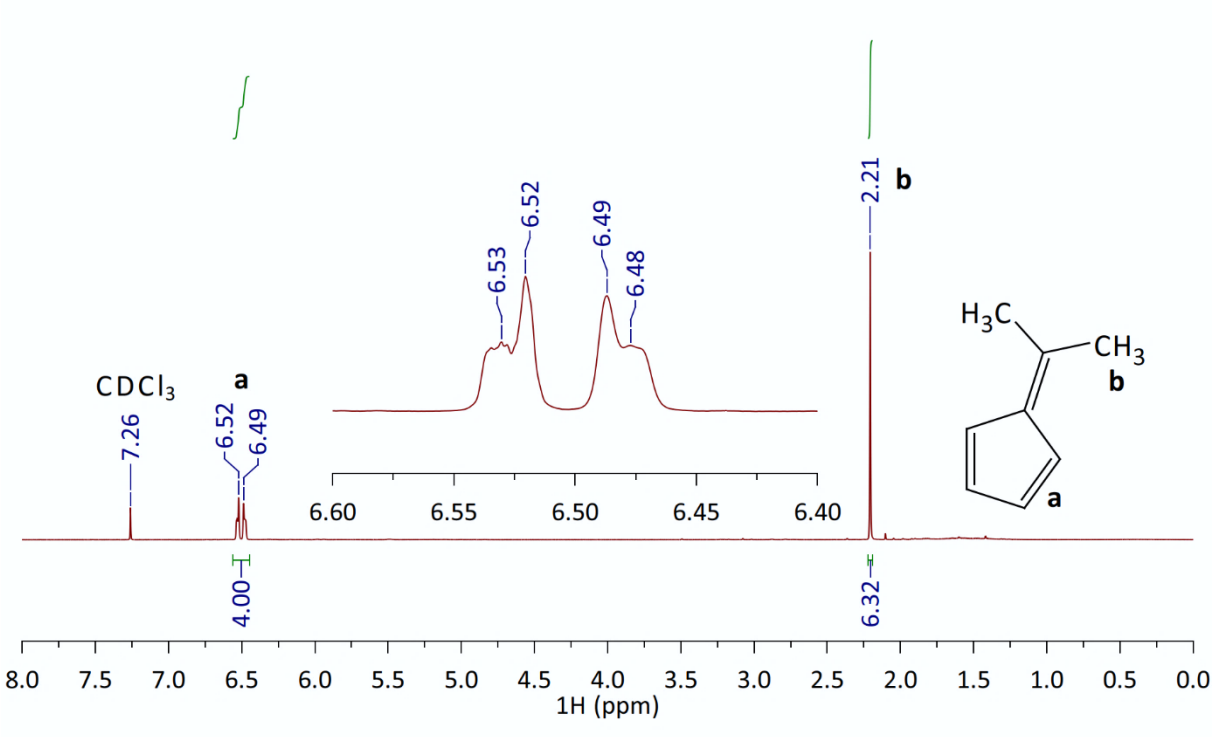
Annexes **203**
A. Ligands et complexes 204
a. Ligands 204
b. Complexes 222
B. Cinétiques de polymérisation 231
C. Calculs DFT 301
a. Radicaux 301
b. Complexes Ti^{III} 301
c. Complexes Ti^{IV} 302
Références 304

A. Ligands et complexes

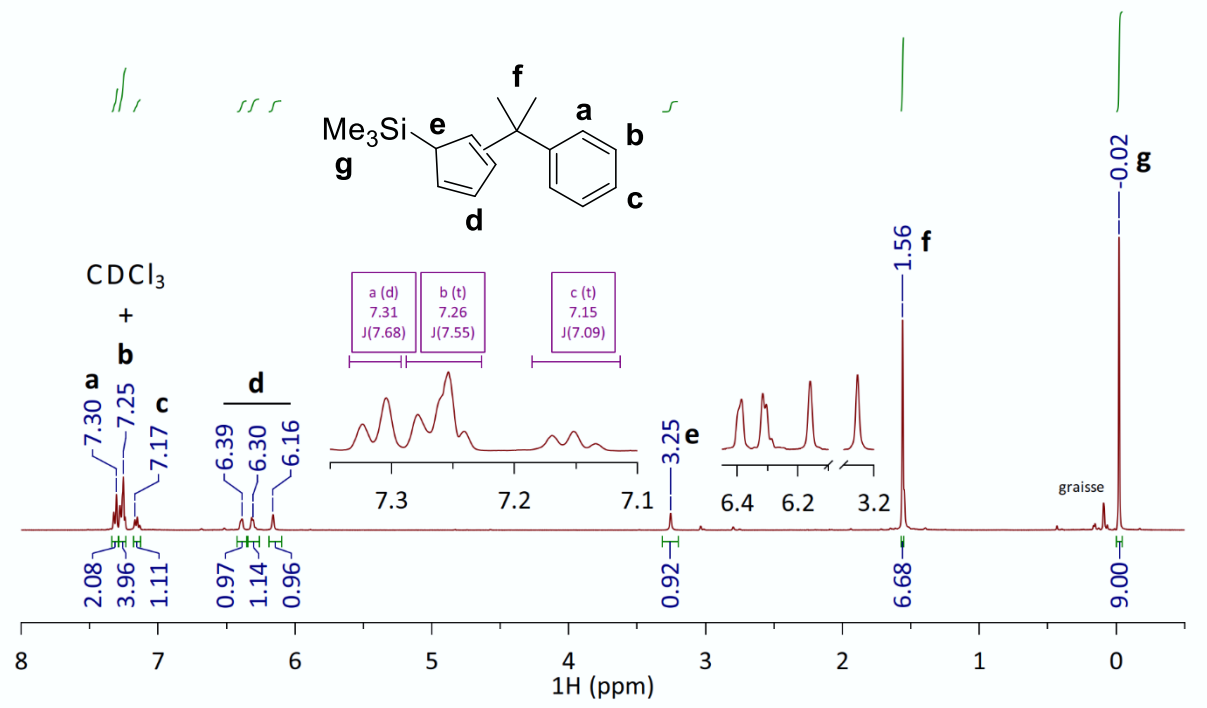
Les données RMN (et, le cas échéant, RPE et DRX) des ligands et complexes synthétisés dans les Chapitres 2 et 5 sont détaillées dans cette partie. La numérotation utilisée est celle du Chapitre 5.

a. Ligands

<u>6,6-diméthylfulvène (**Fv**) :</u>



(2-phénylpropan-2-yl)-1-triméthylsilyl-cyclopenta-2,4-diène (**L²**) :

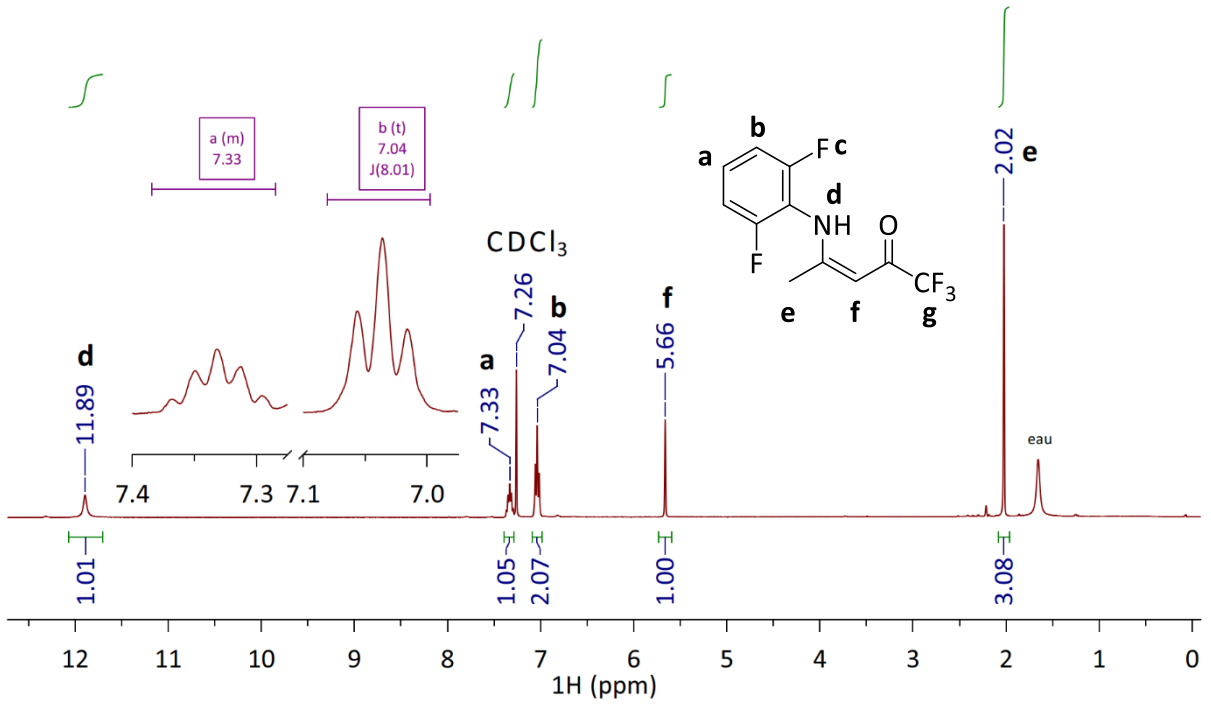


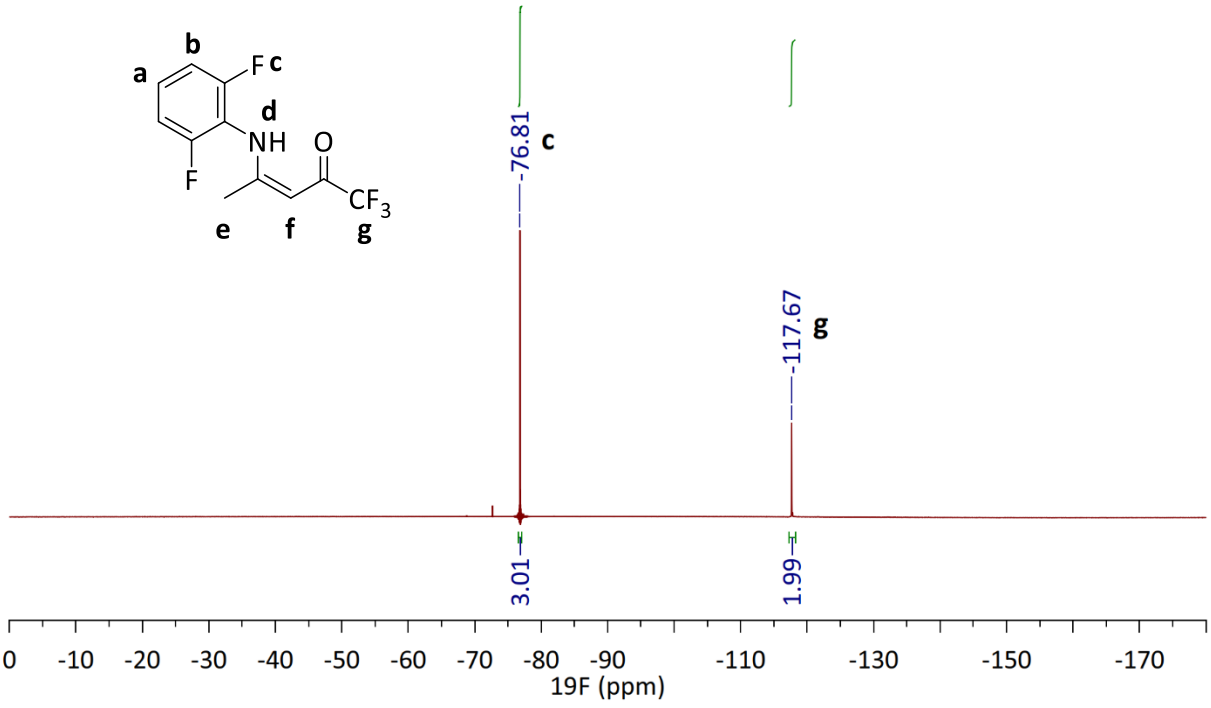
Le ligand silylé **L²** a été synthétisé par une procédure de la littérature.[1] Le spectre RMN ^{1}H, acquis dans des conditions similaires à celles décrites par Saßmannshausen *et al.* ($CDCl_3$, 400 MHz, 20 °C), a été utilisé pour confirmer l'identification du produit. Si les différences de déplacements chimiques entre les signaux et les couplages J_{HH} sont identiques à ceux rapportés, certaines anomalies ont été remarquées.

Tout d'abord, les protons du groupe -$SiMe_3$ ont été décrits par un singulet à 0,29 ppm. Cela semble incohérent avec les valeurs usuellement rapportées pour ce type de groupement et, dans notre cas, l'assignation manuelle de ce pic à la valeur de 0,29 ppm conduit à un spectre dans lequel aucun pic de $CHCl_3$ résiduel (solvant $CDCl_3$) ne peut être assigné. A l'inverse, assigner la valeur de 7,26 ppm au pic du solvant (lequel est pratiquement fusionné avec l'un des signaux du ligand, **b** à 7,25 ppm), donne un δ_{SiMe_3} = -0,02 ppm (décalant donc tout le spectre de -0,33 ppm relativement à l'assignation de Saßmannshausen *et al.*), cohérent avec les valeurs usuelles.

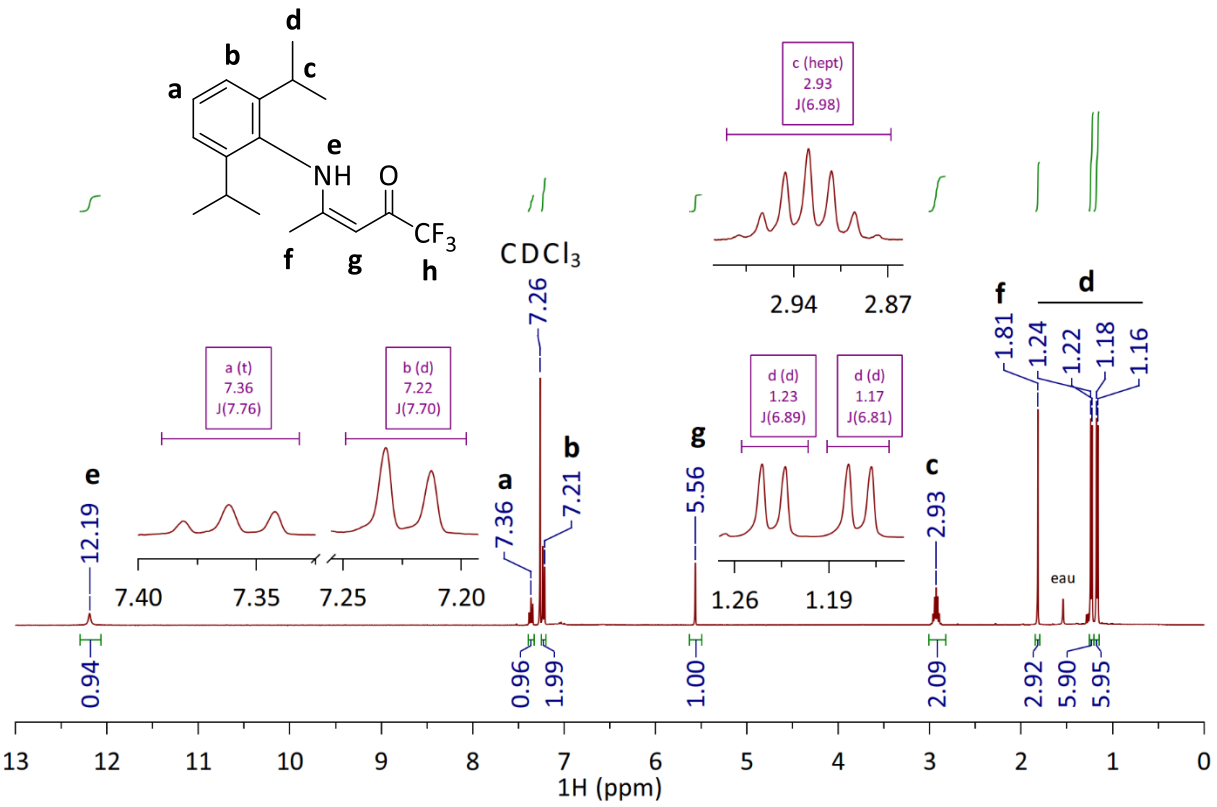
Deuxièmement, les auteurs décrivent les signaux à 6,47-6,70 ppm (6,16-6,39 dans notre assignation) comme un multiplet intégrant pour 4H. Cela semble faux à première vue, car la structure proposée pour **L²** comprend un proton, porté par le carbone sp_3 lié à -$SiMe_3$, qui ne devrait pas donner lieu à un signal à ces δ. De fait, dans notre propre analyse, le multiplet forme 3 signaux (**d**) assez bien définis, dont la somme des intégrales représente 3H. Le proton restant (**e**) est bien visible à 3,21 ppm. Ceci nous permet d'obtenir l'assignation décrite ici et au Chapitre 5.

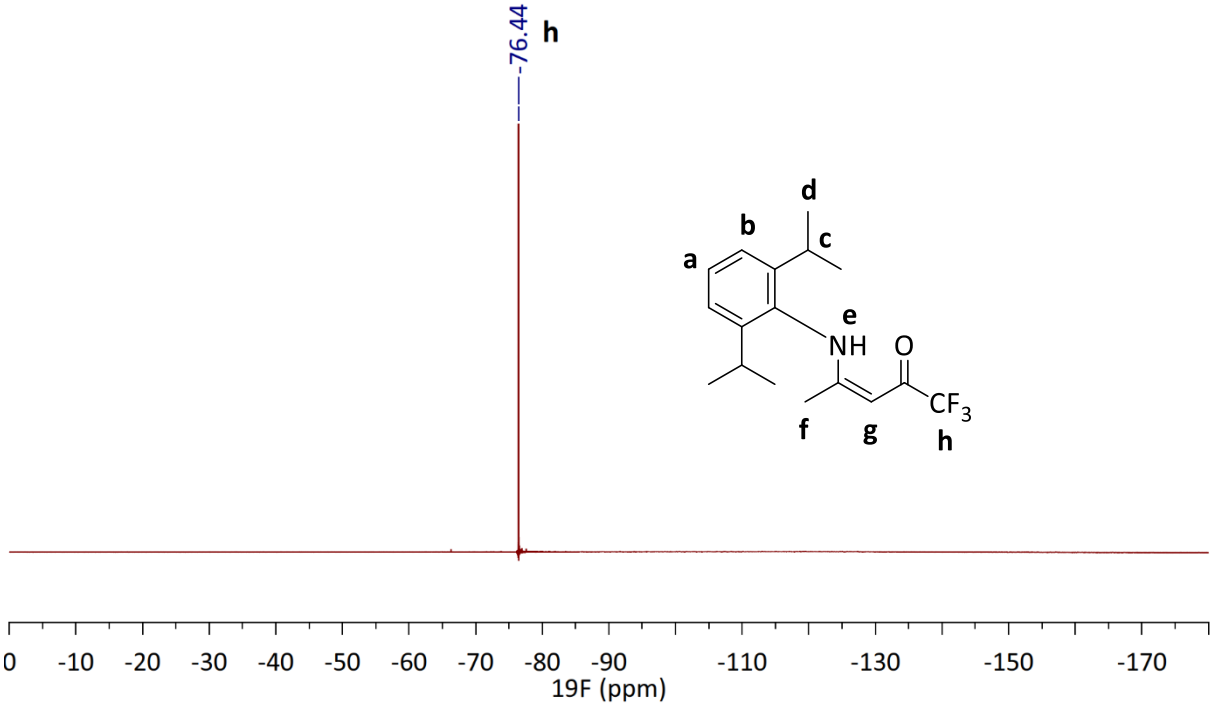
4-(2,6-difluorophénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L**^{3a}) :



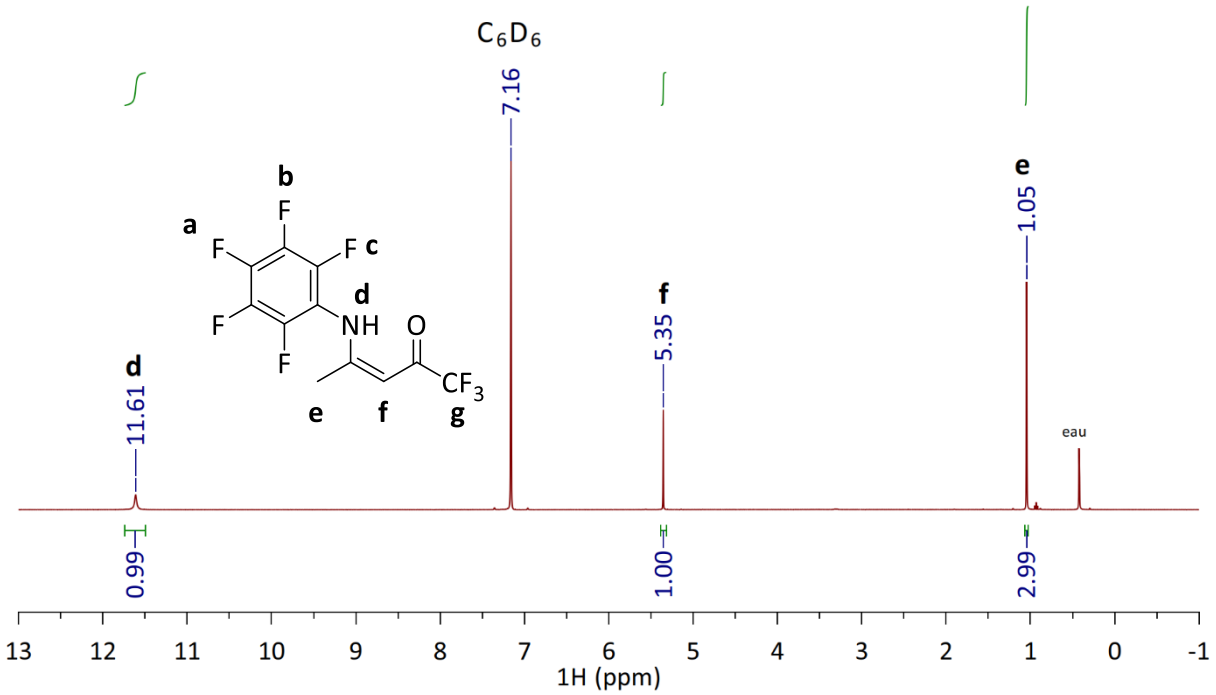


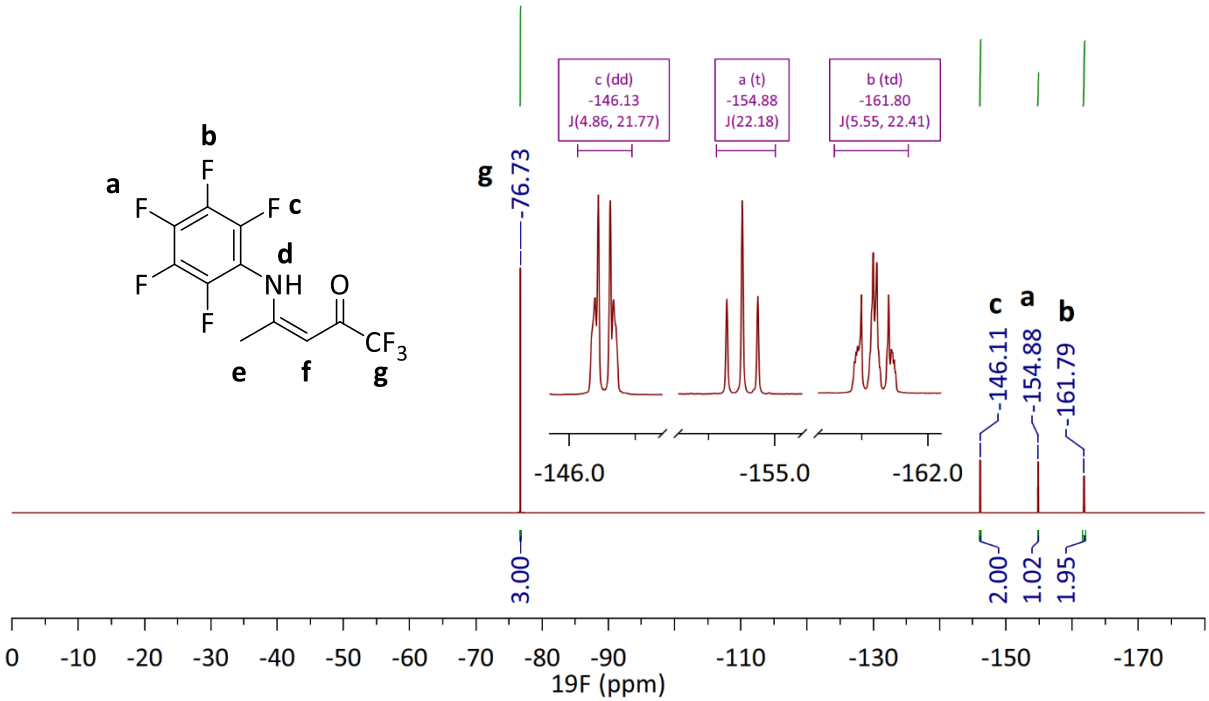
4-(2,6-diisopropylphénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{3b}**) :



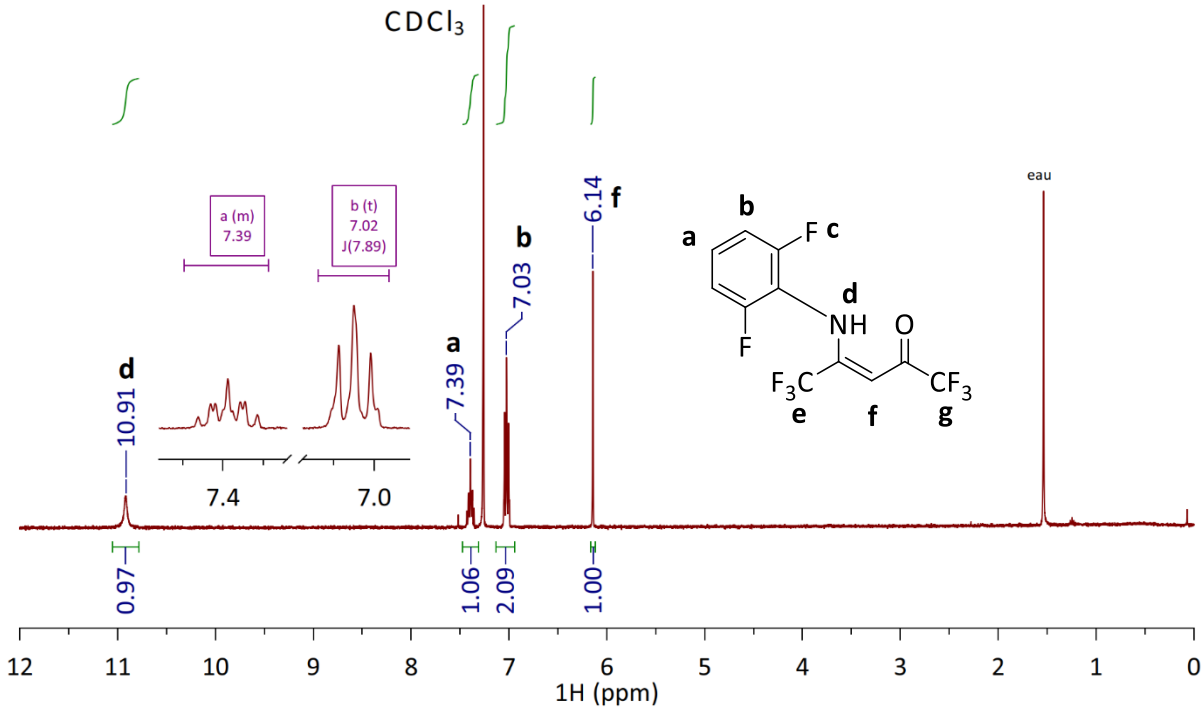


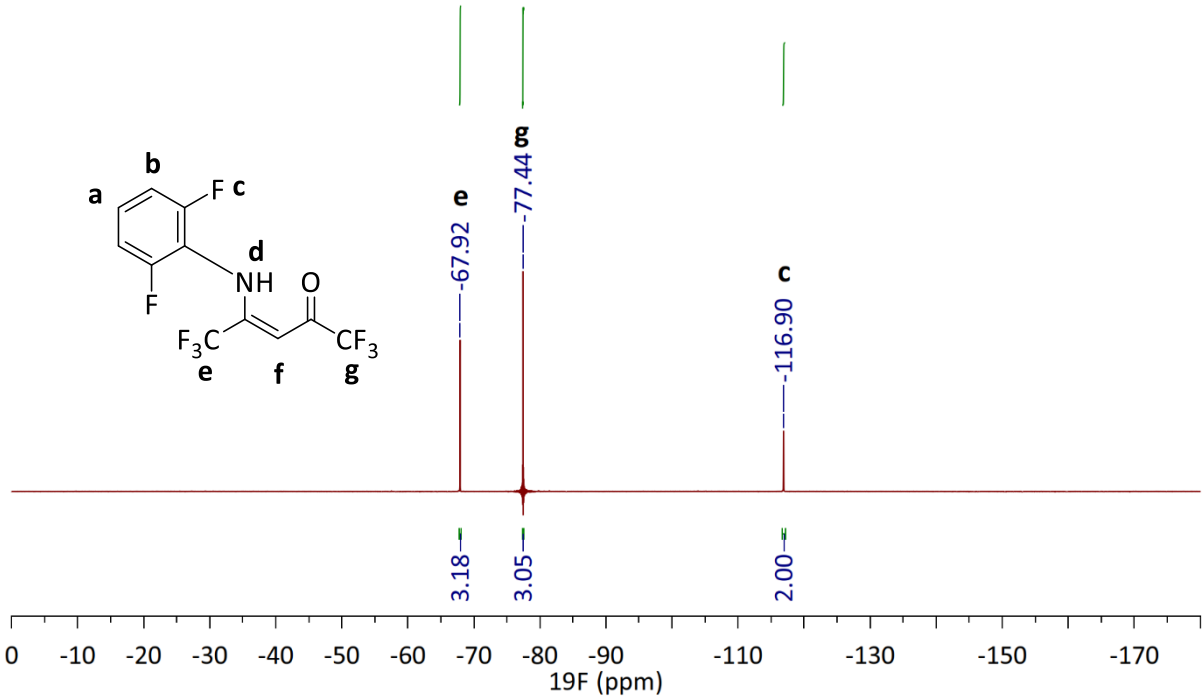
4-(pentafluorophénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^{3c}**) :



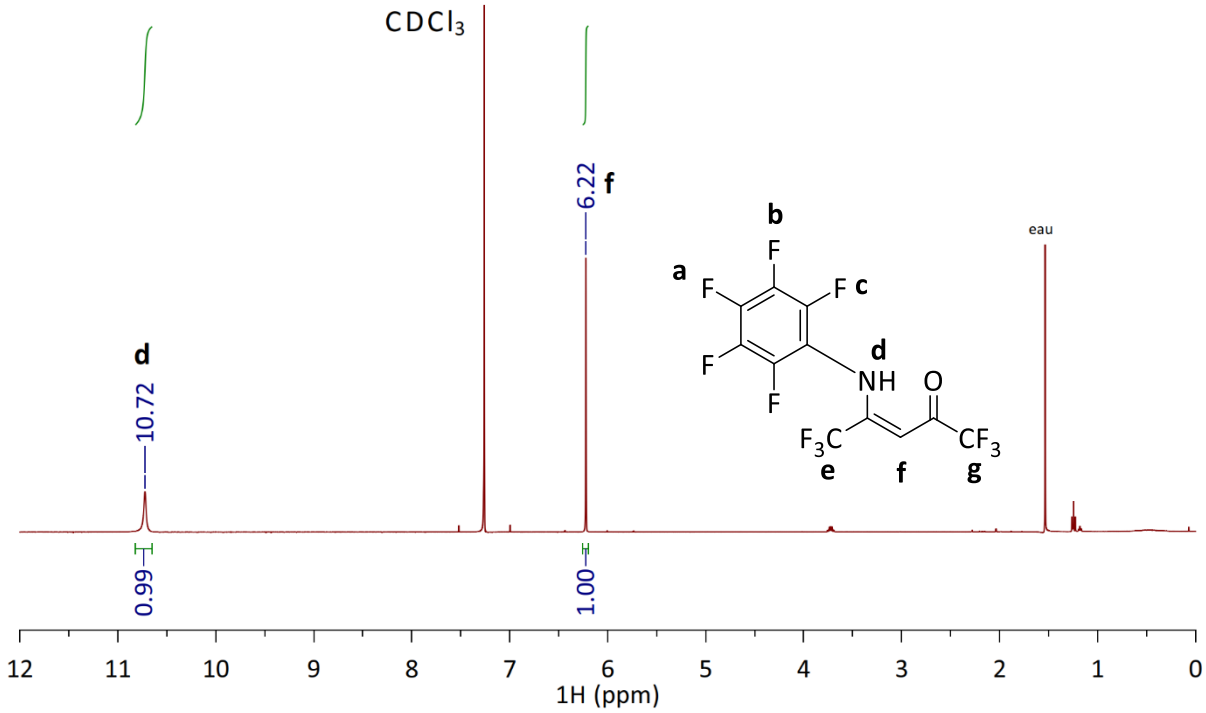


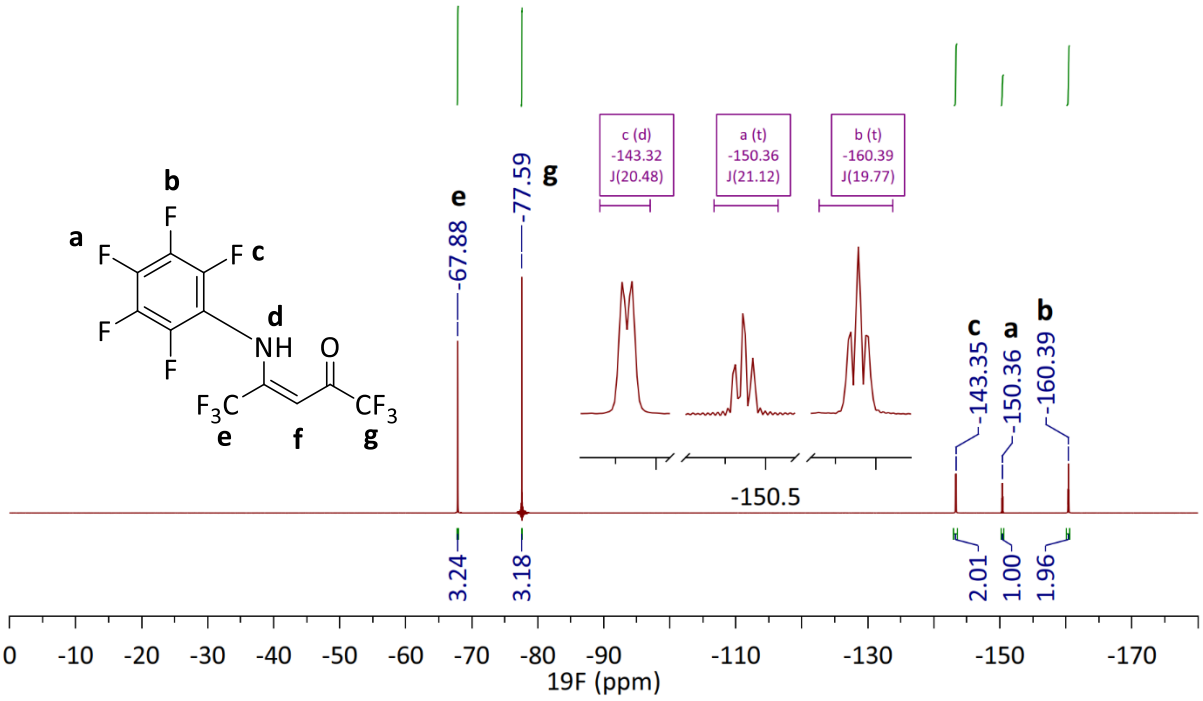
4-(2,6-difluorophénylamino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-3-èn-2-one (**L^{3d}**) :



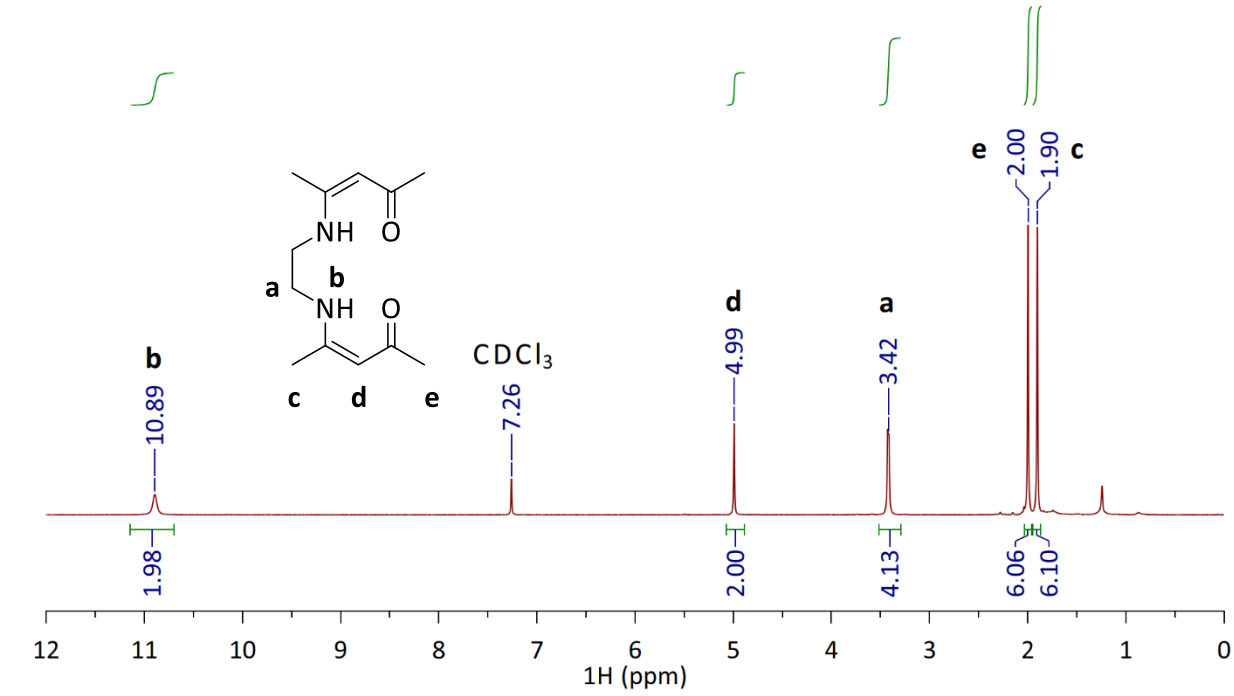


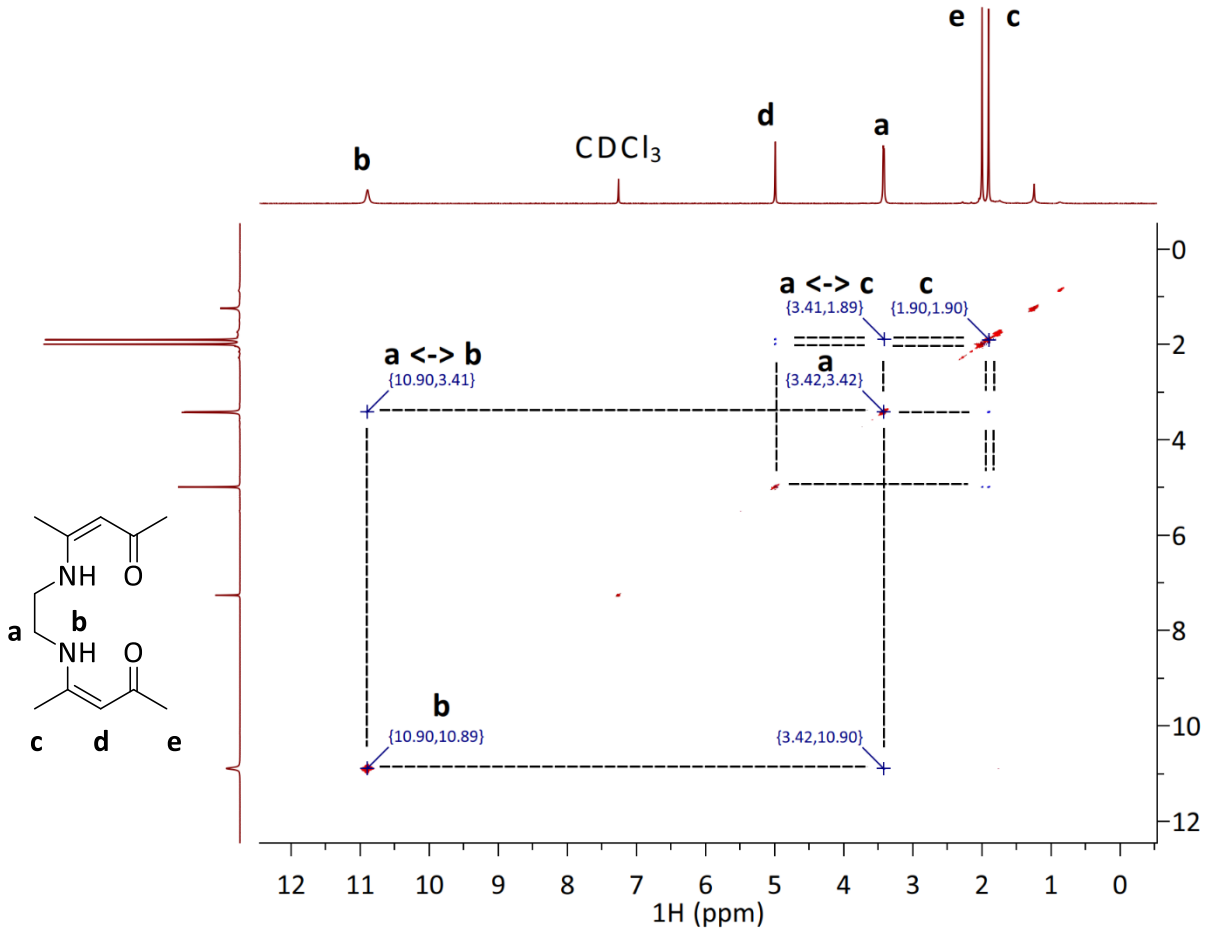
4-(pentafluorophénylamino)-1,1,1,5,5,5-hexafluoropent-3-èn-2-one (**L^{3e}**) :



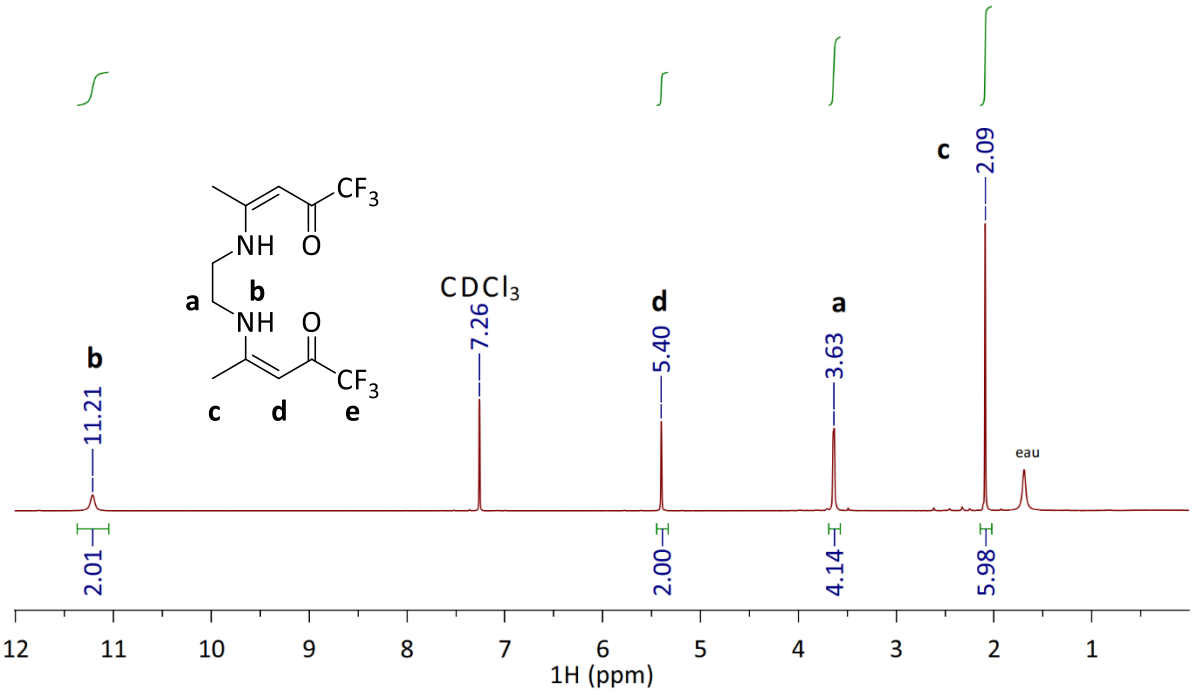


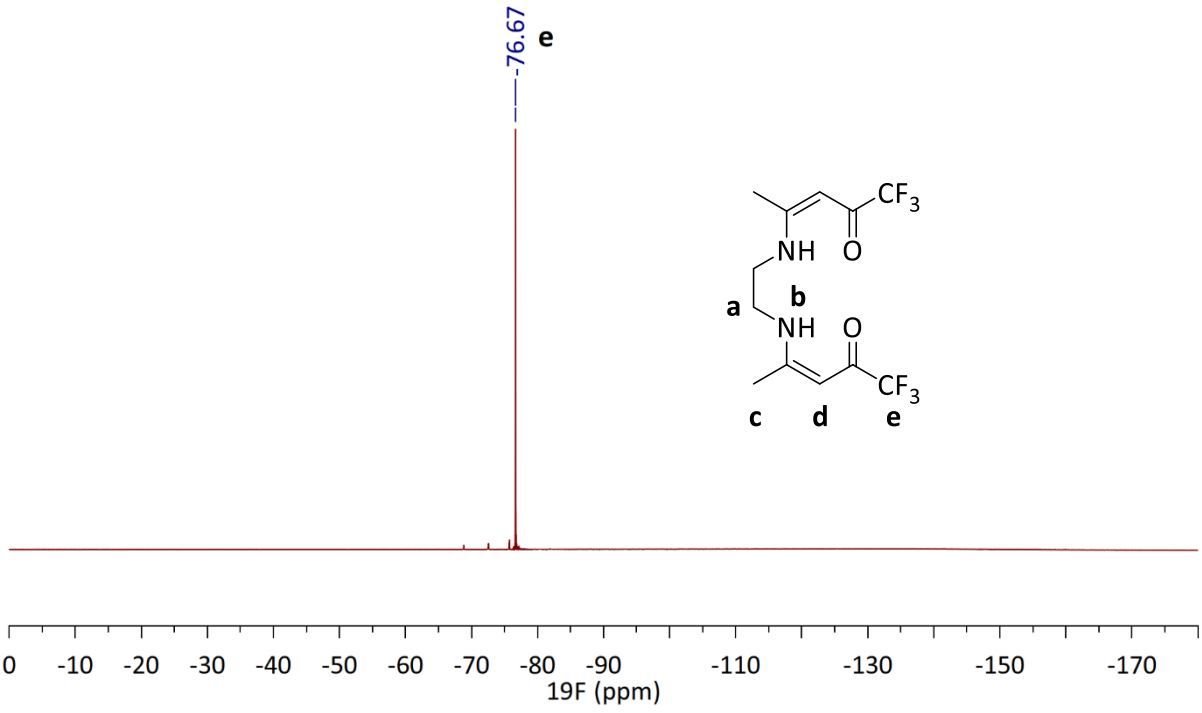
4,4'-(éthylène-bis(amino))-bis(pent-3-èn-2-one) ($\mathbf{L^{4a}}$) :



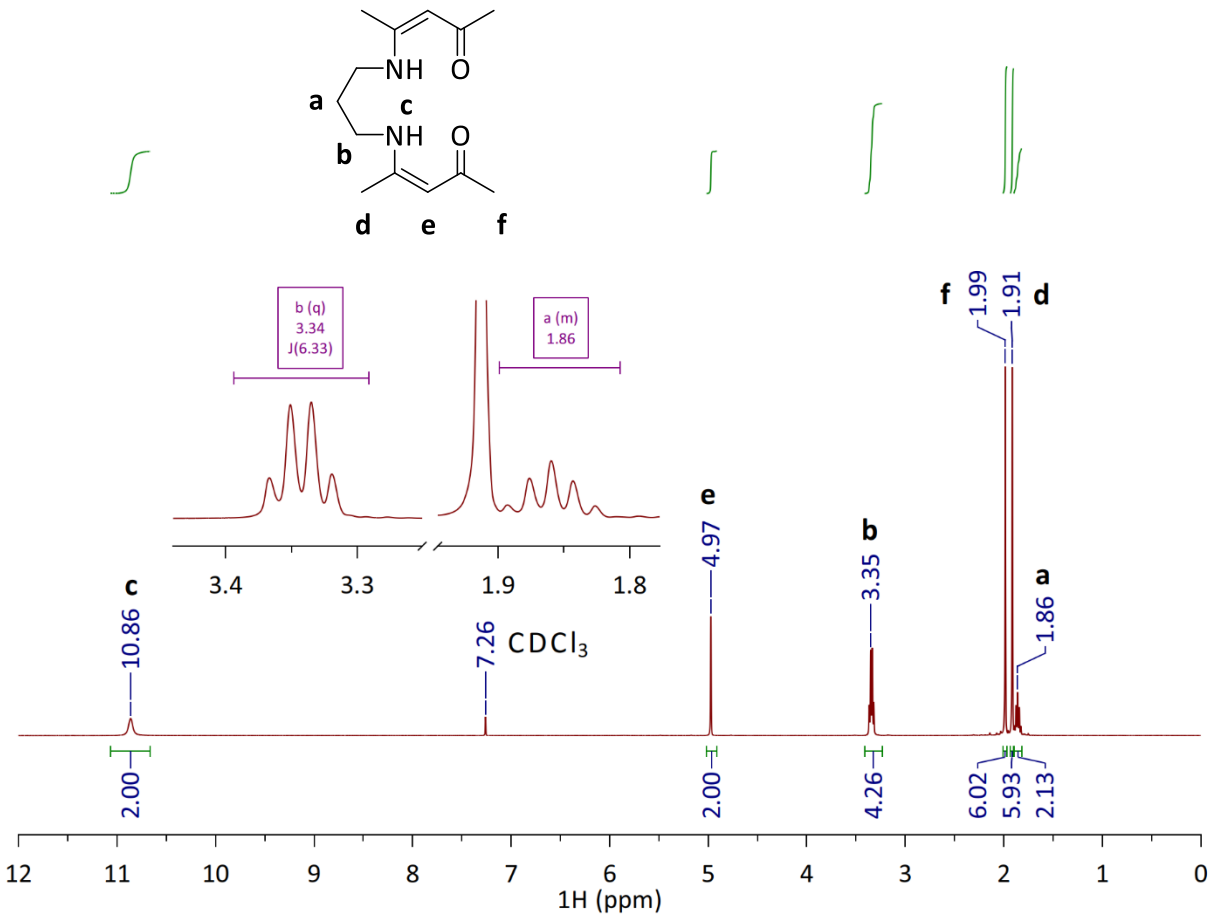


4,4'-(éthylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4b}**) :

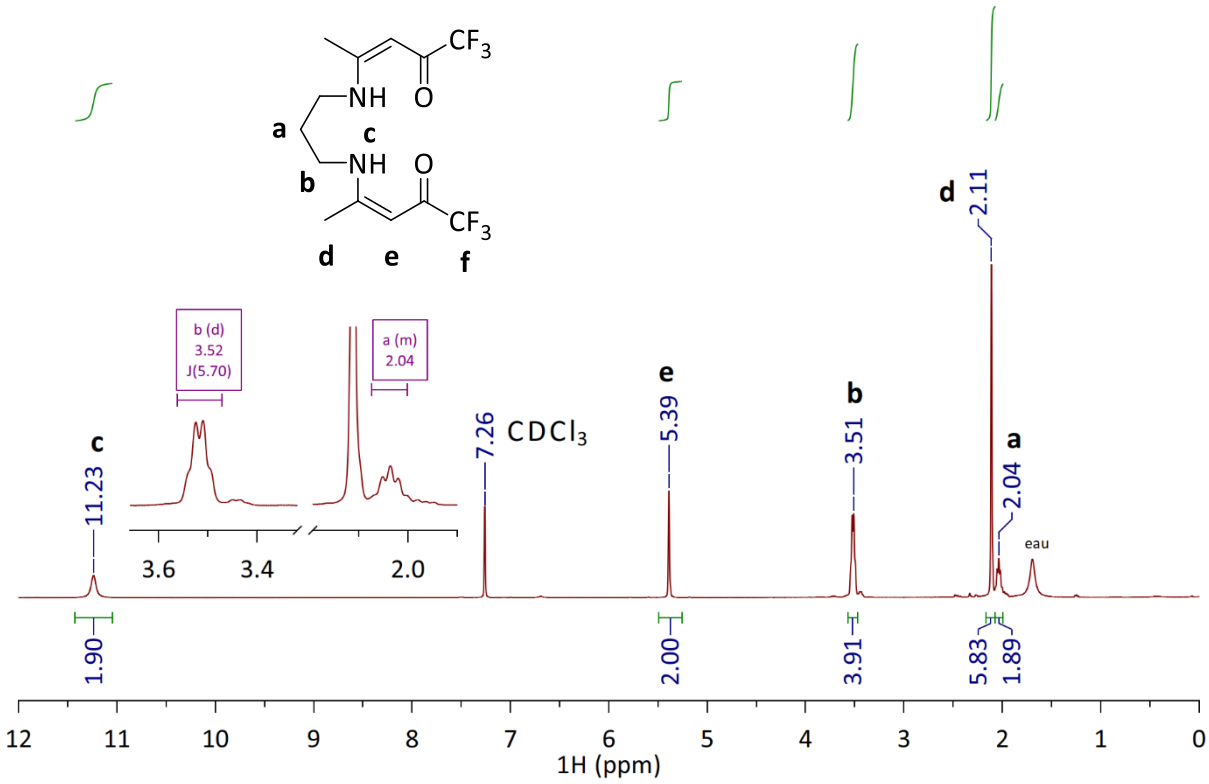


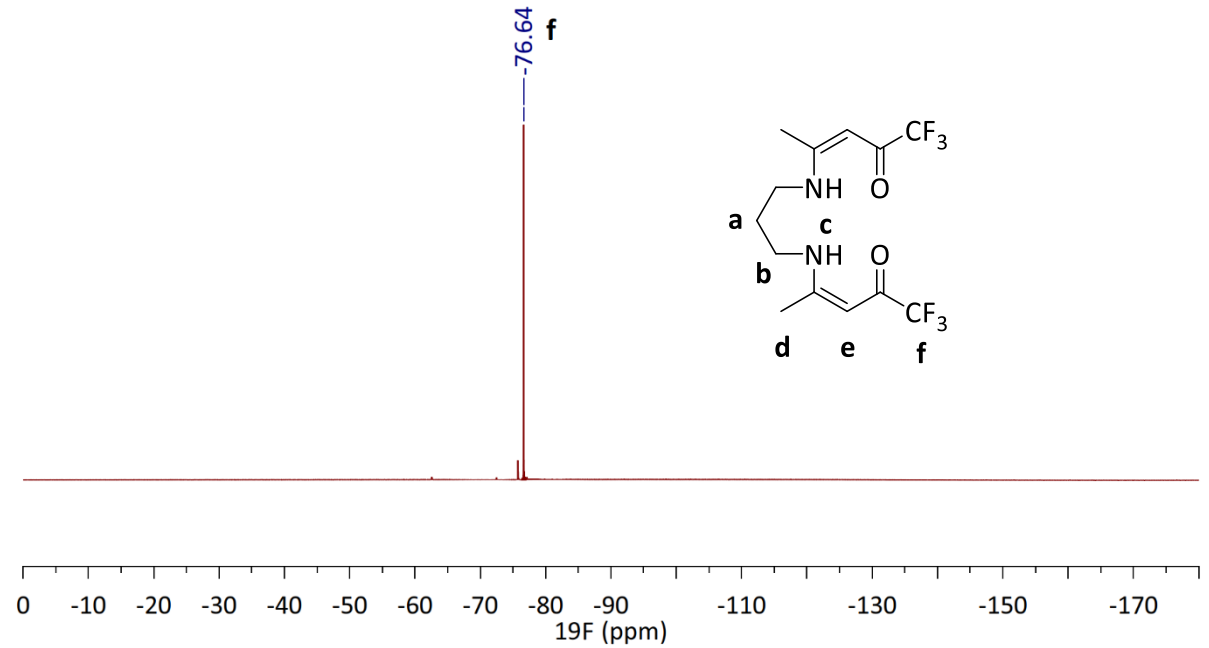


4,4'-(triméthylène-bis(amino))-bis(pent-3-èn-2-one) (**L^{4c}**) :

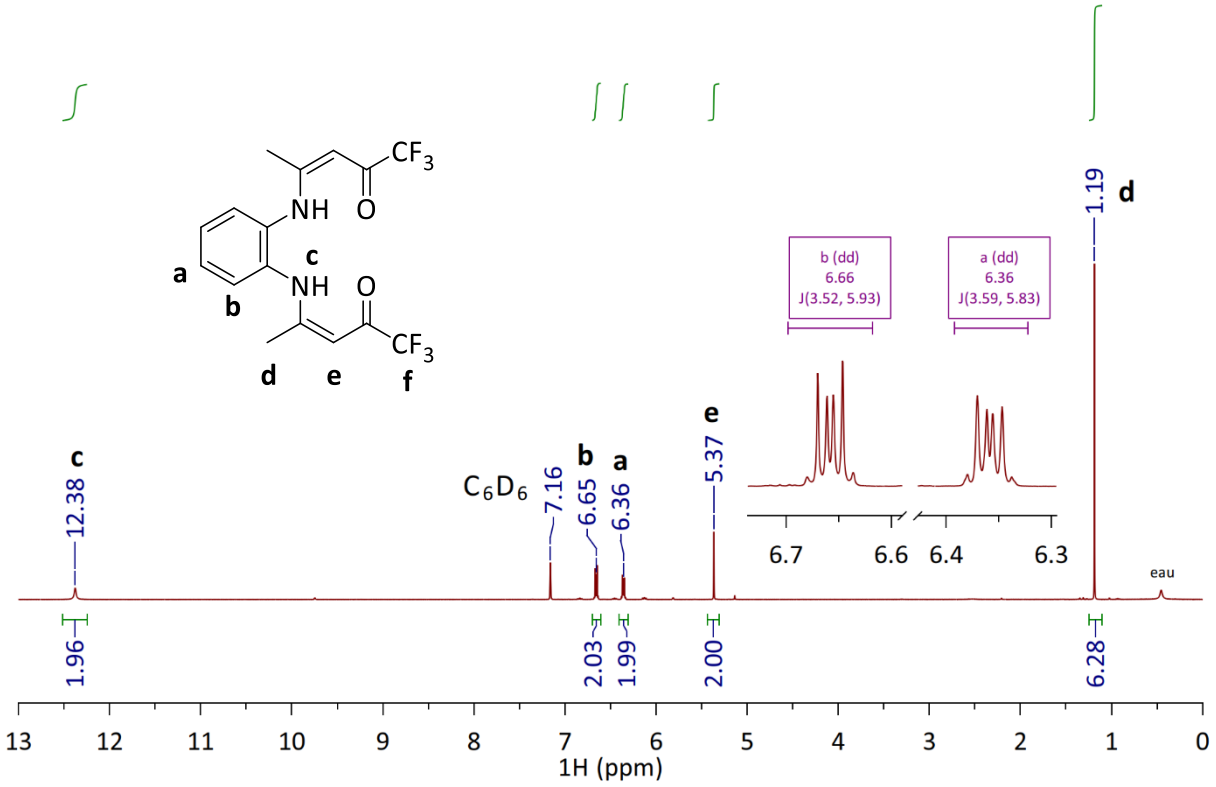


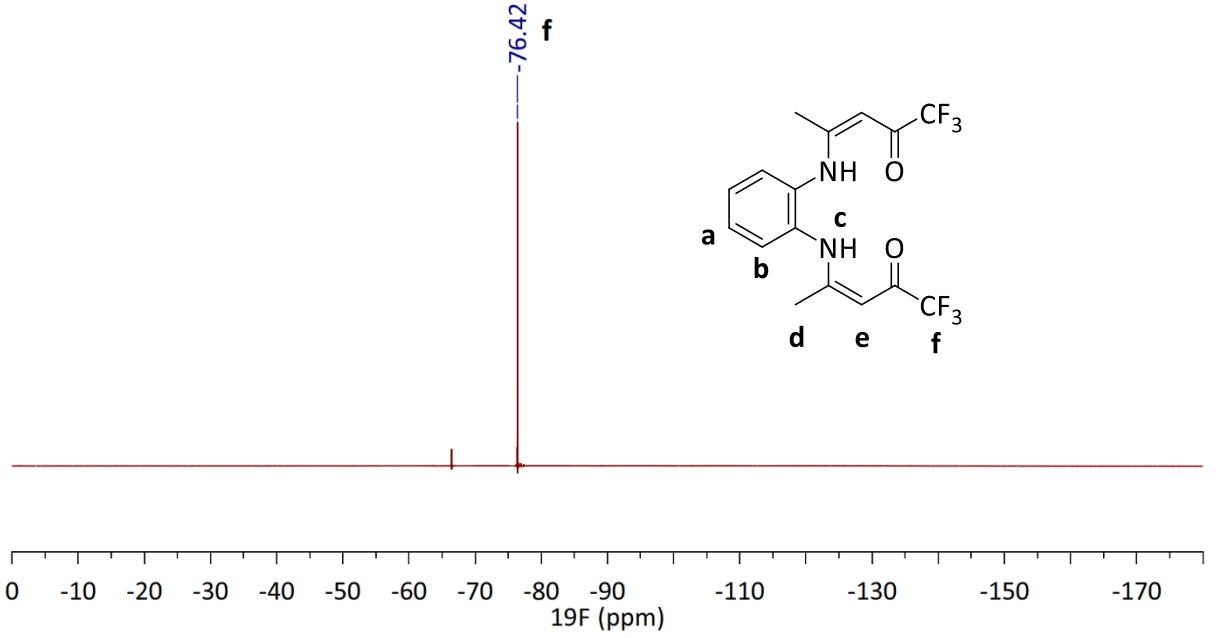
4,4'-(triméthylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4d}**) :



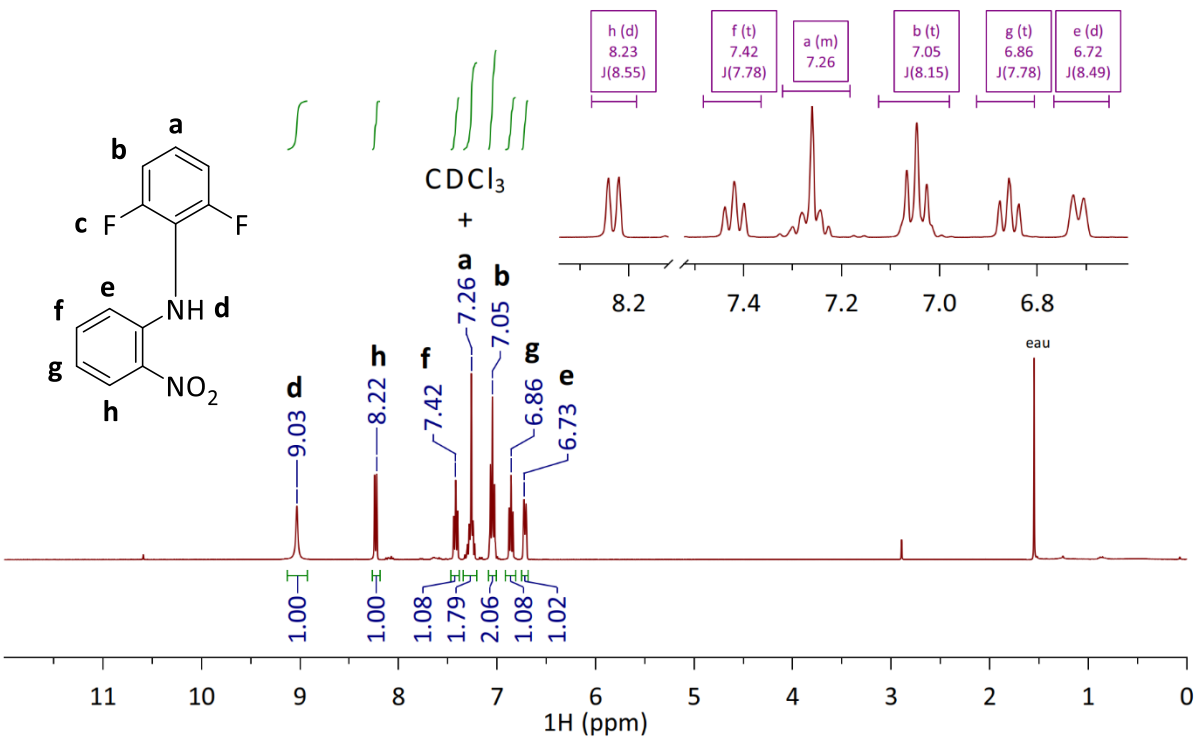


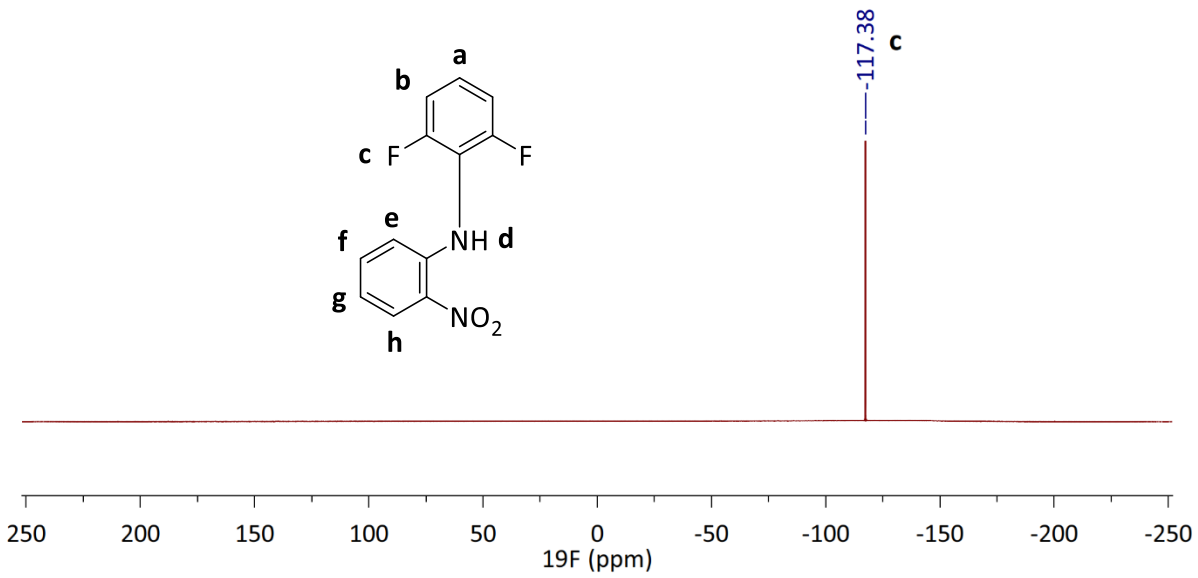
4,4'-(1,2-phénylène-bis(amino))-bis(1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one) (**L^{4f}**) :



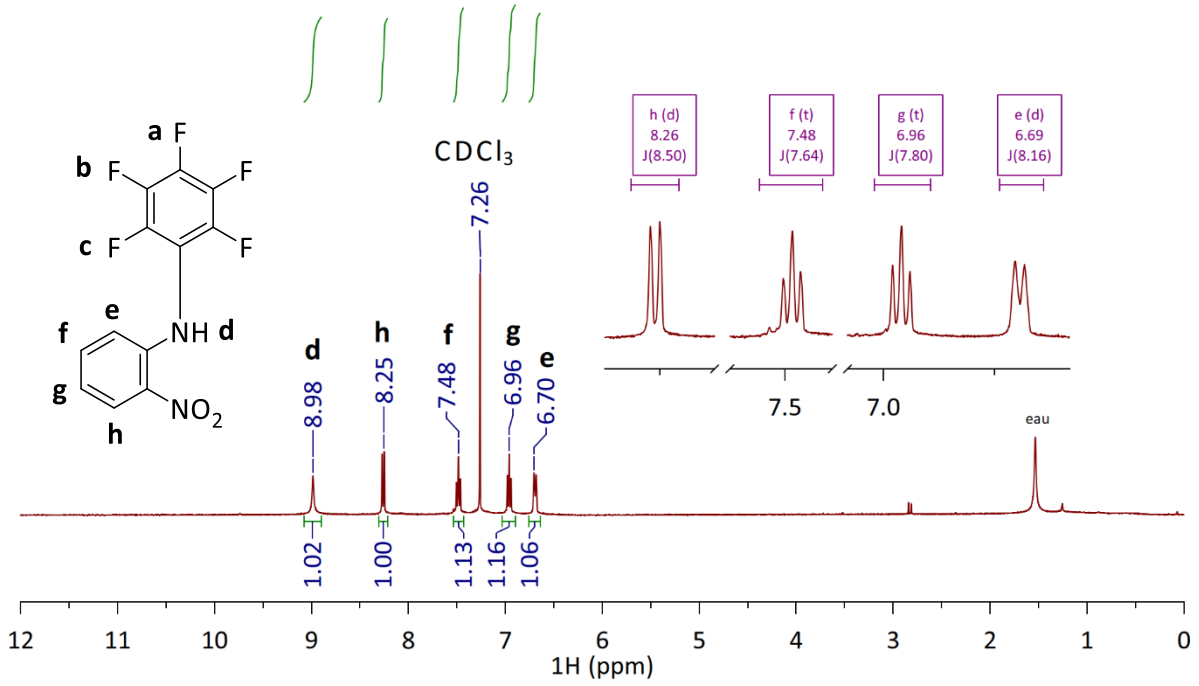


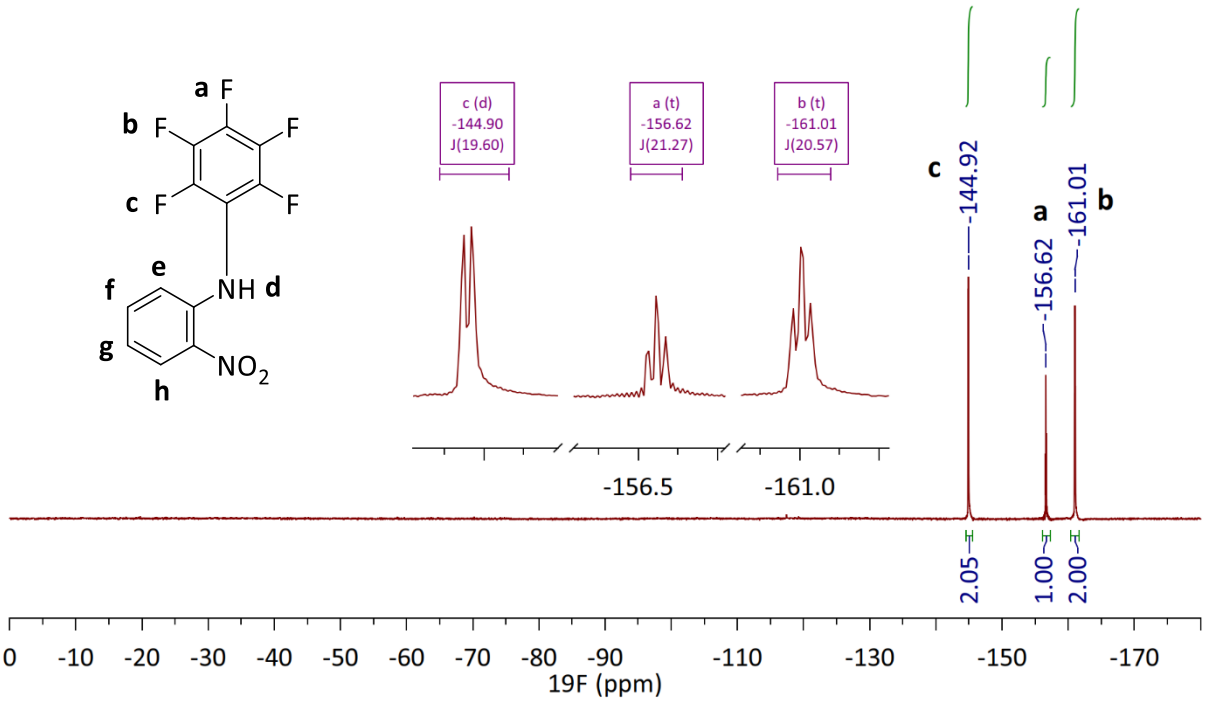
2,6-difluoro-N-(2-nitrophényl)aniline (**F_2-A-NO_2**) :



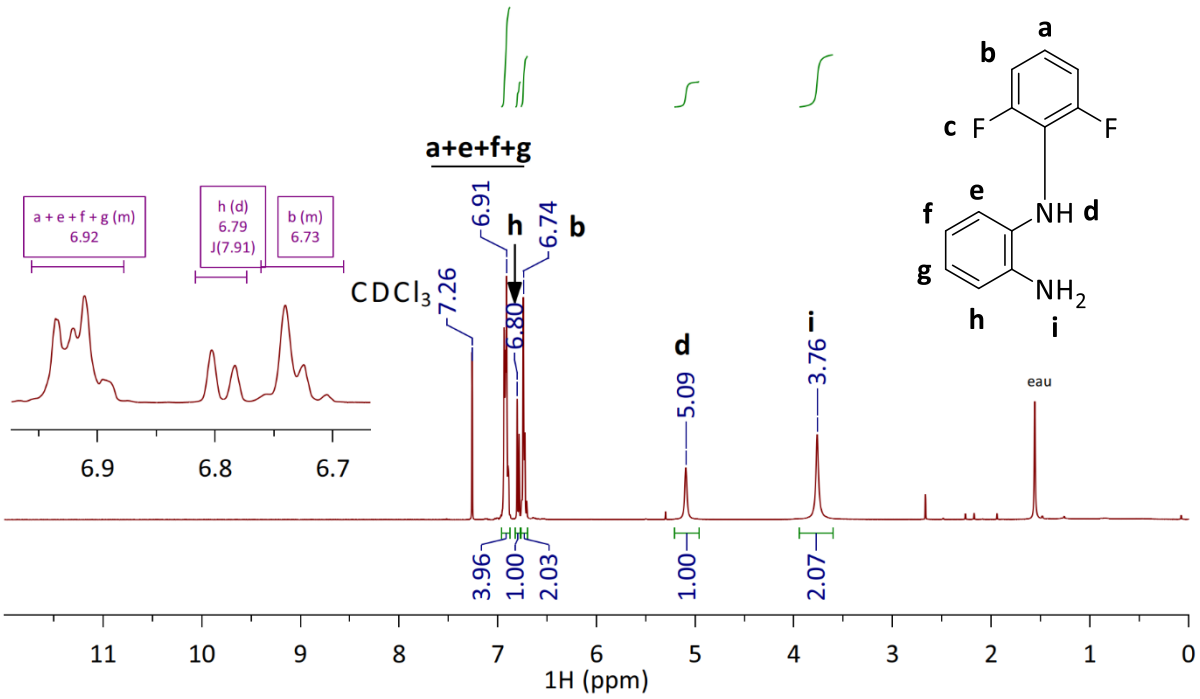


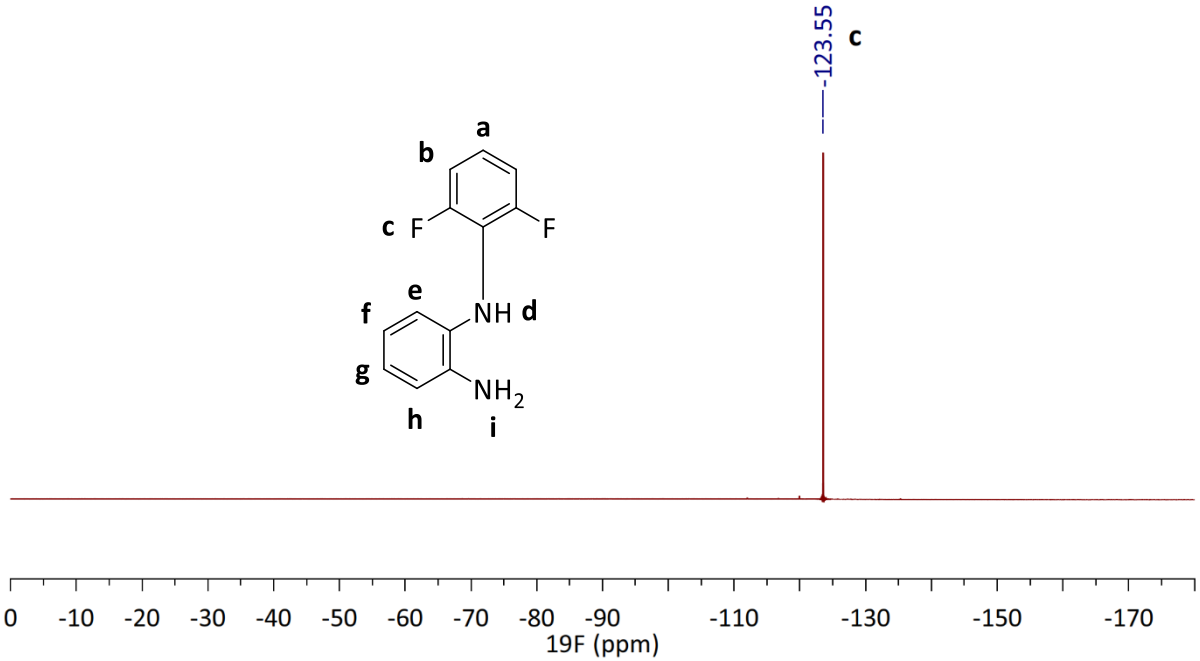
Pentafluoro-N-(2-nitrophényl)aniline (**F_5-A-NO_2**) :



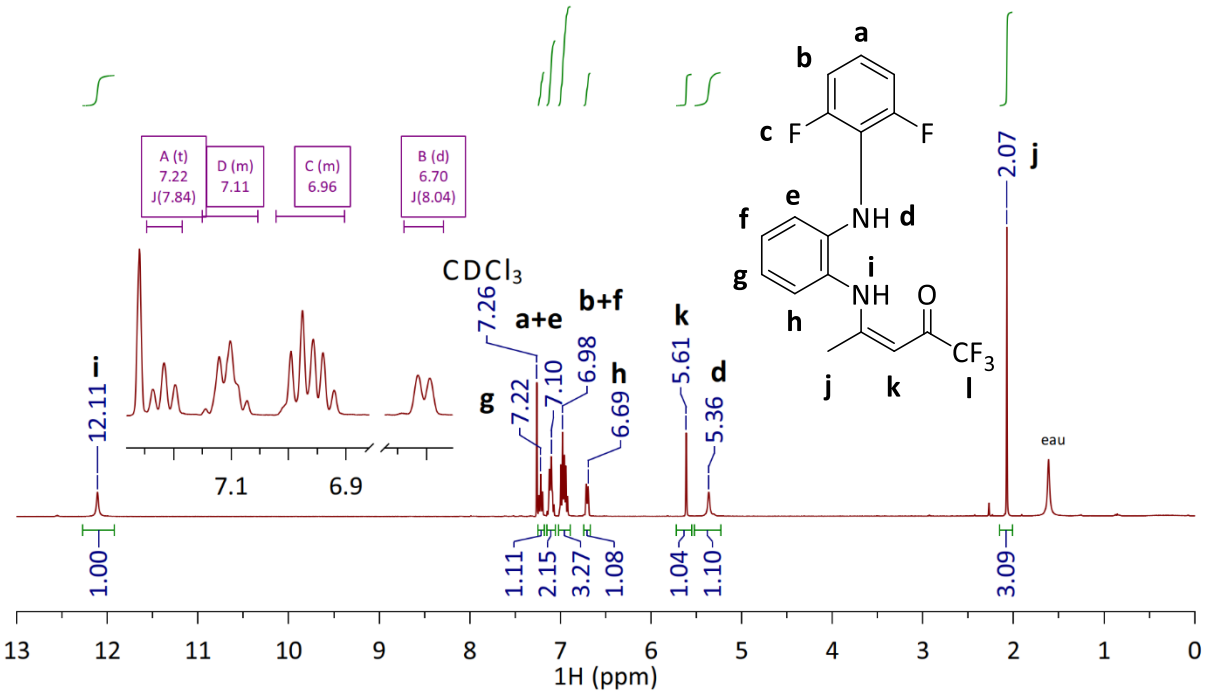


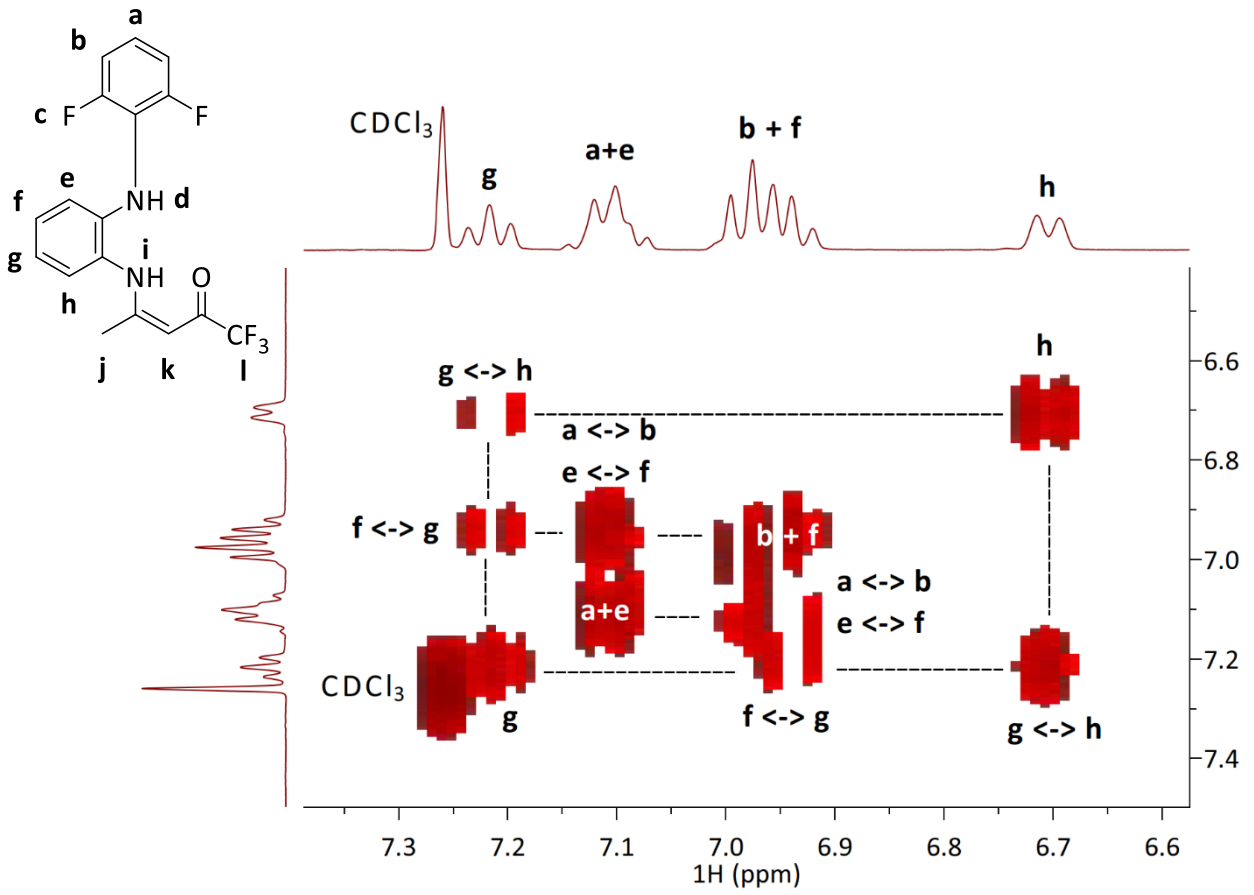
2,6-difluoro-N-(2-aminophényl)aniline (**F_2-A-NH_2**) :

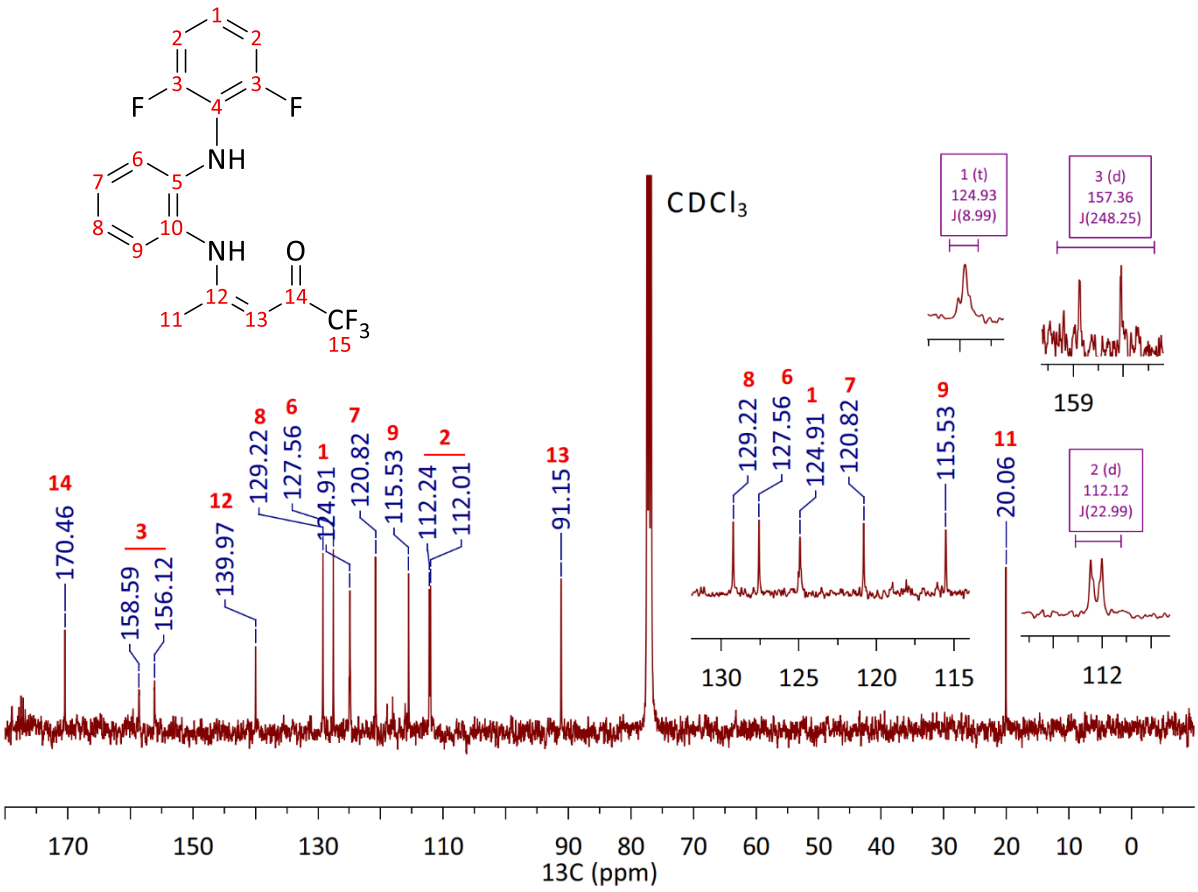


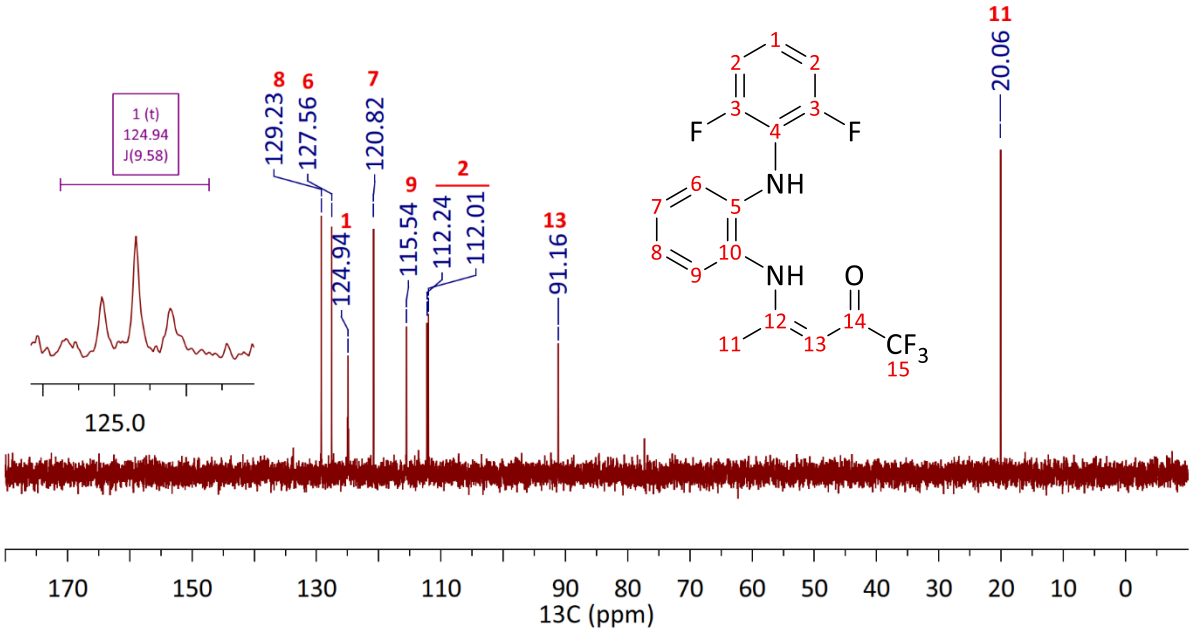


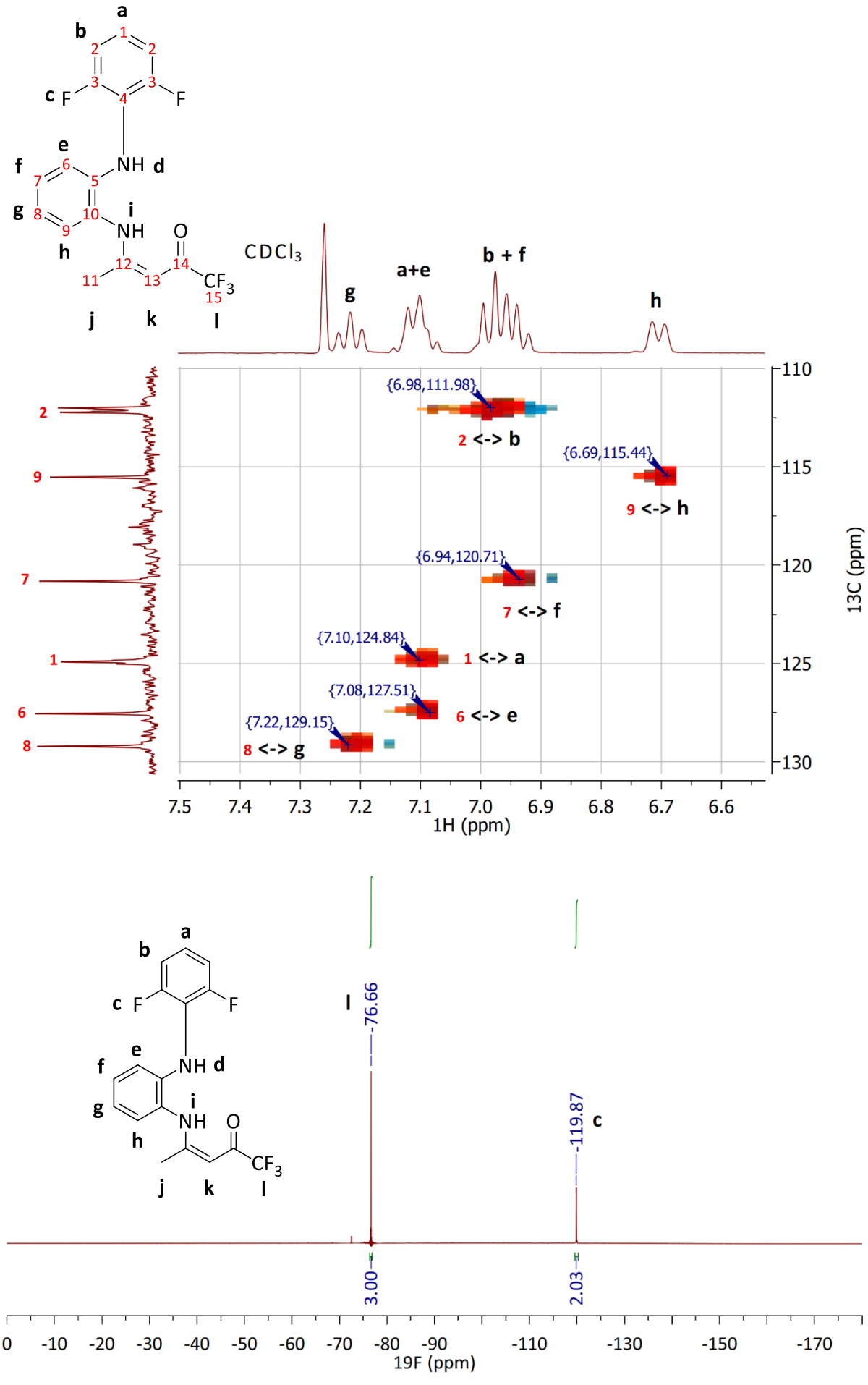
4-(2-(2,6-difluorophénylamino)phénylamino)-1,1,1-trifluoropent-3-èn-2-one (**L^5**) :





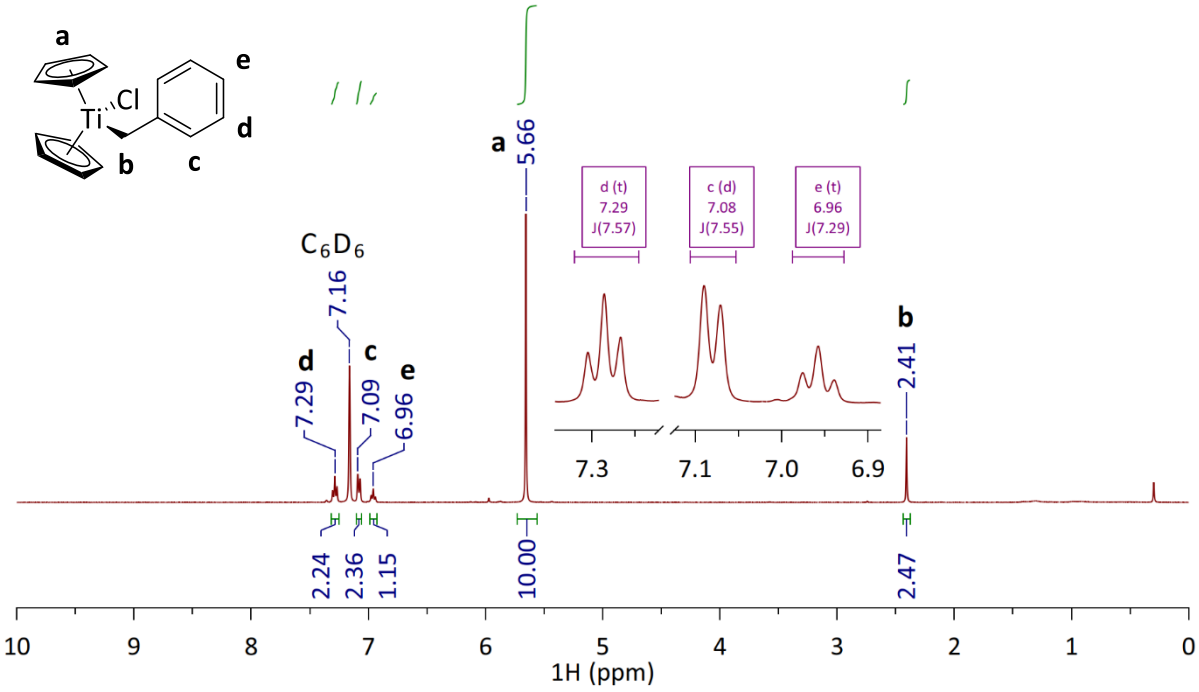

CDCl3
1 (t)
124.93
J(8.99)
3 (d)
157.36
J(248.25)
2 (d)
112.12
J(22.99)
170.46
158.59
156.12
139.97
129.22
127.56
124.91
120.82
115.53
112.24
112.01
91.15
20.06
13C (ppm)


1 (t)
124.94
J(9.58)
129.23
127.56
124.94
120.82
115.54
112.24
112.01
91.16
20.06
125.0
13C (ppm)


a
b
c F
F
e
f
NH d
g
i
NH
O
h
CF3
j
k
l
CDCl3
a+e
b + f
g
h
{6.98,111.98}
2 <-> b
{6.69,115.44}
9 <-> h
{6.94,120.71}
7 <-> f
{7.10,124.84}
1 <-> a
{7.08,127.51}
6 <-> e
{7.22,129.15}
8 <-> g
13C (ppm)
1H (ppm)
-76.66
-119.87
3.00
2.03
19F (ppm)

b. Complexes

Chlorure de benzyltitanocène(IV) (**$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**) :



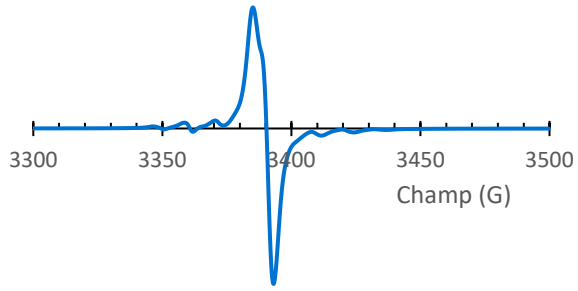
Cristallographie :

Single crystals (black prisms) of **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** were grown from a benzene solution layered with twice the volume of pentane. A suitable crystal was selected and analyzed on a SuperNova, Dual, Cu at home/near, AtlasS2 diffractometer. The crystal was kept at 200.05(10) K during data collection. Using Olex2[2], the structure was solved with the SHELXT[3] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL[4] refinement package using Least Squares minimization.

Crystal data for **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, $C_{17}H_{17}ClTi$ (M = 304.65 g/mol) : monoclinic, space group $P2_1/c$ (no. 14), a = 8.10720(10) Å, b = 11.05730(10) Å, c = 15.87010(10) Å, β = 90.1500(10)°, V = 1422.65(2) Å^3, Z = 4, T = 200.05(10) K, μ(Cu Kα) = 6.658 mm^{-1}, ρ_{calc} = 1.422 g/cm^3, 12234 reflections measured (9.75° ≤ 2Θ ≤ 144.676°), 2767 unique (R_{int} = 0.0376, R_{sigma} = 0.0239) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0307 (I > 2σ(I)) and wR_2 was 0.0818 (all data).

Spectres RPE de **Cp_2TiCl** obtenus lors de l'homolyse de **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$** à t.a., comparés à un spectre obtenu par réduction de **Cp_2TiCl_2** :

a) **Cp_2TiCl_2**, Zn, dioxane

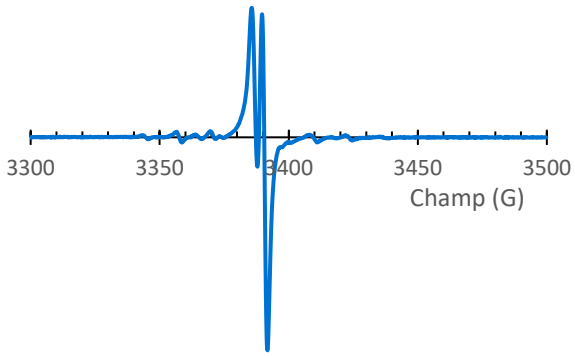


Settings:

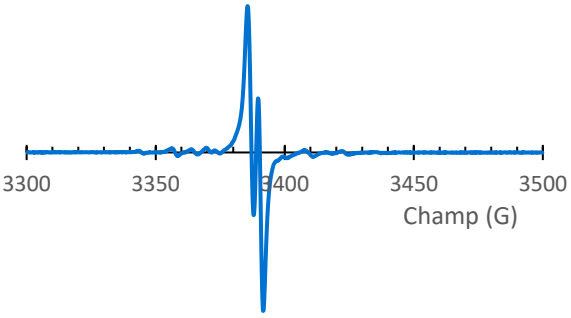
a) Sweep Time: 30 s, Sweep Width: 200 G, Power: 10 mW, Modulation Amplitude: 1.0 G; Modulation Frequency: 100 kHz.

b-e) Sweep Time: 20 s, Sweep Width: 200 G, Power: 10 mW, Modulation Amplitude: 1.0 G; Modulation Frequency: 100 kHz; Delay between each spectrum recording : 40 s.

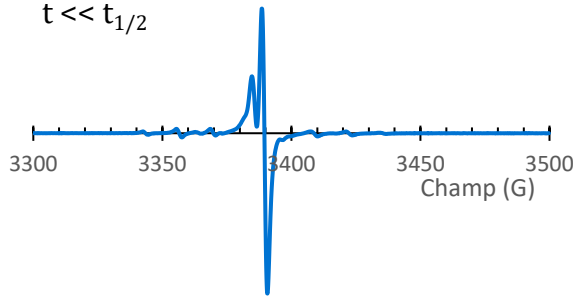
b) **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, toluène, $t << t_{1/2}$



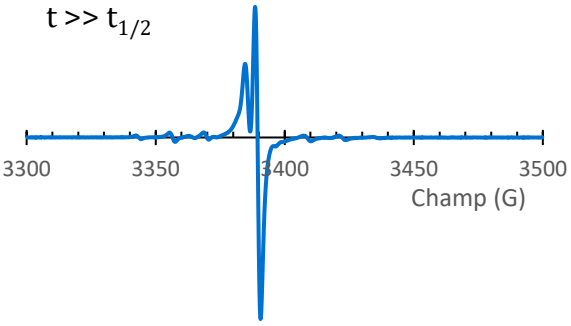
c) **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, toluène, $t >> t_{1/2}$



d) **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, toluène, CHD, $t << t_{1/2}$

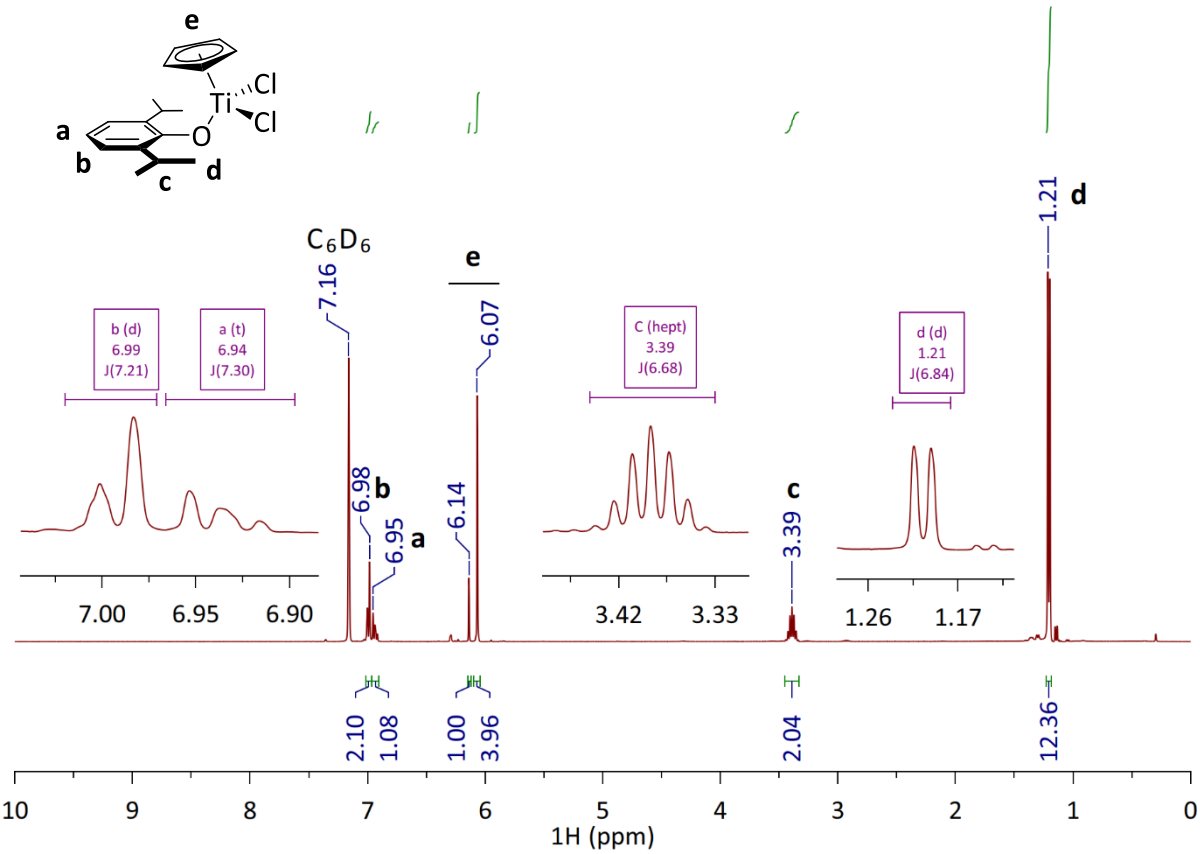


e) **$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$**, toluène, CHD, $t >> t_{1/2}$

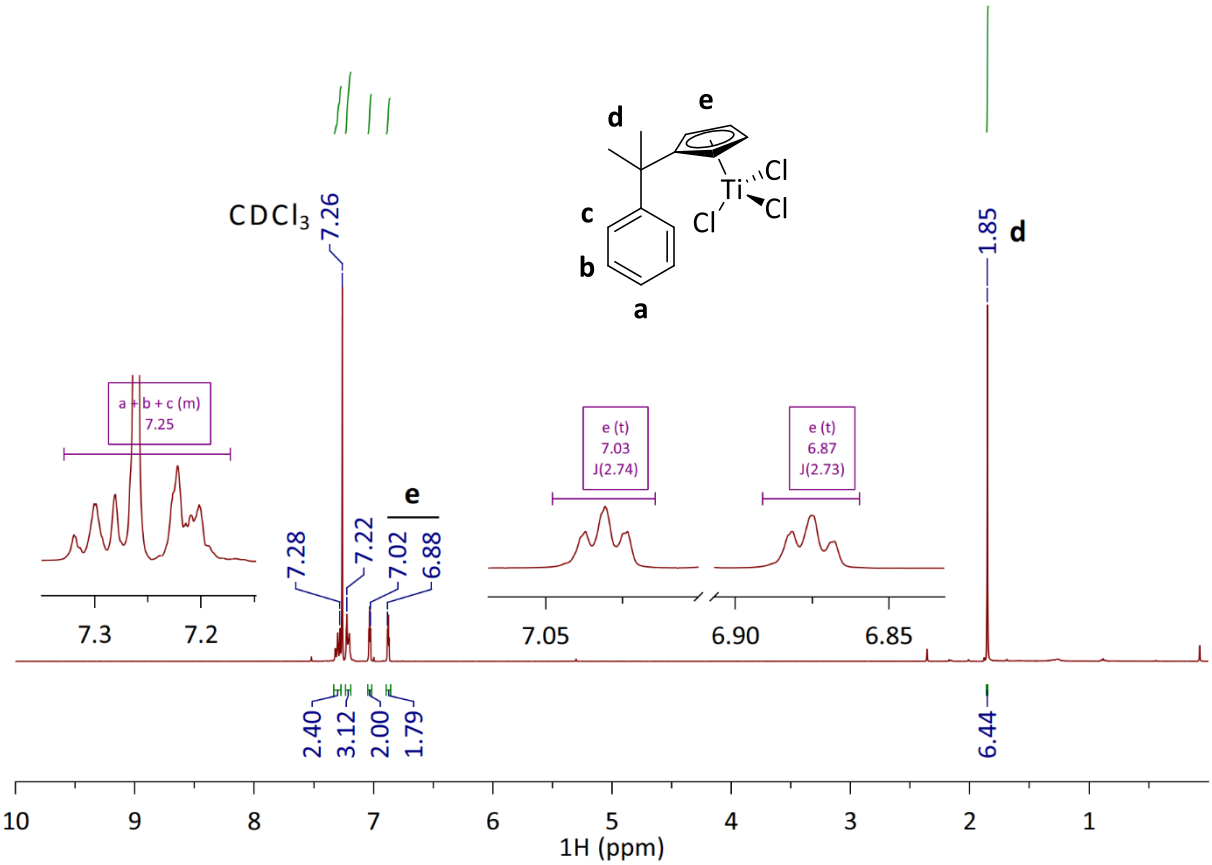


CHD = 1,4-cyclohexadiène

Dichlorure de cyclopentadiényl-(2,6-diisopropylphénoxy)titane(IV) (**1a**) :



Trichlorure de (2-phénylisopropyl)-cyclopentadiényl-titane(IV) (**2**) :

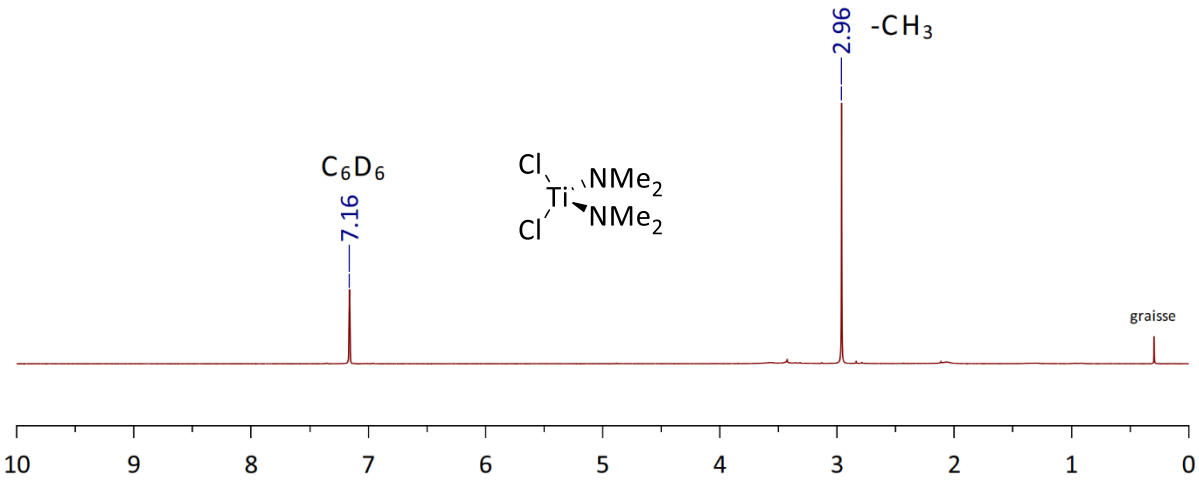


Le complexe **2** a été synthétisé selon une procédure de la littérature.[1] Le spectre RMN ^{1}H, acquis dans des conditions similaires à celles décrites par Saßmannshausen *et al.* ($CDCl_3$, 400 MHz, 20 °C), a été utilisé pour confirmer l'identification du produit. Si les différences de déplacements chimiques entre les signaux et les couplages J_{HH} sont identiques à ceux rapportés, une anomalie a été remarquée.

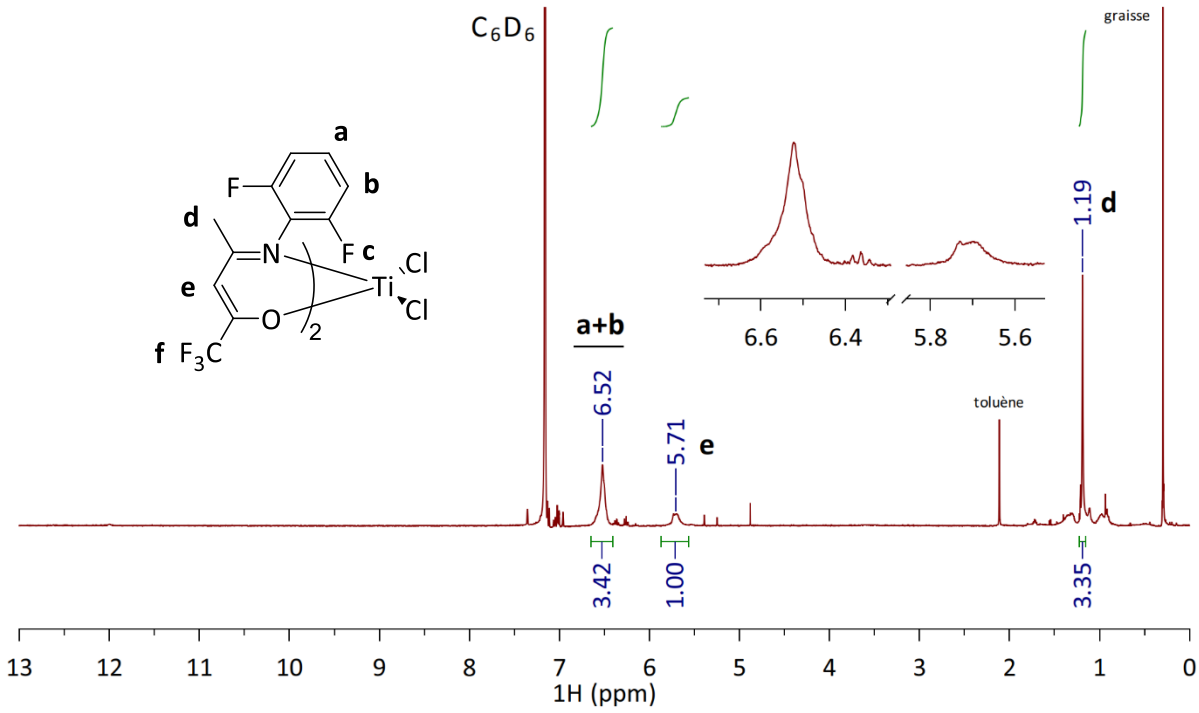
Une erreur de référence similaire à celle observée dans le cas de **L²** semble avoir été faite. Assigner le pic résiduel de $CHCl_3$ à 7,26 ppm conduit à déplacer le signal des protons $-CH_3$ de 2,20 ppm à 1,85 ppm (décalant donc tout le spectre de -0,35 ppm relativement à l'assignation de Saßmannshausen *et al.*).

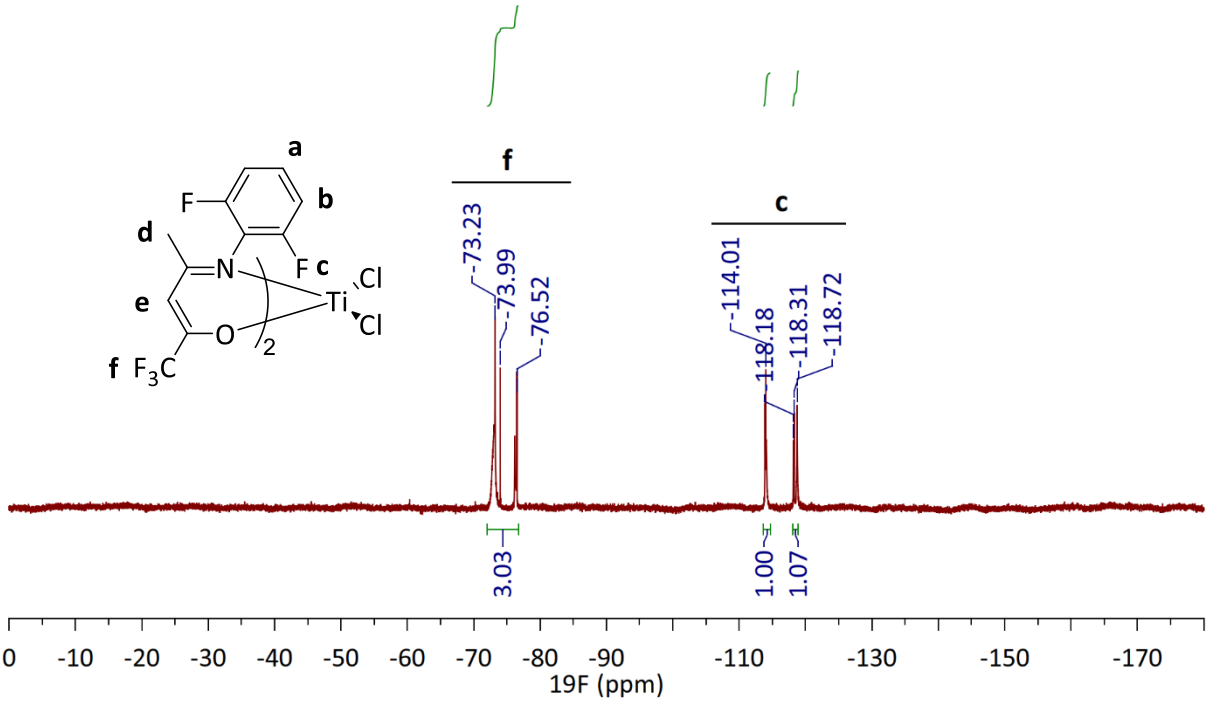
Ceci nous permet d'obtenir l'assignation décrite ici et au Chapitre 5.

Dichloro-diamido-titane(IV) (**$TiCl_2(NMe_2)_2$**) :

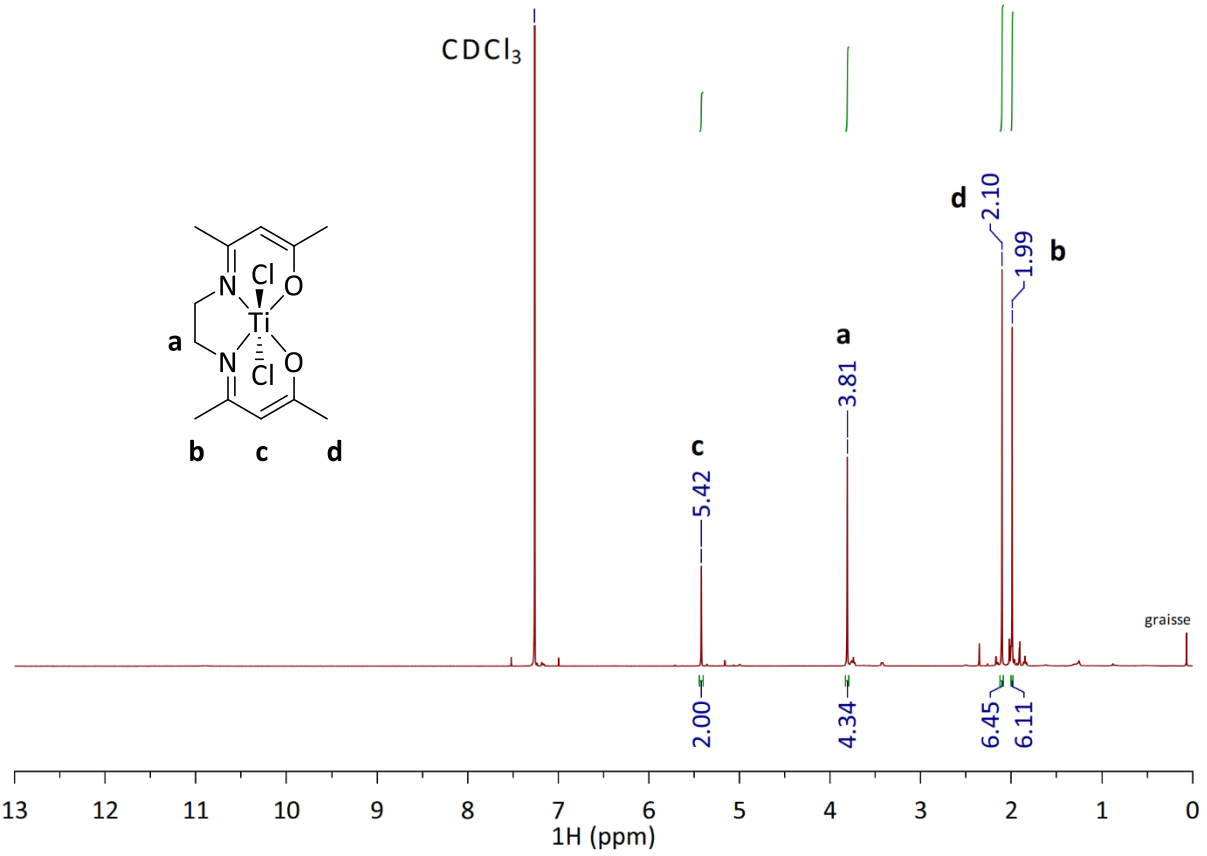


Dichlorure de bis[κ²-N,O-4-(2,6-difluorophénylimino)-1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato]-titane(IV) (**3a**) :

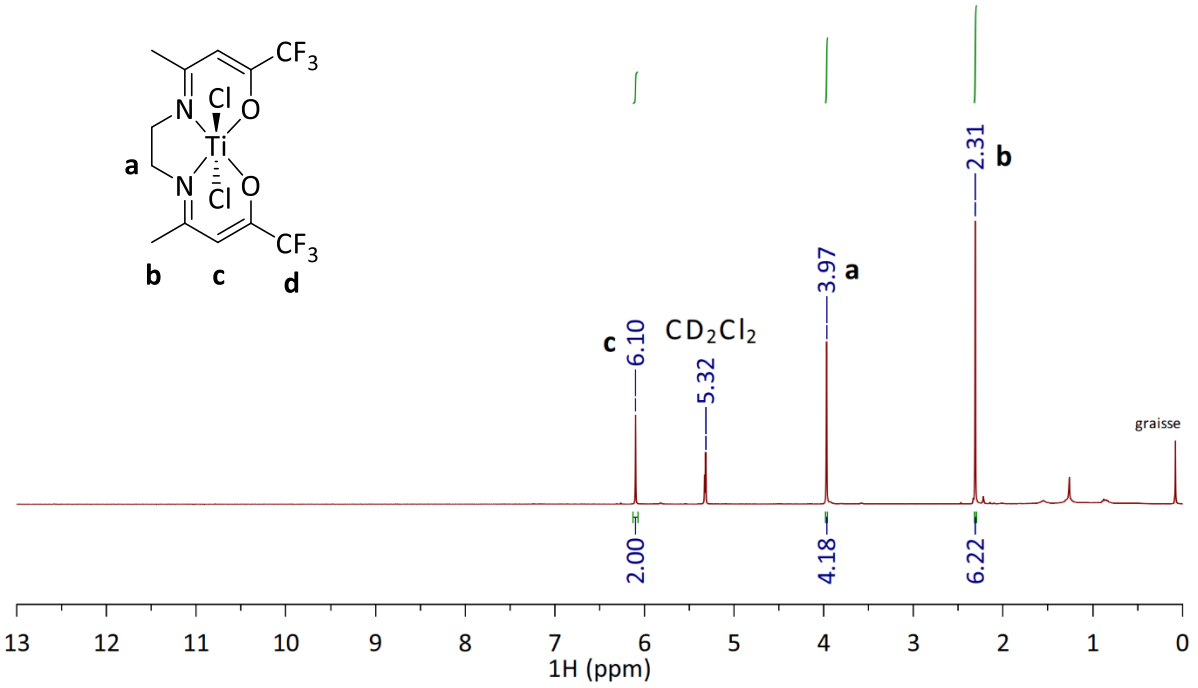


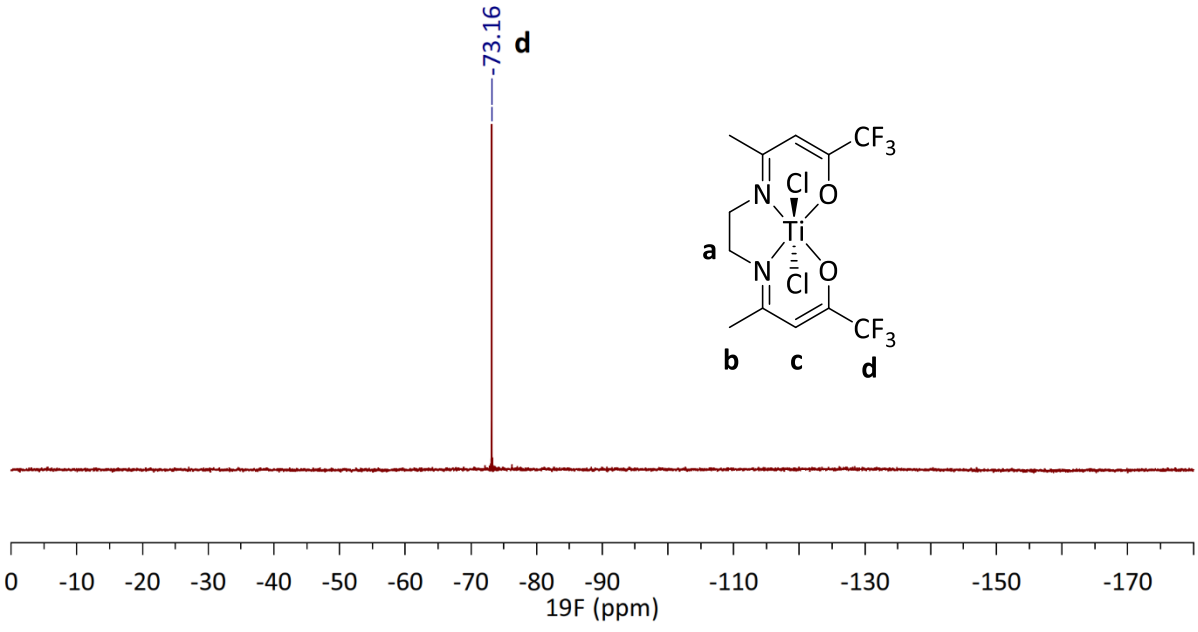


Dichlorure de [κ⁴-N₂,O₂-4,4'-(éthylène-bis(imino))-bis(pent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4a**) :

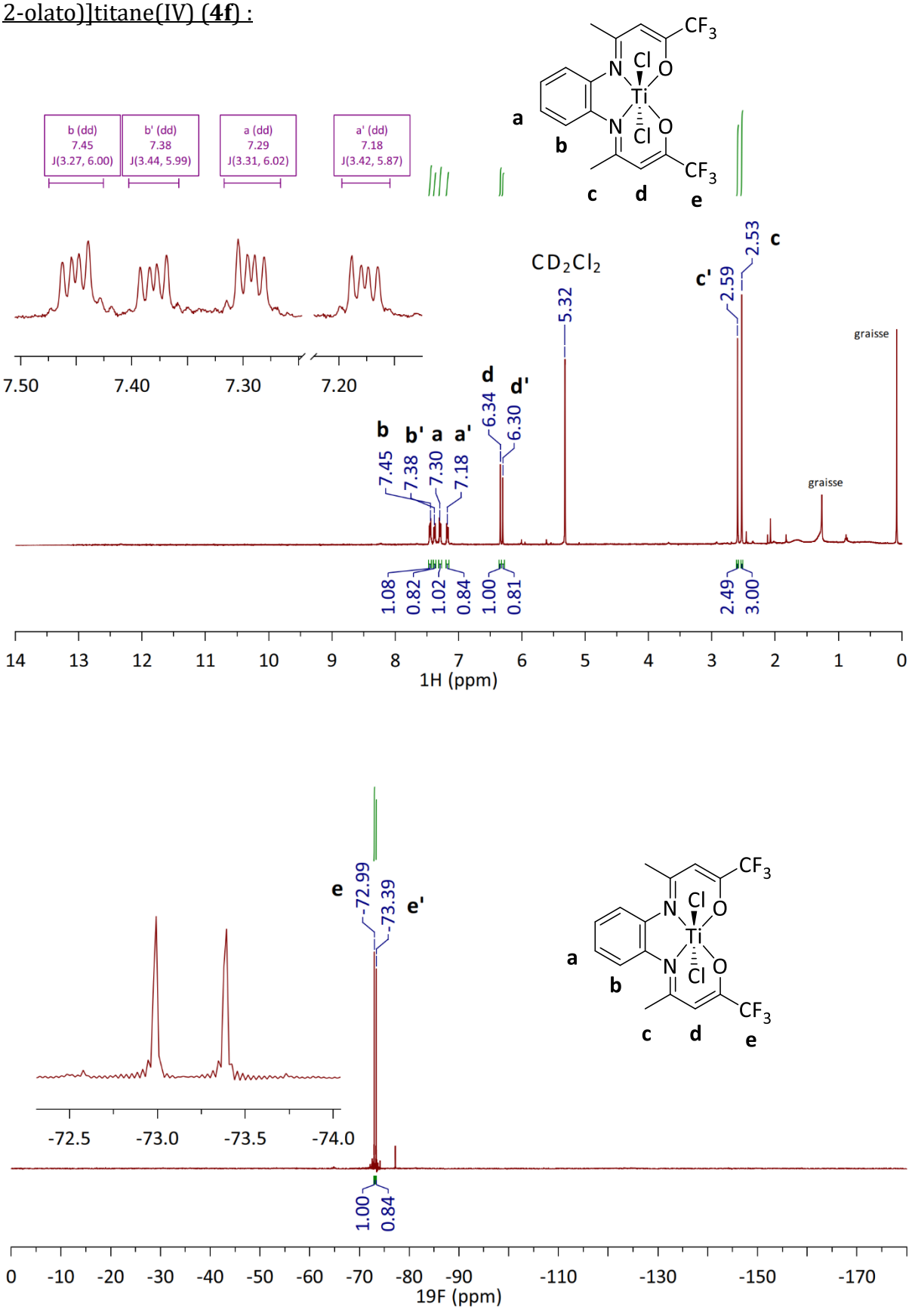


Dichlorure de [κ⁴-N_2,O_2-4,4'-(éthylène-bis(imino))-bis(1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4b**) :





Dichlorure de [κ⁴-N_2,O_2-4,4'-(1,2-phénylène-bis(imino))-bis(1,1,1-trifluoropent-2-èn-2-olato)]titane(IV) (**4f**) :



Cristallographie :

Single crystals of **4f** (red needles) were grown from a dichloromethane solution layered with twice the volume of pentane. A suitable crystal was selected and analyzed on a SuperNova, Dual, Cu at home/near, AtlasS2 diffractometer. The crystal was kept at 295 K during data collection. Using Olex2[2], the structure was solved with the SHELXT[3] structure solution program using Intrinsic Phasing and refined with the SHELXL[4] refinement package using Least Squares minimisation.

Crystal data for **4f**, $C_{16}H_{12}Cl_2F_6N_2O_2Ti$ (M = 497.08 g/mol): triclinic, space group P-1 (no. 2), a = 8.3598(3) Å, b = 8.6010(3) Å, c = 14.0892(5) Å, α = 93.770(3)°, β = 98.690(3)°, γ = 92.105(3)°, V = 998.14(6) Å^3, Z = 2, T = 295 K, μ(Cu Kα) = 6.766 mm^{-1}, ρ_{calc} = 1.654 g/cm^3, 13432 reflections measured (10.318° ≤ 2Θ ≤ 140.488°), 3739 unique (R_{int} = 0.0307, R_{sigma} = 0.0269) which were used in all calculations. The final R_1 was 0.0498 (I > 2σ(I)) and wR_2 was 0.1417 (all data).

B. Cinétiques de polymérisation

Les cinétiques de polymérisations réalisées au cours de notre travail, notamment celles discutées dans le Chapitre 3, sont décrites dans cette partie par l'évolution de la conversion en fonction du temps, et l'évolution de M_n et Đ en fonction de la conversion.

Protocole A :

Cette méthode est adaptée des travaux d'Asandei *et al.*[5–7]

Le complexe, le zinc, et 10 mg CaH_2 sont introduits dans un tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La réaction est agitée à t.a., la réduction prend généralement 5-10 minutes (la couleur change du rouge au vert). Le monomère (1 mL) et l'amorceur sont introduits dans un second tube scellé 15 mL et dégazés par bullage d'argon 10 min. Le premier tube est chauffé à 90 °C puis le contenu du second tube est ajouté rapidement au premier avec une seringue.

Protocole B :

Cette méthode permet la synthèse in-situ d'un complexe titane-alkyle. Le protocole d'alkylation est basé sur une procédure de la littérature.[8,9]

Le complexe et 10 mg CaH_2 sont introduits dans un tube de 15 mL scellé par un bouchon septum, dégazés par trois cycles vide-argon. 1 mL de solvant est ajouté. La température du mélange est abaissée à -80 °C, puis l'organomagnésien est ajouté sous agitation. On laisse alors le mélange revenir à température ambiante. L'alkylation prend généralement 15 minutes (la couleur change du rouge au violet). Le monomère est introduit à t.a. et le tube est immédiatement chauffé à 90 °C.

Autres modifications : Pour certaines polymérisations, l'agent desséchant CaH_2, habituellement ajouté au milieu réactionnel, n'a pas été utilisé. Elles sont indiquées par * à côté du protocole. Pour certaines polymérisations, le zinc a été utilisé sans le traitement préalable qui a été mis en place systématiquement par la suite (*cf* Chapitre 3, partie « Méthodes expérimentales »). Elles sont indiquées par † à côté du protocole.

Correspondance des codes pour les polymérisations discutées dans le Chapitre 3 :

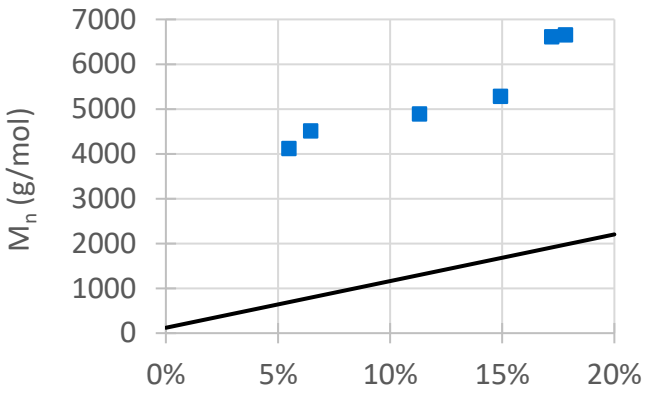
Code Ch3	Code Annexe	Code Ch3	Code Annexe	Code Ch3	Code Annexe
1.1	AXB86-2	**5.1**	MMK01-1	**5.15**	MV04-3
1.2	AXB005	**5.2**	MV01-2	**5.16**	AXB123-1
2.1	AXB86-3	**5.3**	MV02-3	**5.17**	AXB123-2
2.2	AXB98	**5.4**	AXB109-1	**5.18**	MV04-4
3.1	MV07-4	**5.5**	AXB109-2	**5.19**	MV06-3
3.2	MV07-3	**5.6**	AXB109-3	**5.20**	MV06-2
3.3	AXB107-2	**5.7**	MV02-4	**5.21**	MV06-1
3.4	AXB107-3	**5.8**	MV01-1	**5.22**	MV15-1
3.5	AXB107-5	**5.9**	MV02-1	**5.23**	MV15-3
3.6	MV07-5	**5.10**	MV02-2	**5.24**	MV05-2
3.7	AXB122-1	**5.11**	MV05-1	**6.1**	MMK08-1
4.1	AXB058	**5.12**	MV04-1	**6.2**	MV08-1
4.2	MV03-2	**5.13**	AXB109-4	**6.3**	MV08-2
4.3	MV03-3	**5.14**	MV05-4	**6.4**	MV08-3

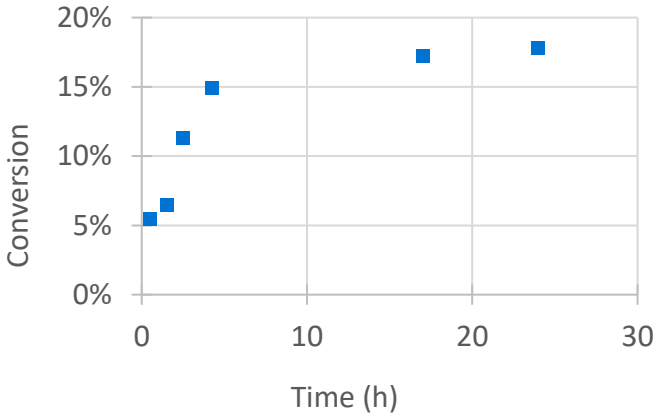
Correspondance des codes pour les polymérisations discutées dans le Chapitre 5 :

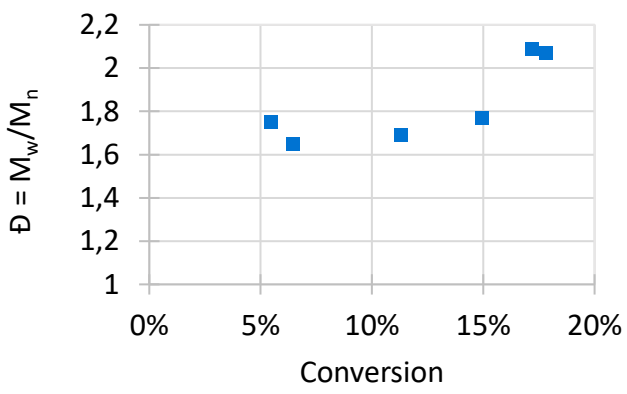
Code Ch5	Code Annexe
7.1	AXB96
8.1	MMK17
8.2	MMK18

AXB003

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

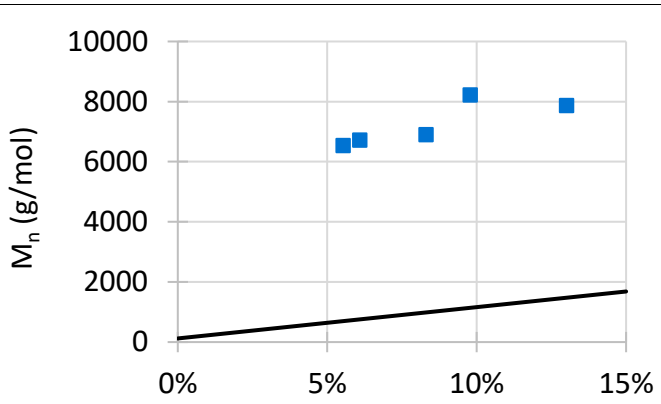


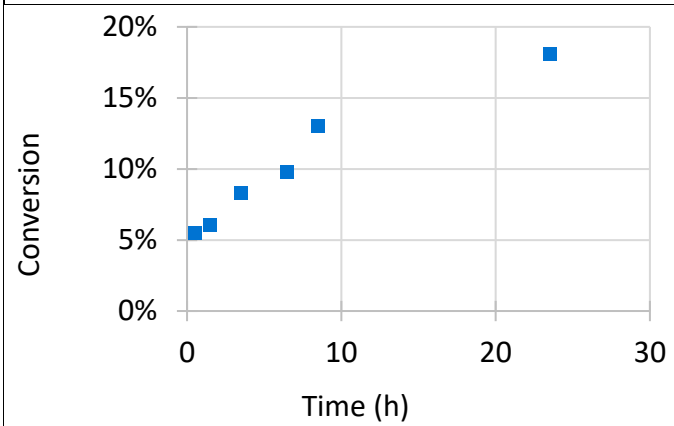


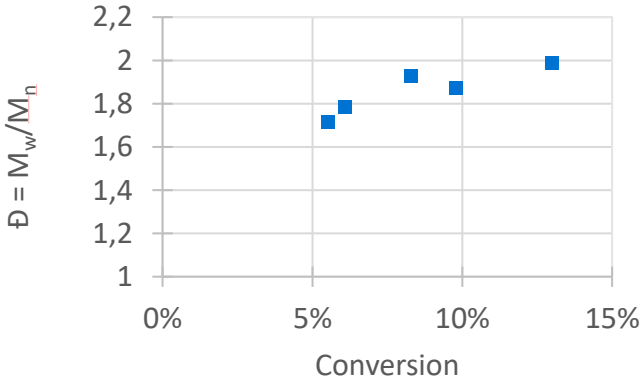


AXB005

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		
L'amorceur a été prélevé et injecté à la micropipette plutôt qu'avec une seringue.		

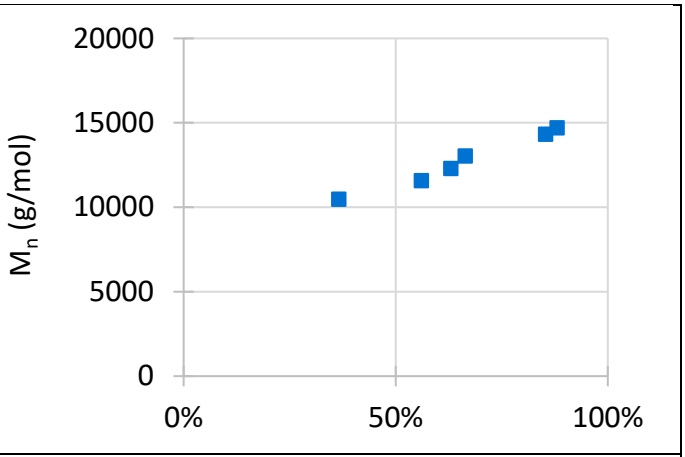


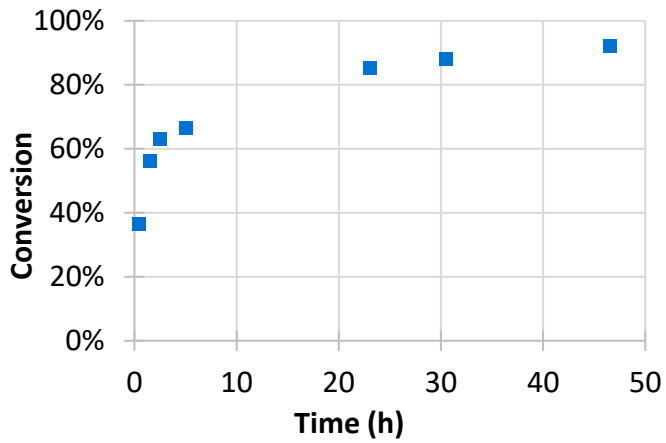


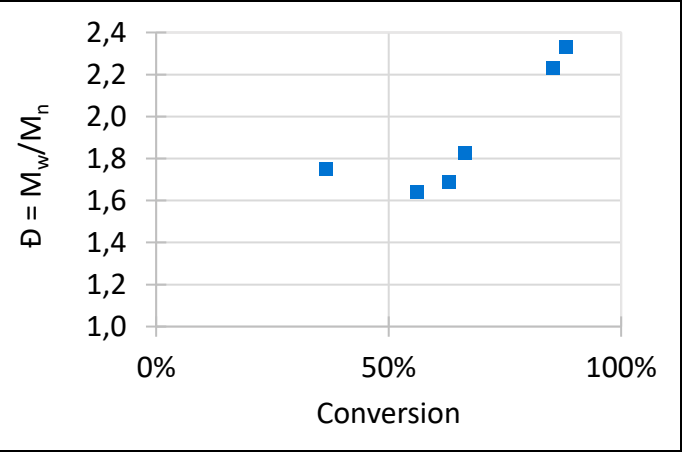


AXB007-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)*	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	BPO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans Ti et Zn		

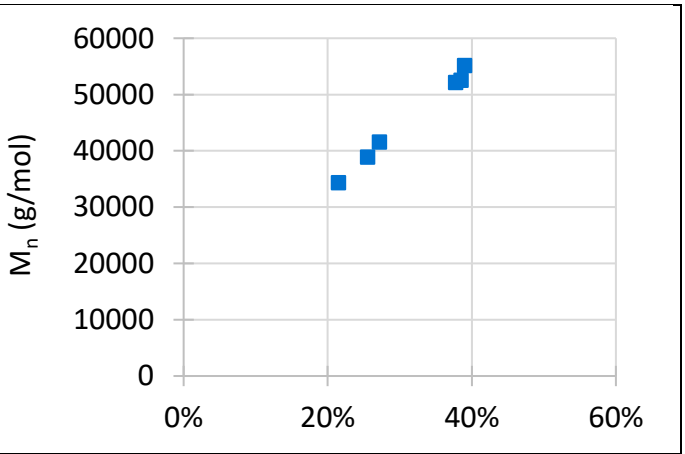


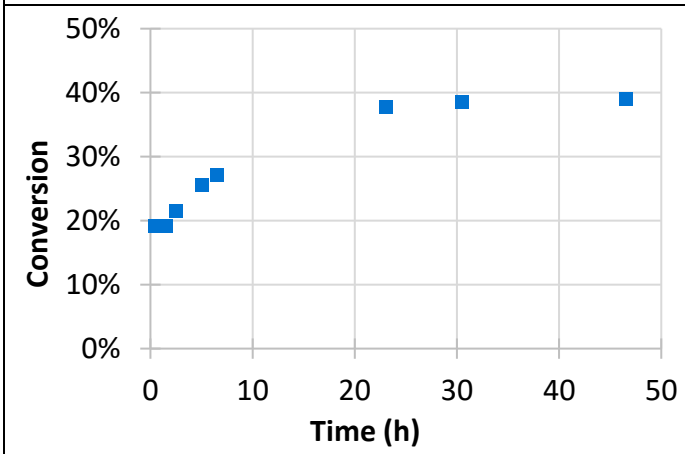


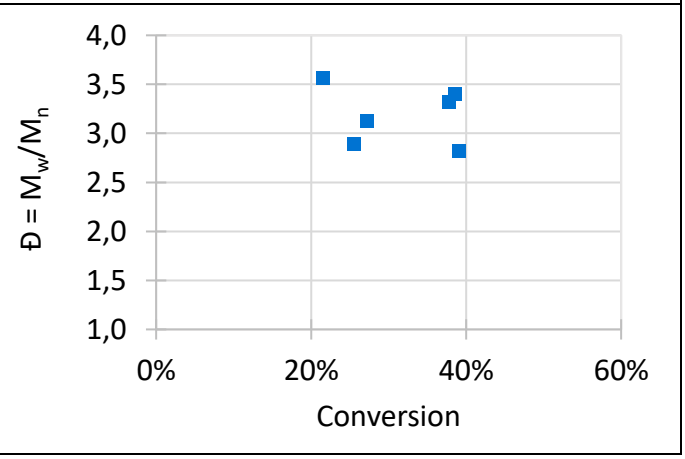


AXB007-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 1,25 : 1		

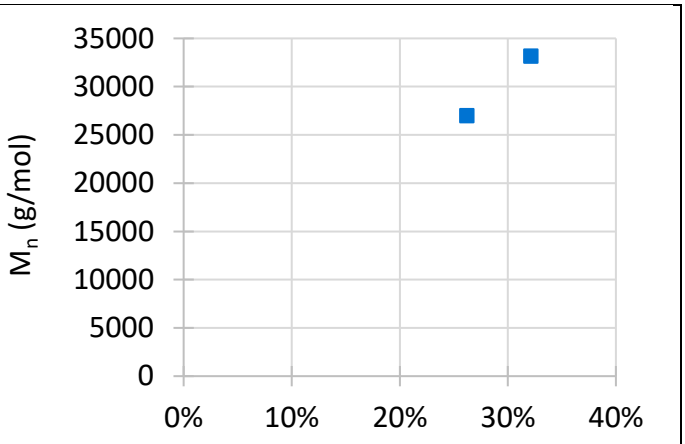


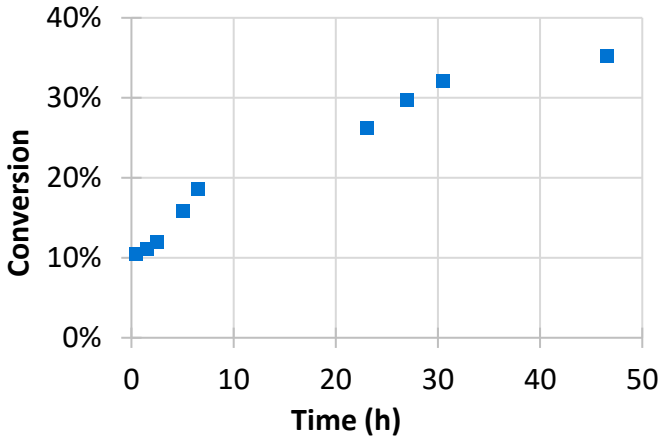


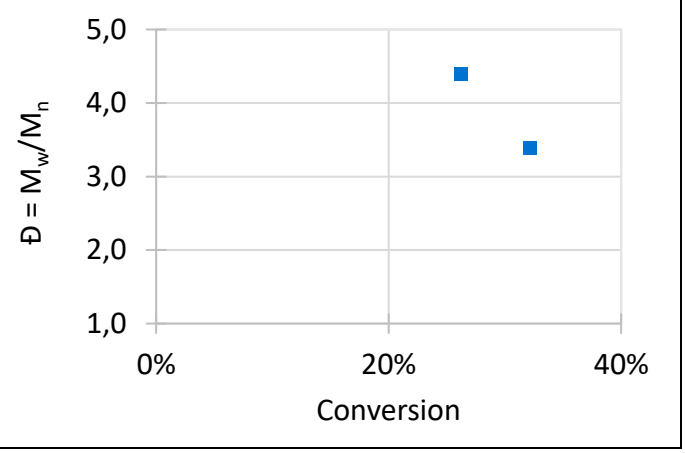


AXB007-3

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 2,5 : 1		

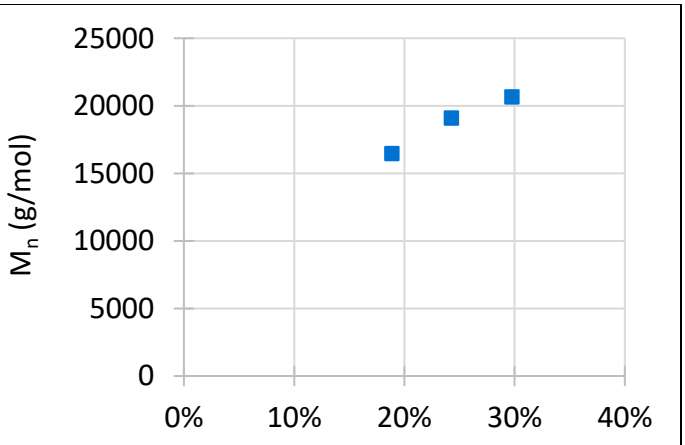


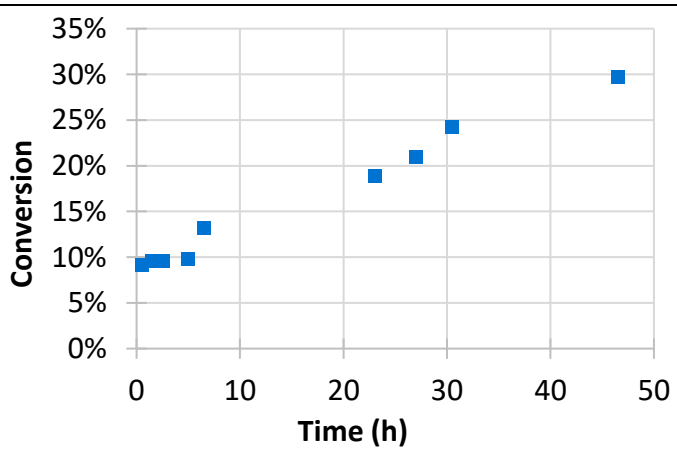


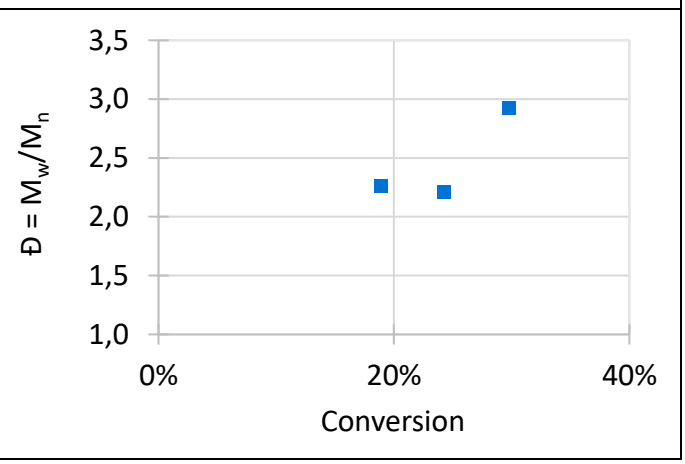


AXB007-4

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 5 : 1		

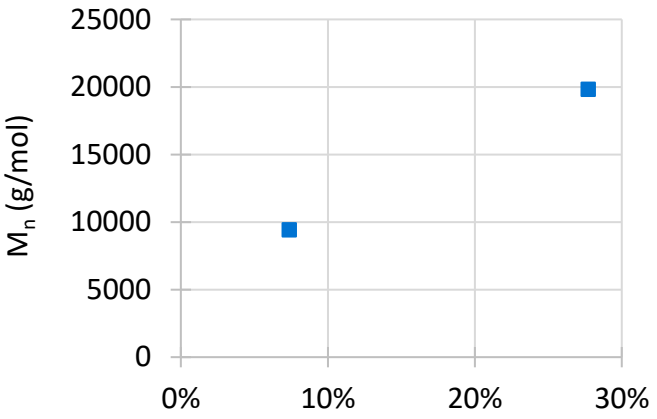


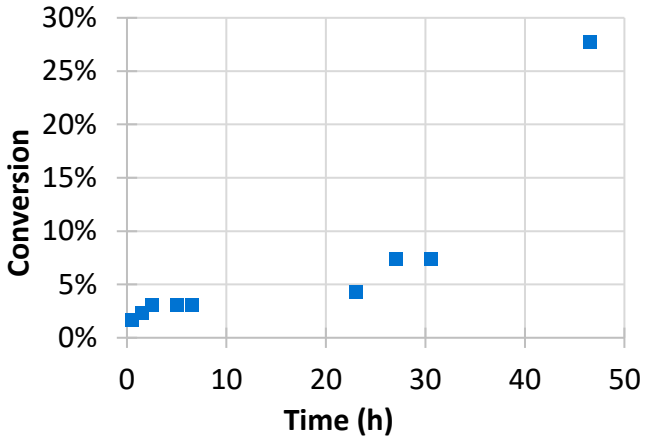


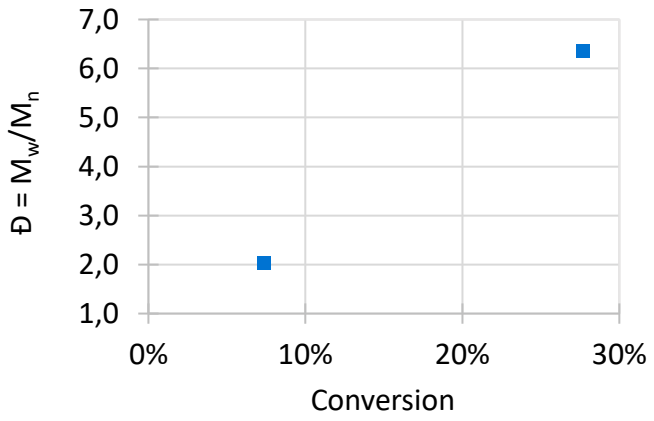


AXB007-5

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

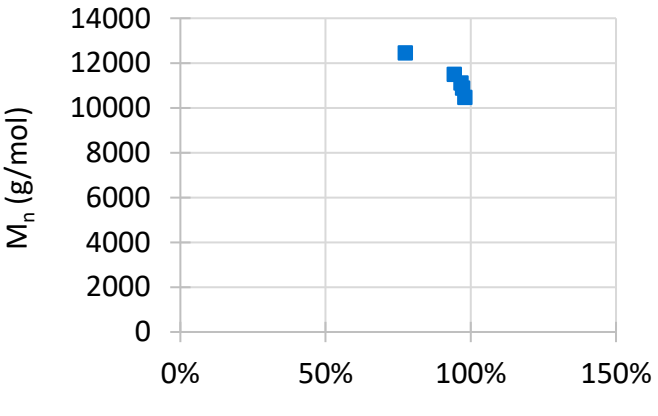


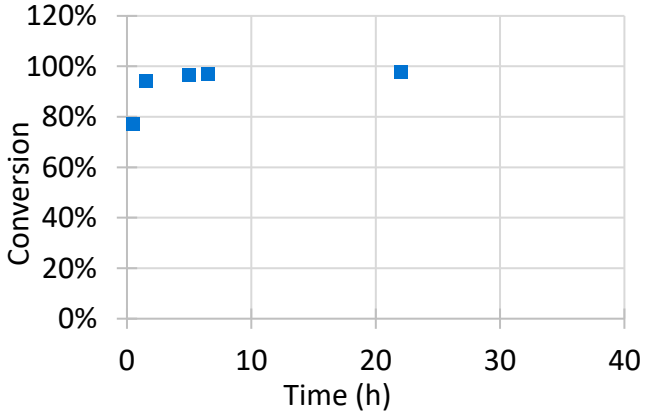


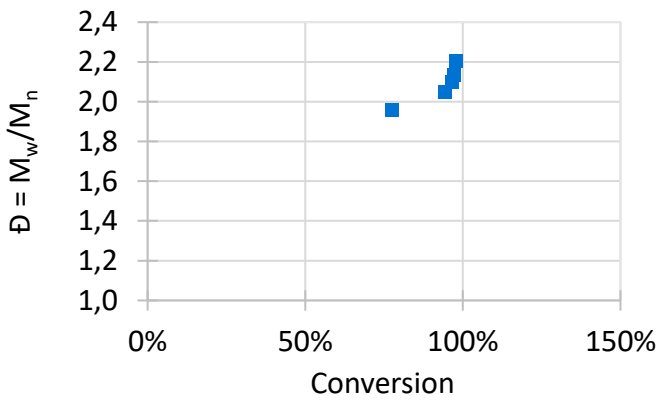


AXB008-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)*	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	AIBN	75°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans Ti et Zn		

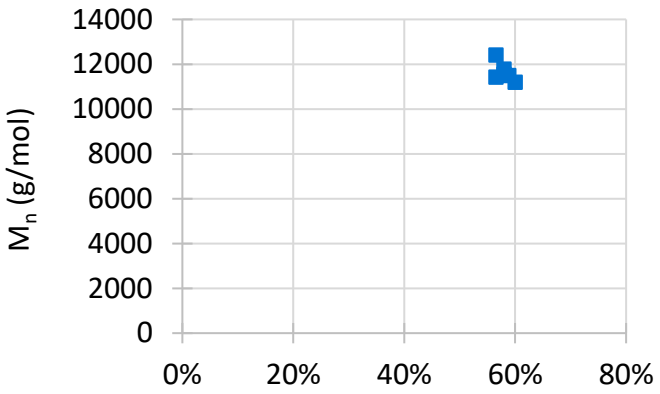


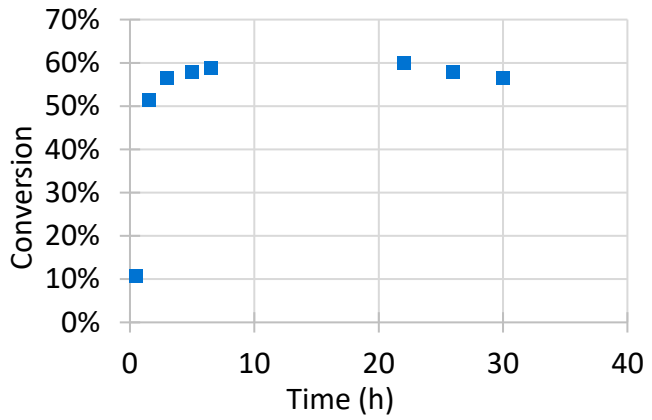


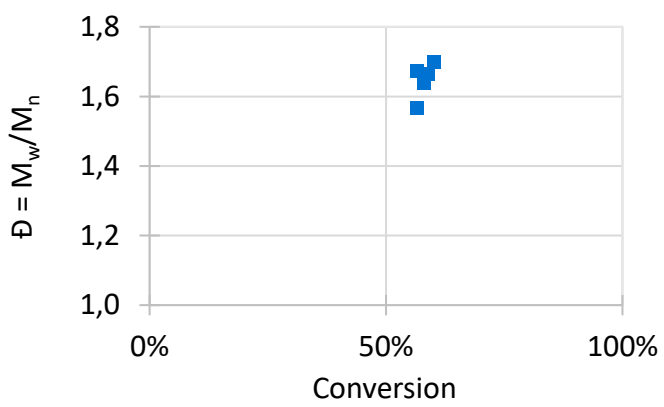


AXB008-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	75°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 1,25 : 1		

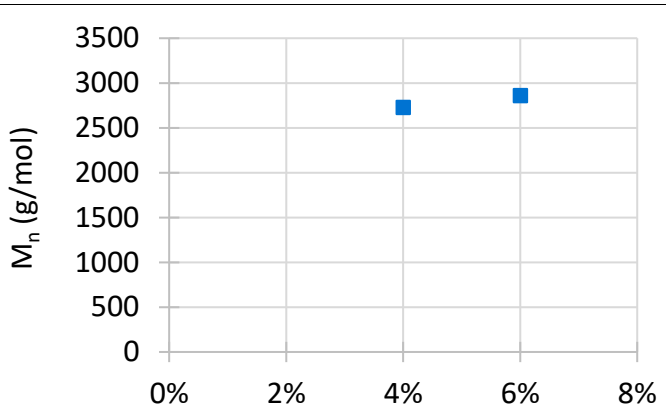


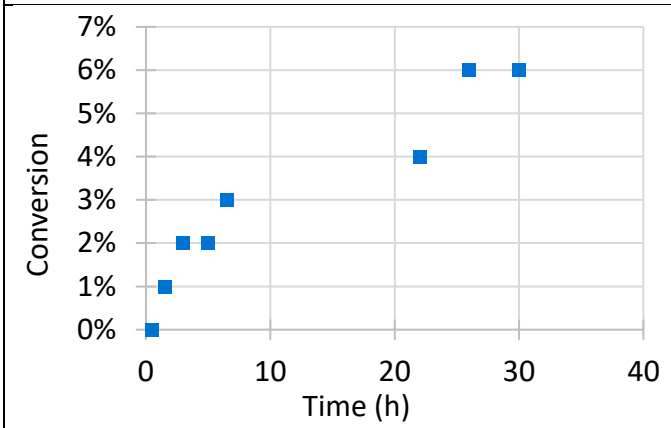


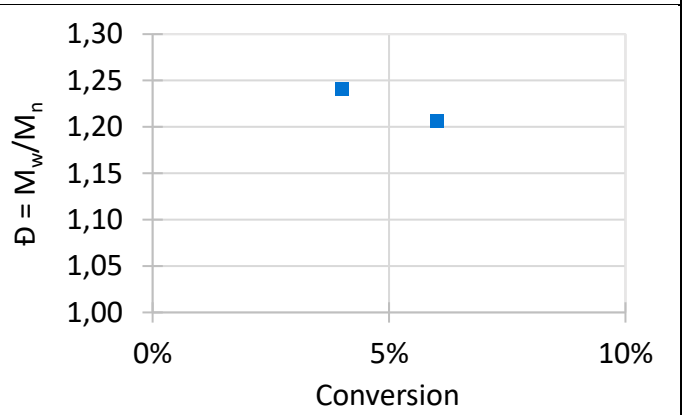


AXB008-3

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	75°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 2,5 : 1		

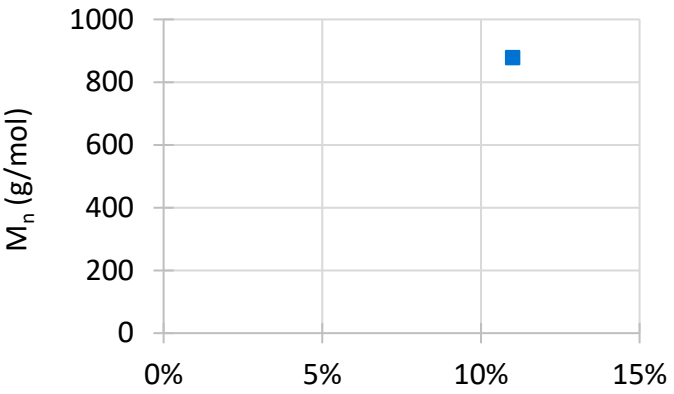


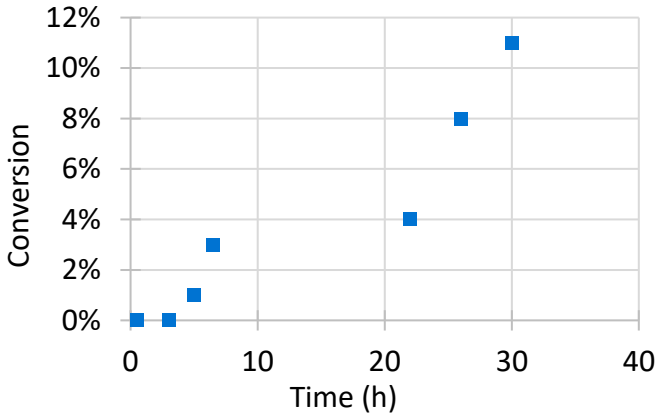


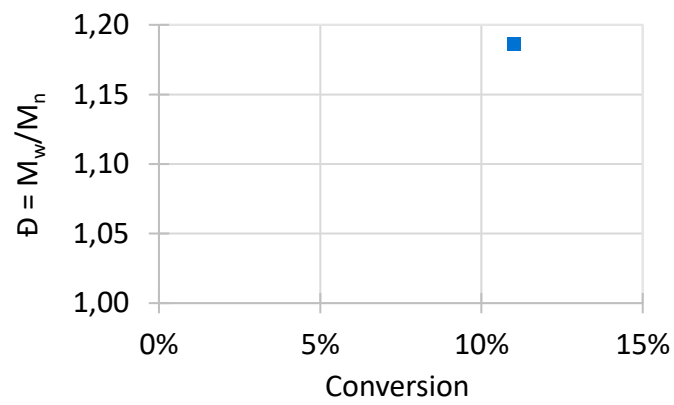


AXB008-4

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	75°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 5 : 1		

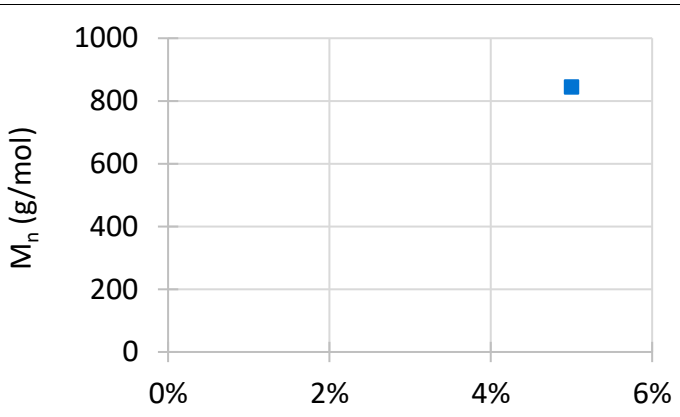


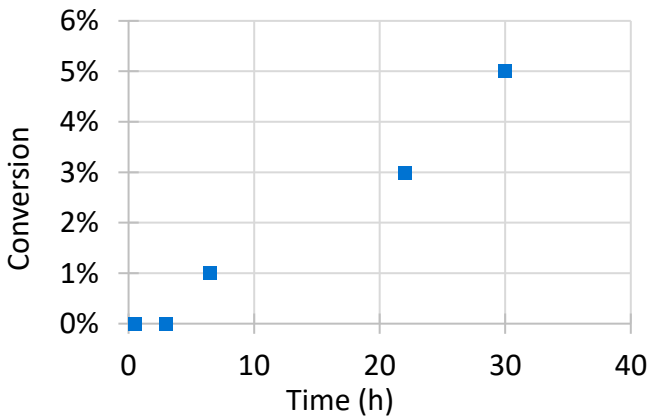


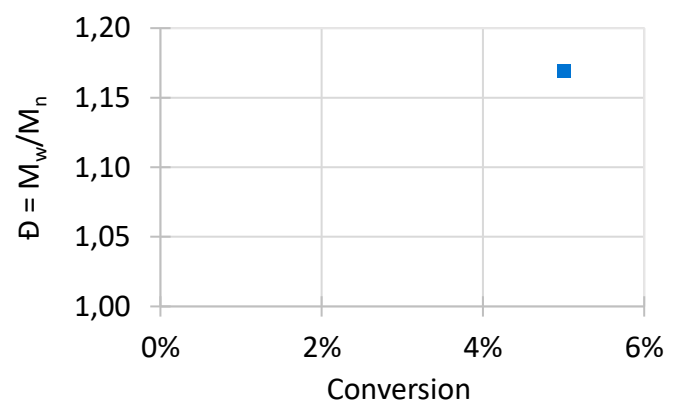


AXB008-5

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	75°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

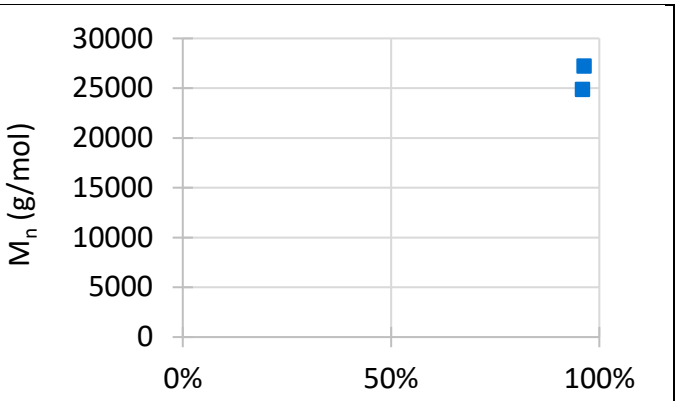


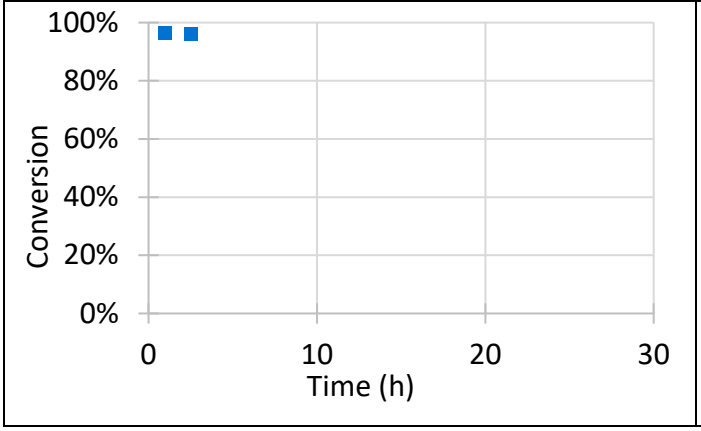


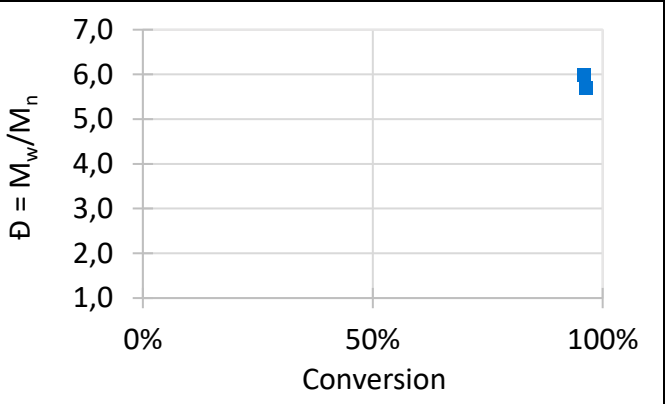


AXB009-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)*	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	BPO	100°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans Ti et Zn		

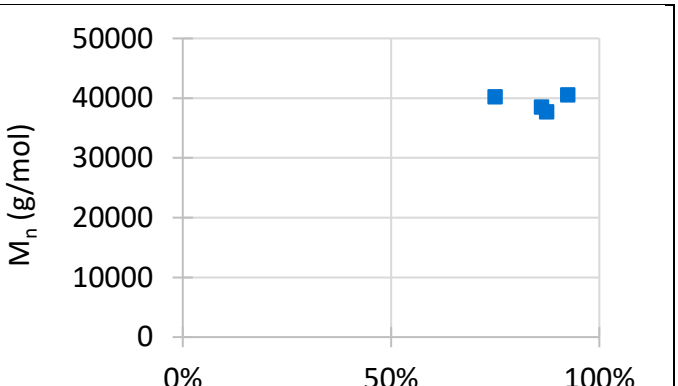


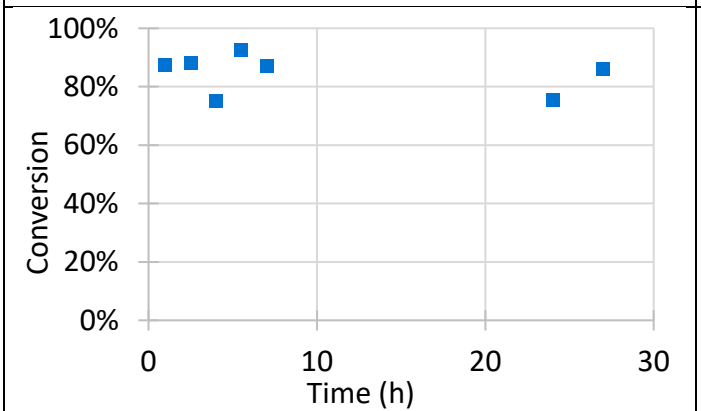


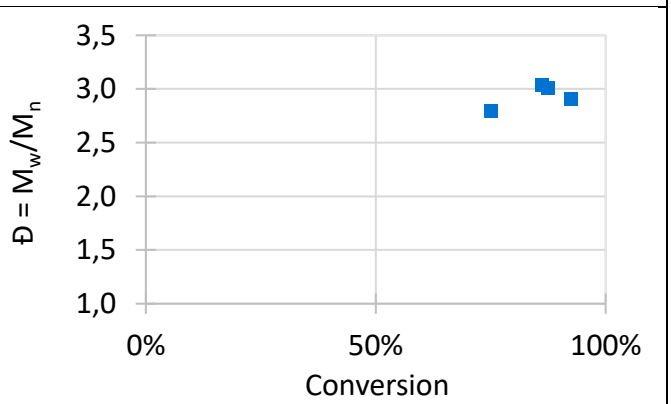


AXB009-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	100°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 1,25 : 1		

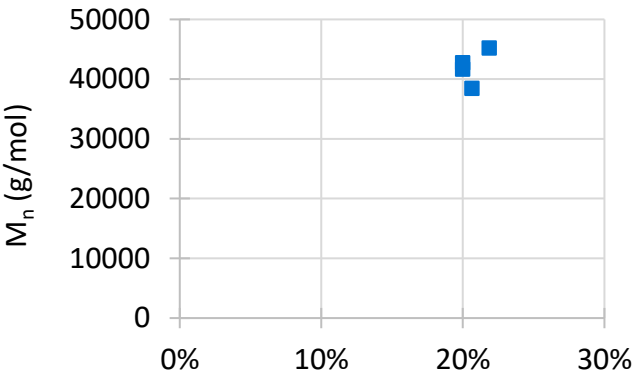


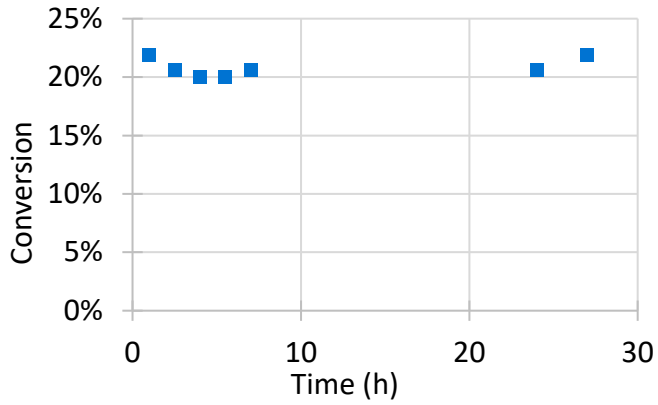


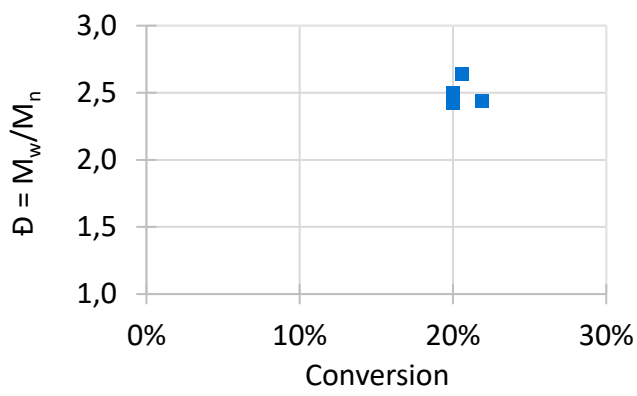


AXB009-3

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	100°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 2,5 : 1		

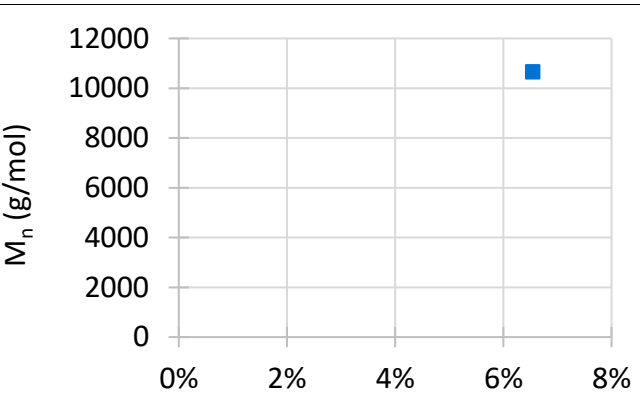


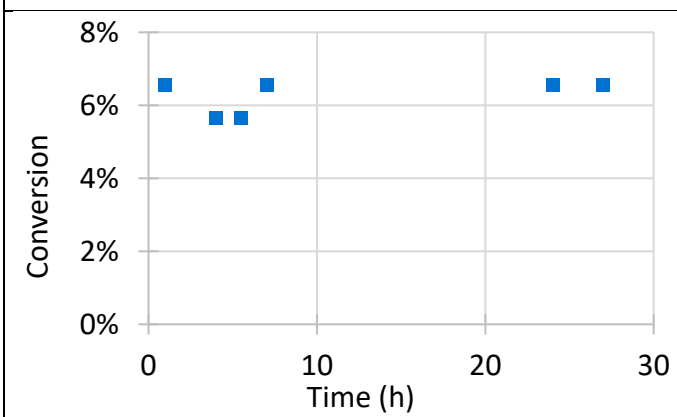


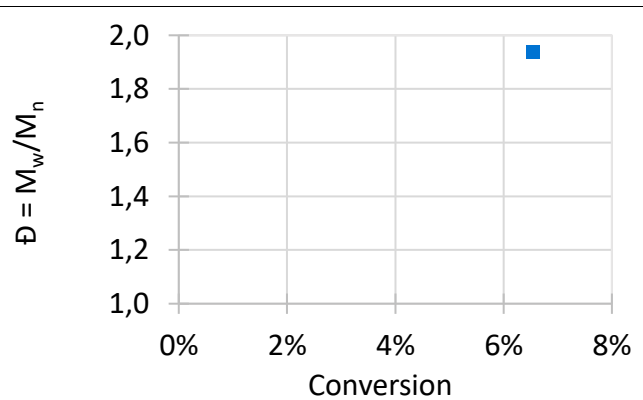


AXB009-4

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	100°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 5 : 1		

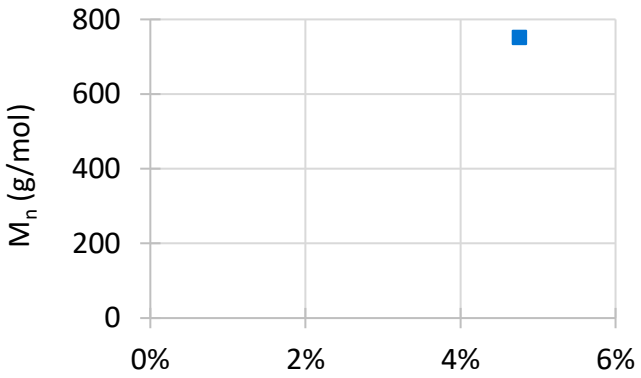


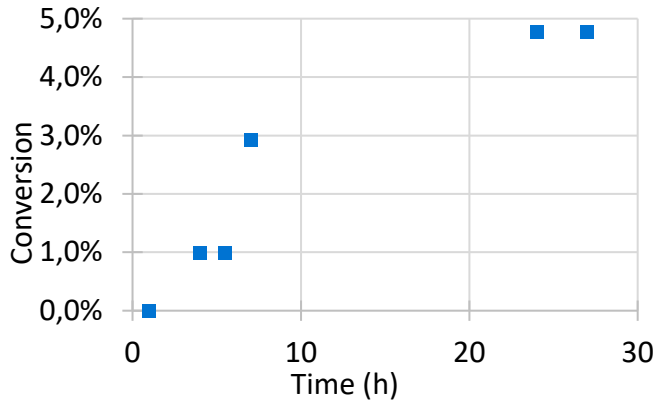


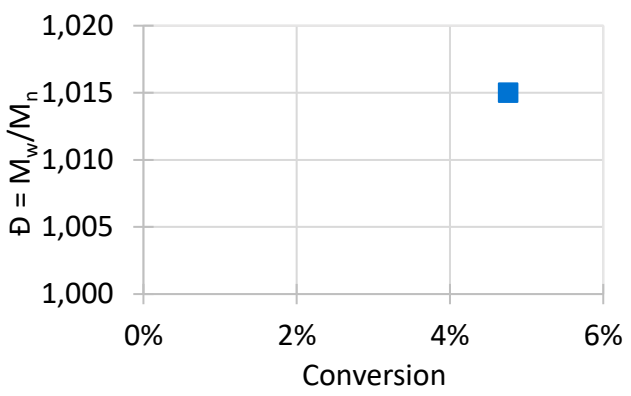


AXB009-5

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BPO	100°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

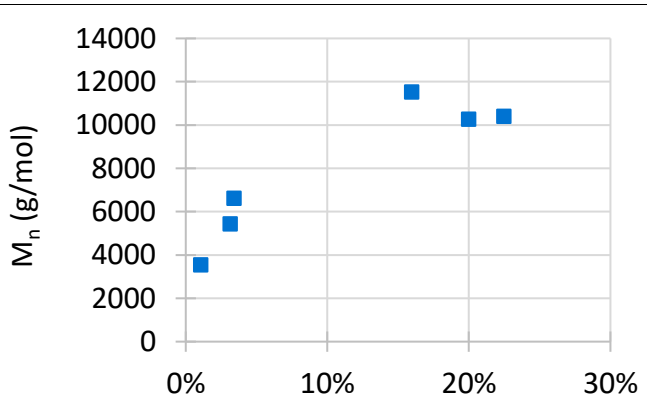


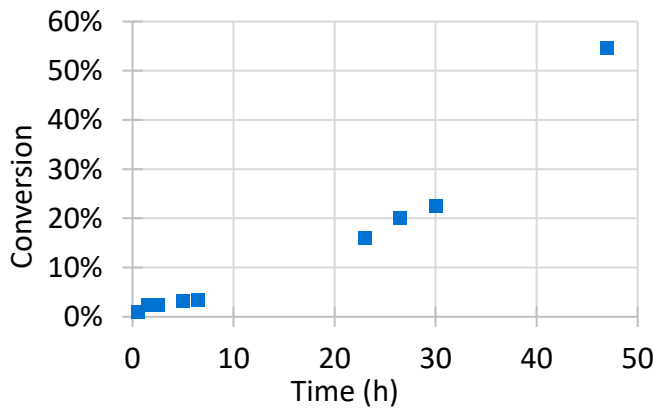


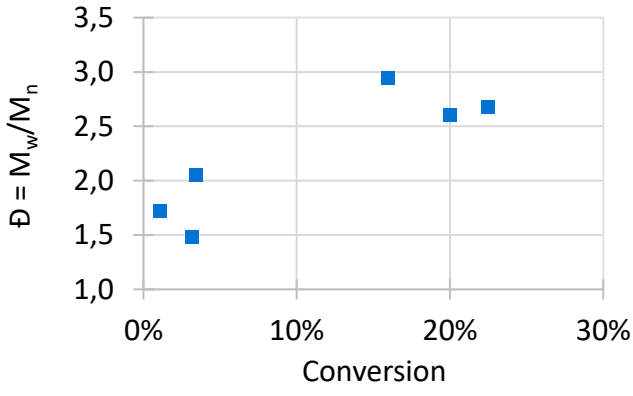


AXB011-1

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BEB	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 5 : 1		

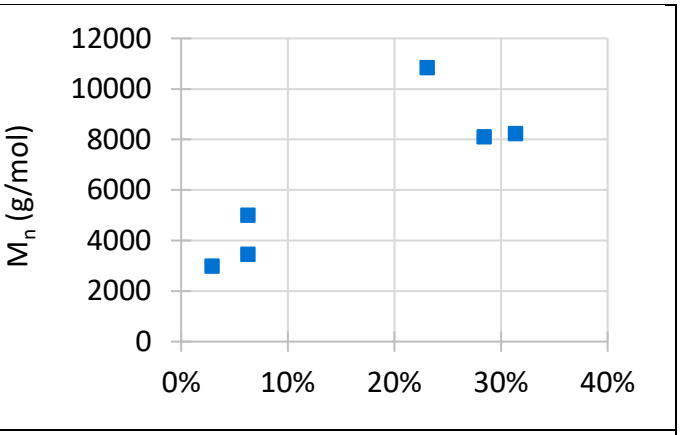


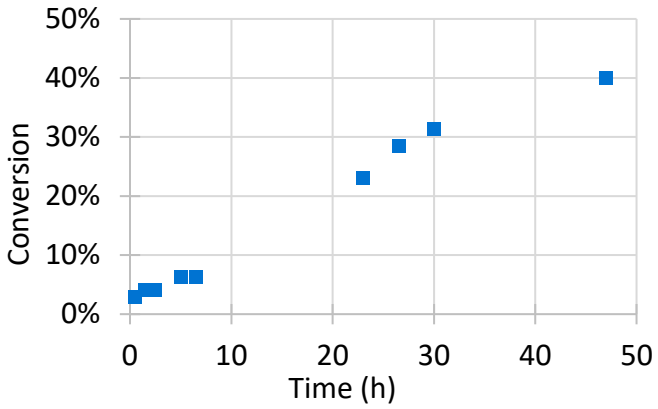


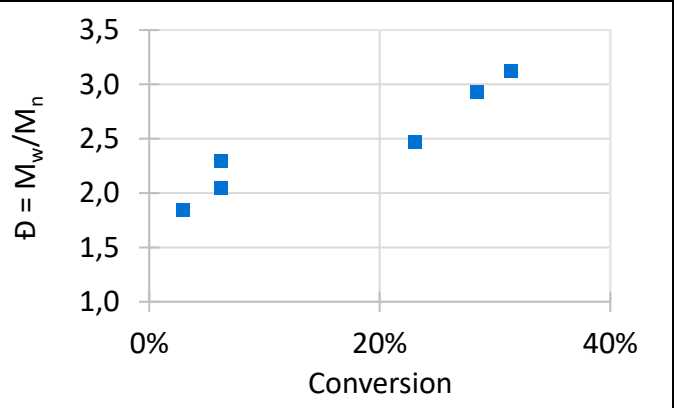


AXB011-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BEB	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 5 : 2		

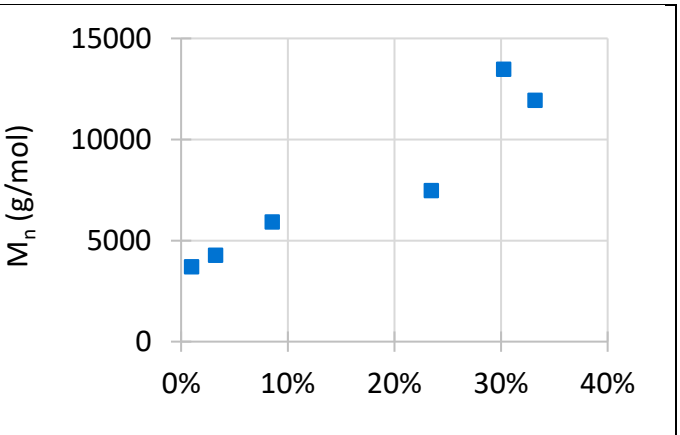


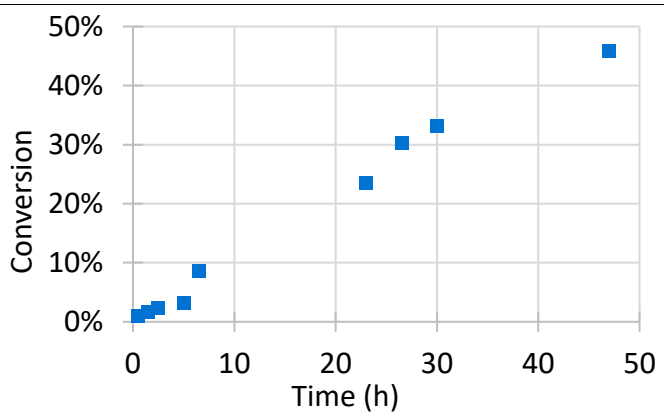


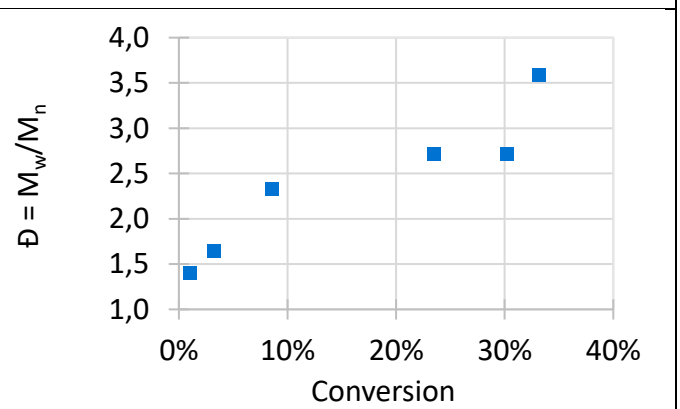


AXB011-3

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BEB	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		







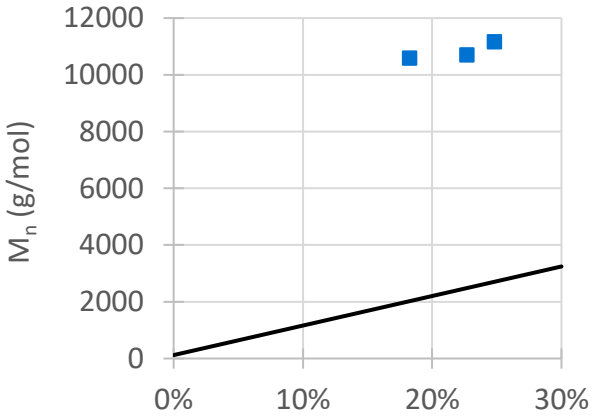
AXB012

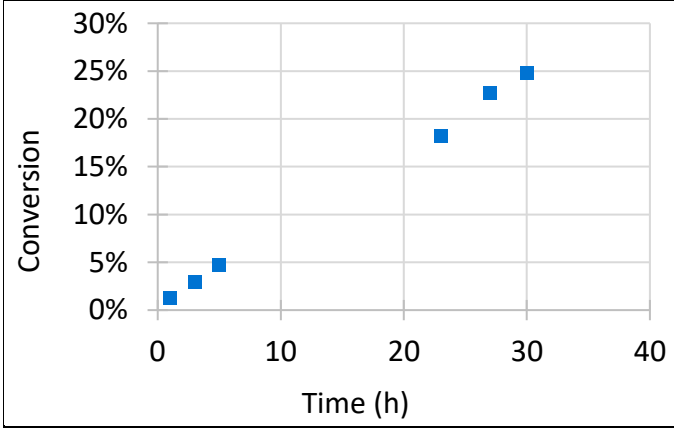
Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		
Le zinc en excès a été retiré avec une canule filtrante		

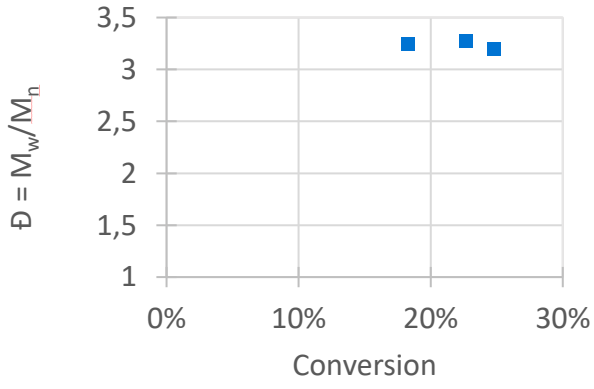
Pas de polymérisation

AXB025

Protocole	Monomère	Solvant
A†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		
Le dégazage a été réalisé en gelant la phase liquide, en la mettant sous vide puis en la dégelant, trois fois. L'amorceur a été injecté à -80°C.		

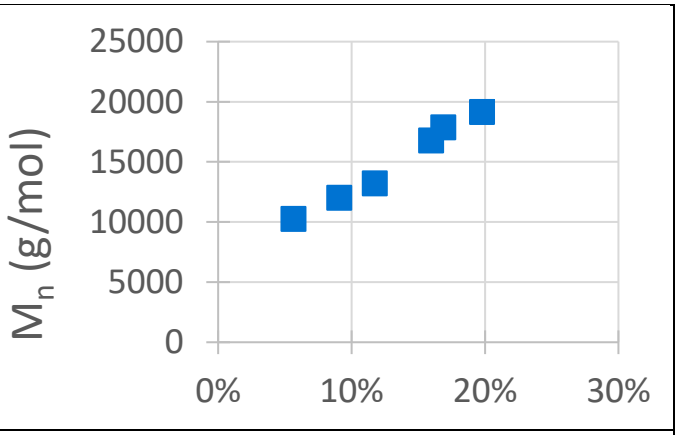


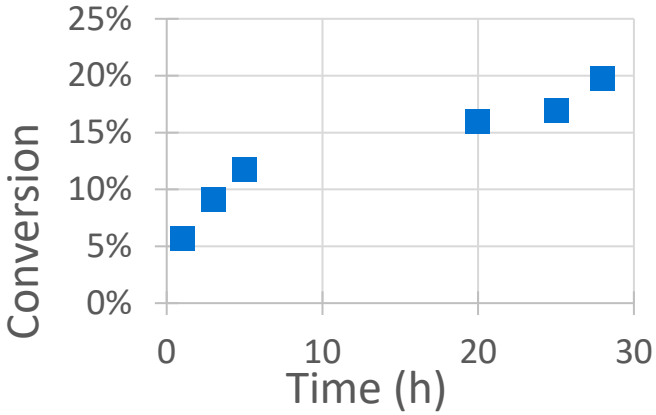


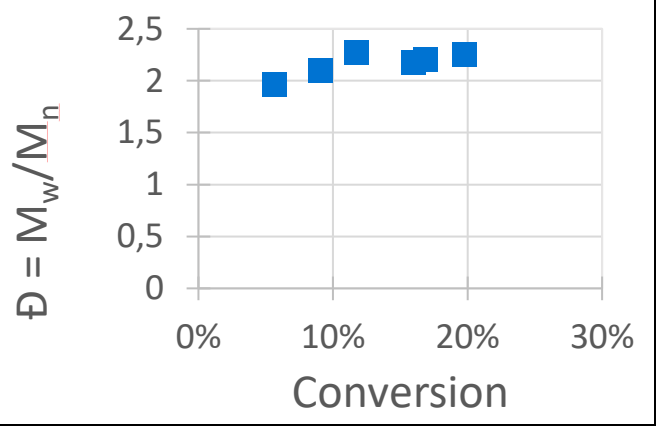


AXB033

Protocole	Monomère	Solvant
A†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$Cp(ArO)TiCl_2$	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

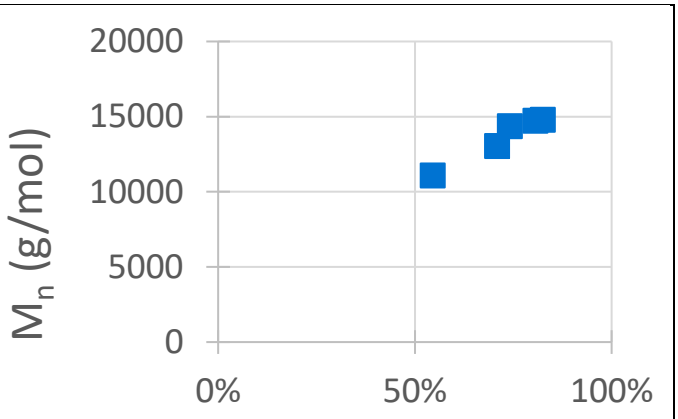


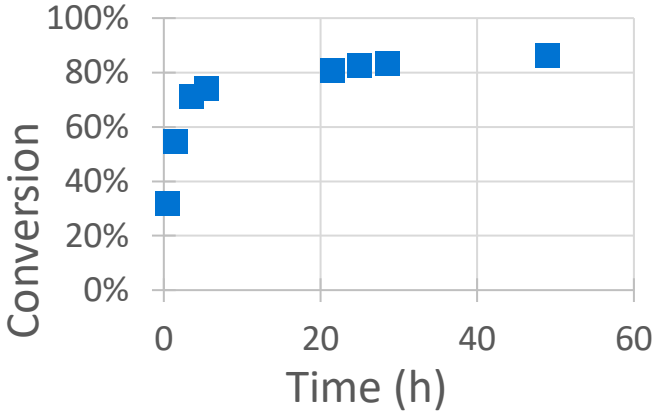


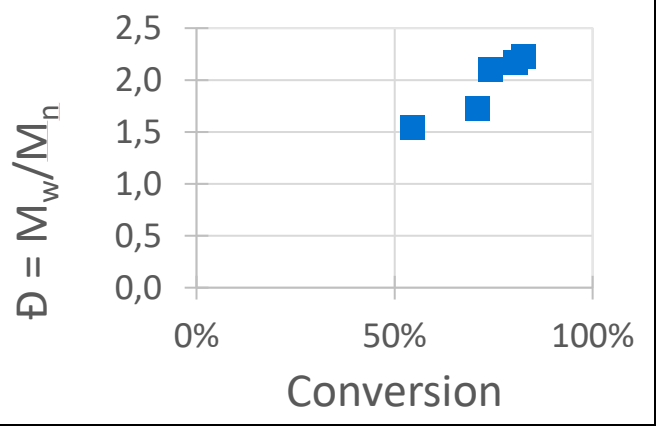


AXB036-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)*	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans Ti et Zn		

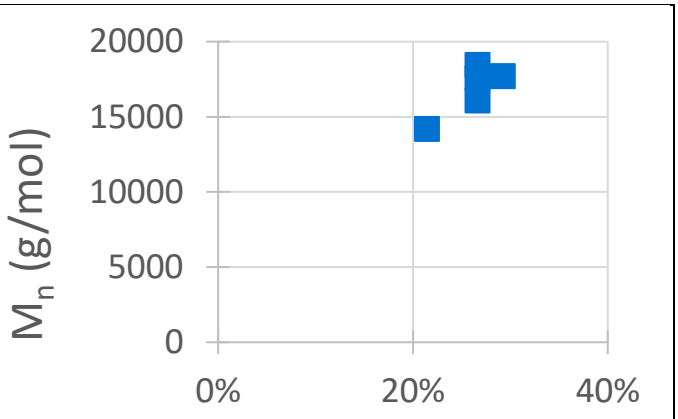


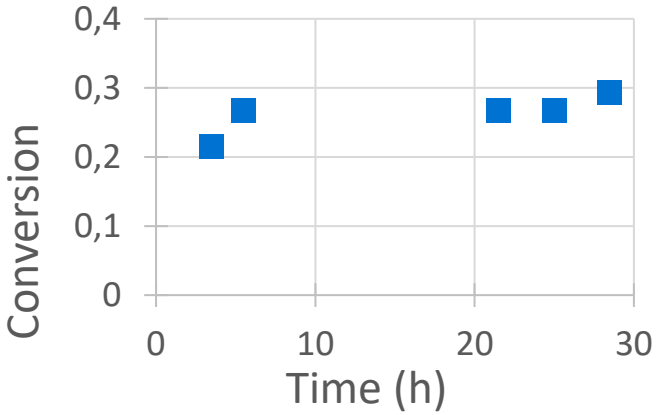


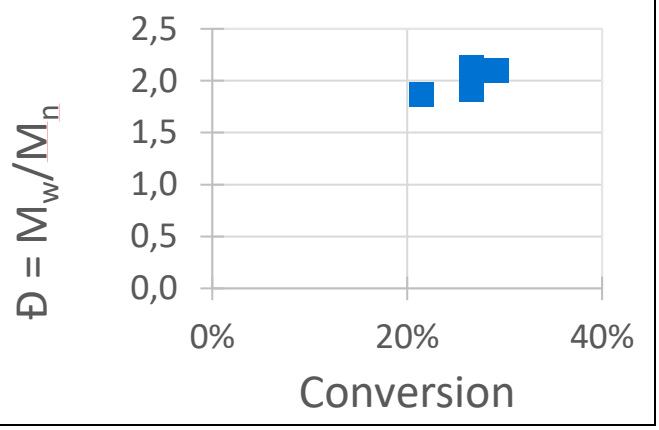


AXB036-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$Cp(ArO)TiCl_2$	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

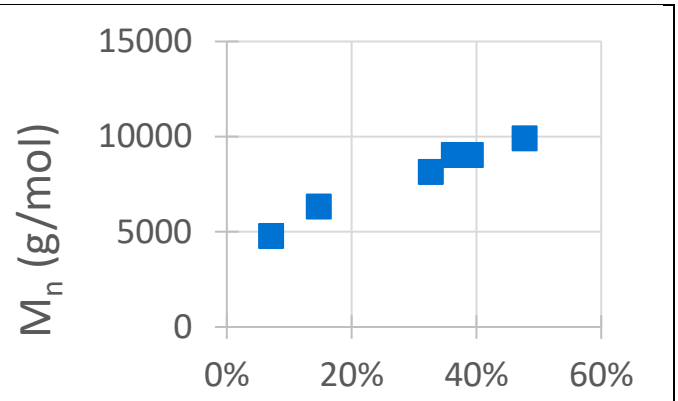


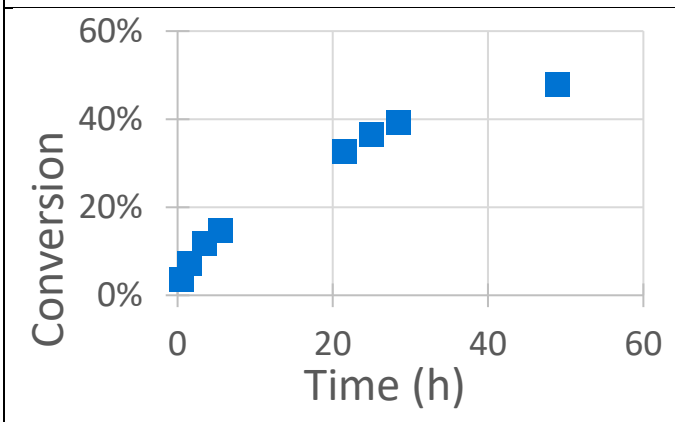


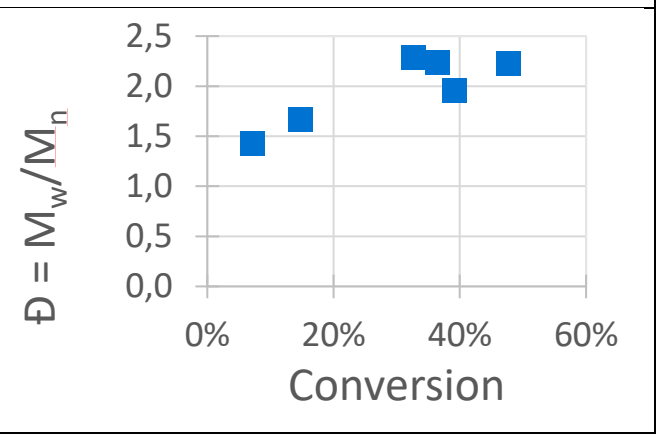


AXB036-3

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$Cp(ArO)TiCl_2$	BEB	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		

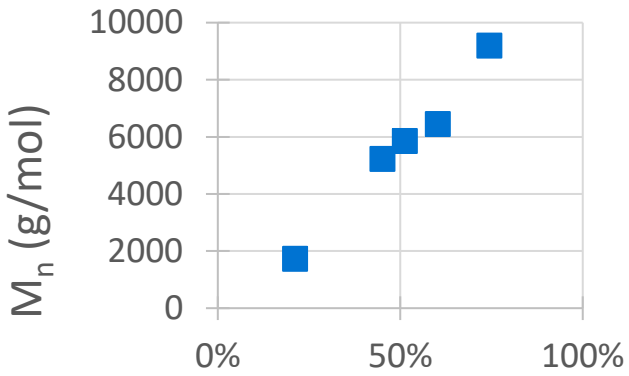


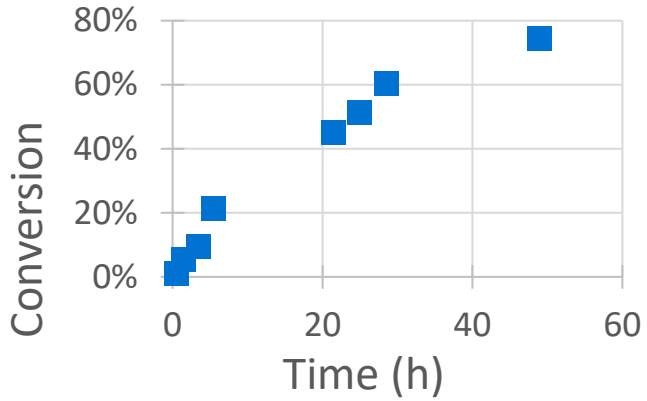


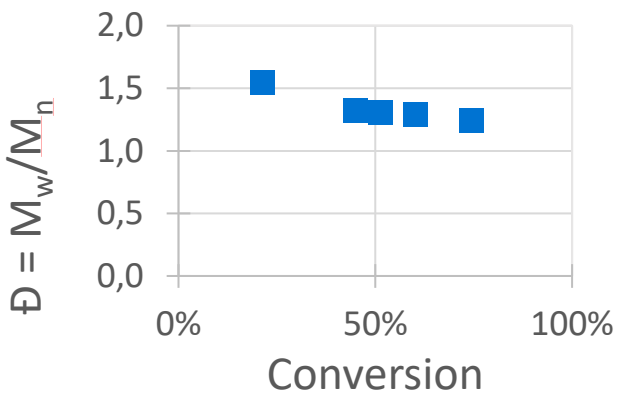


AXB036-4

Protocole	Monomère	Solvant
ATRP*	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
CuCl/MeTREN	BEB	90°C
[Monomère]/[Cu]/[MeTREN]/[Amorceur]		
100 : 1 : 1 : 1		
Test ATRP au cuivre pour comparaison		

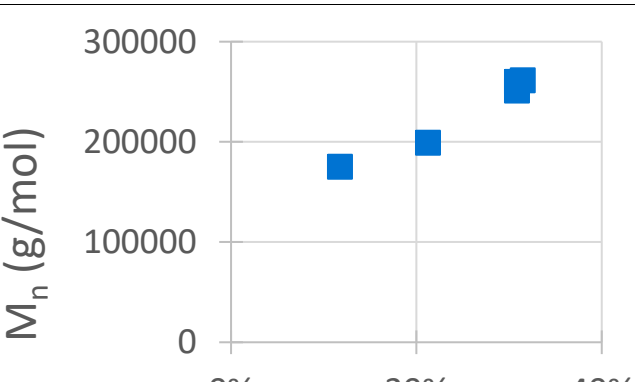


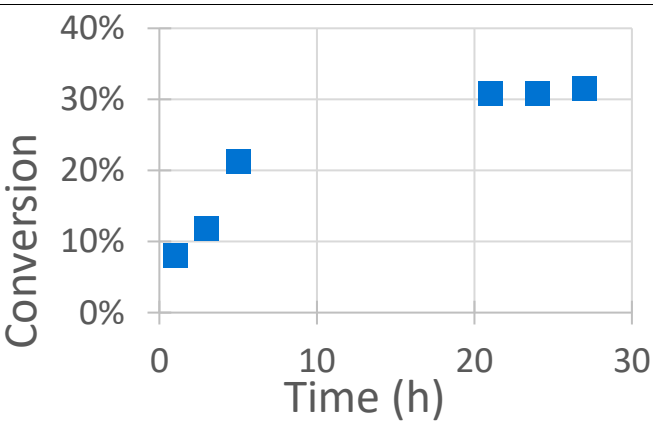


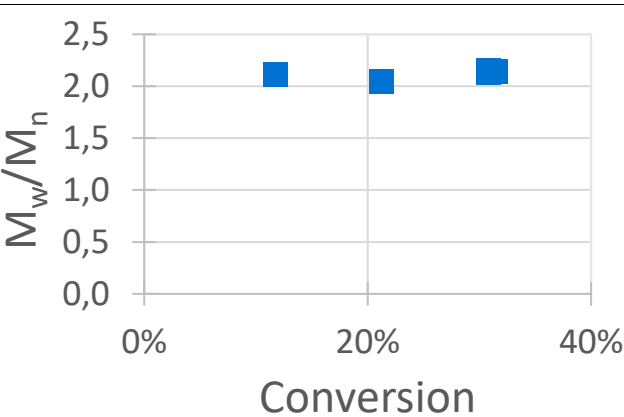


AXB037-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)*	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	-	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 0		
Test d'autopolymérisation du styrène dans le dioxane		

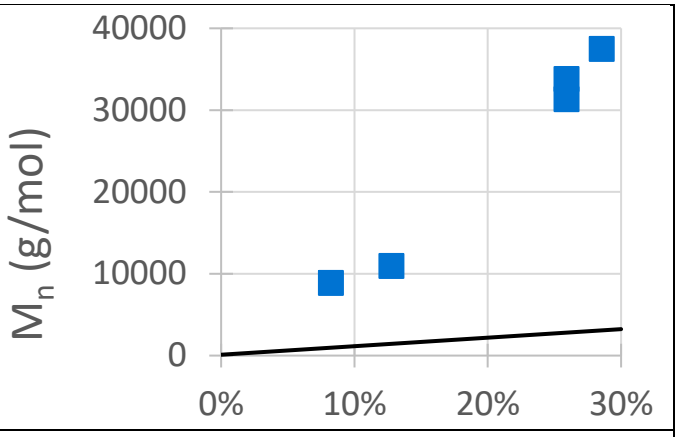


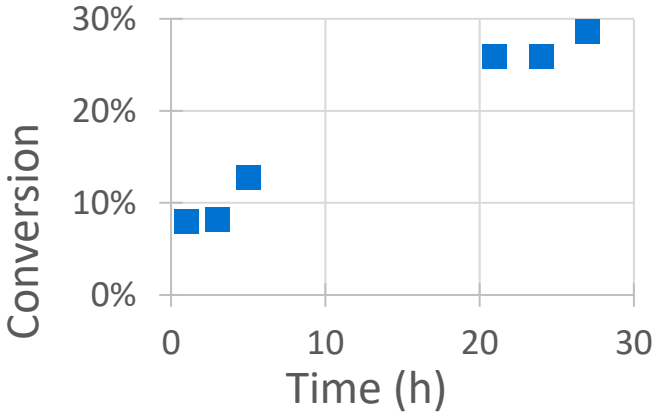


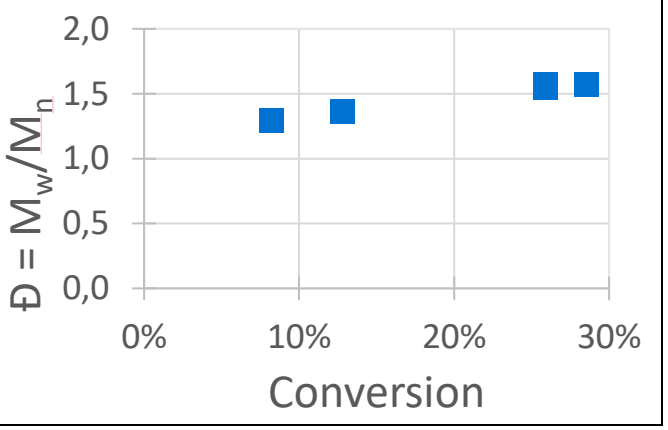


AXB037-2

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		







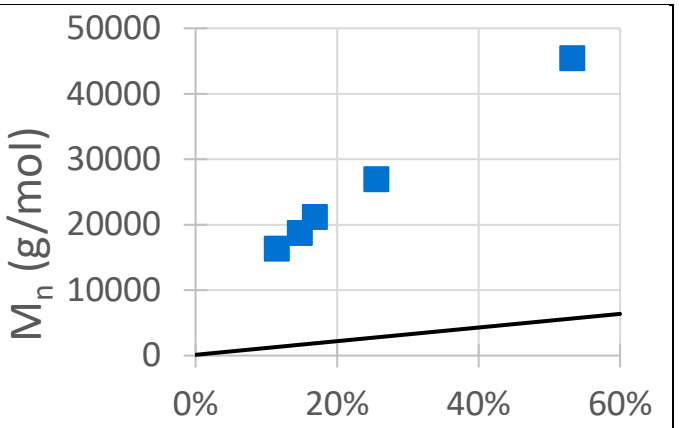
AXB037-3

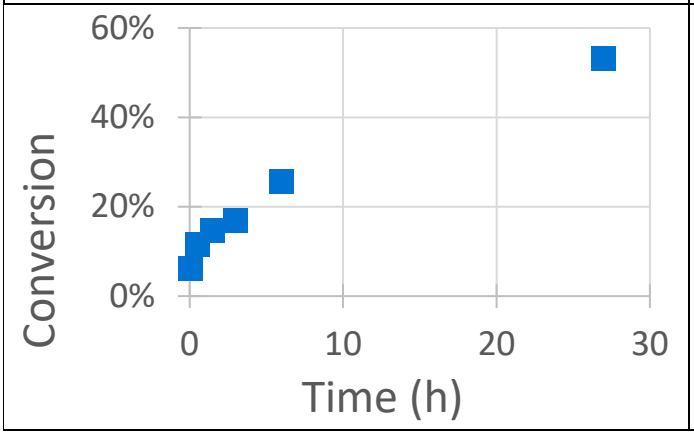
Protocole	Monomère	Solvant
A*†	VAc	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

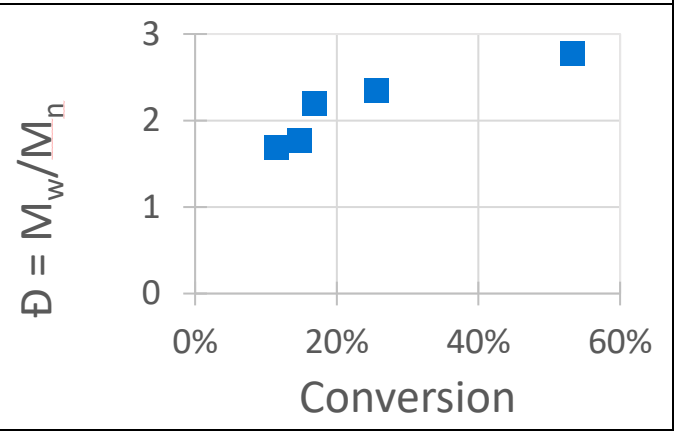
Pas de polymérisation

AXB052

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	**Amorceur**	**Température**
Cp_2TiCl_2	SO	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 10 : 1		
Le zinc en excès a été retiré par filtration, puis le complexe réduit a été séché et lavé au pentane avant utilisation		

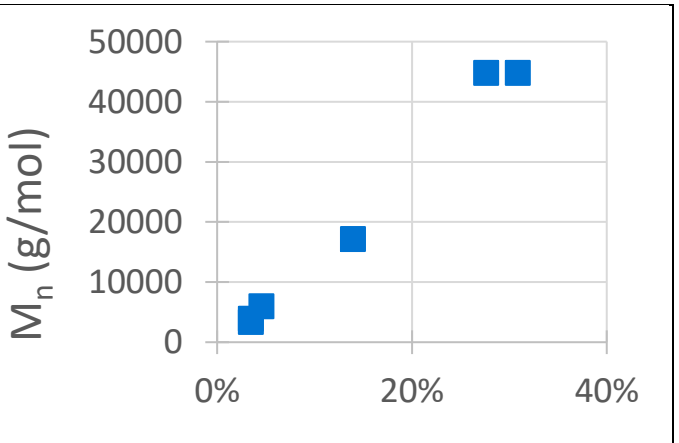


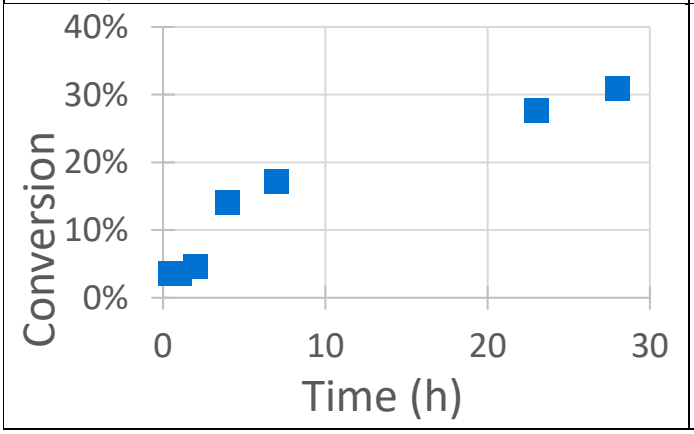


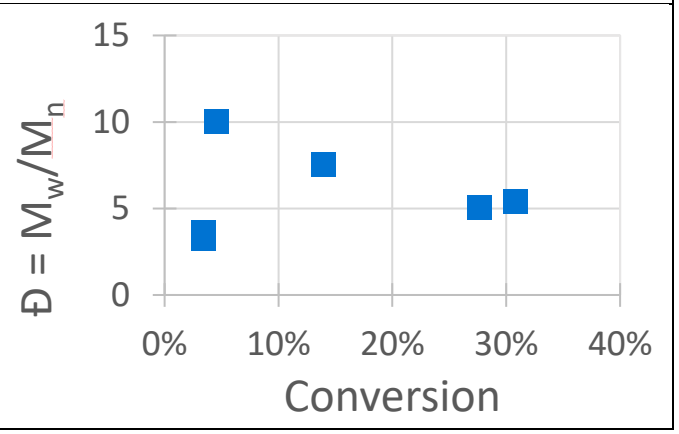


AXB058

Protocole	Monomère	Solvant
B* modifié‡	Styrène	Dioxane
Complexe	**Amorceur**	**Température**
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Amorceur]		
100 : ~1 : ~1 (concentration imprécise)		
‡ Le complexe Ti-benzyle a été produit à une étape précédente, purifié, et conservé en solution de toluène, dont la concentration est mal déterminée		

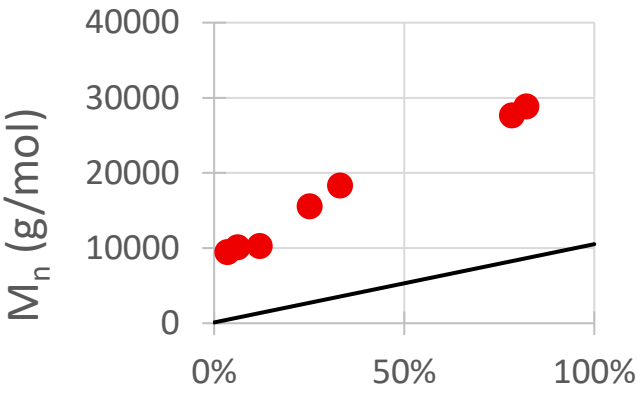


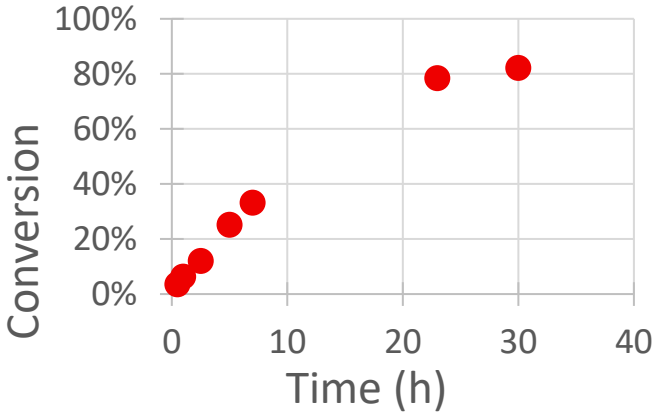


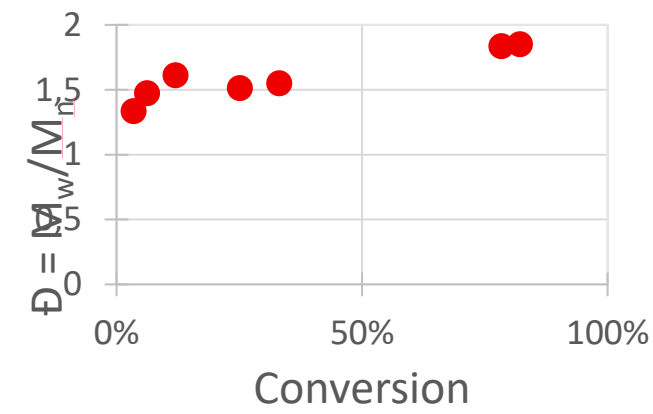


AXB086-1

Protocole	Monomère	Solvant
A*†	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

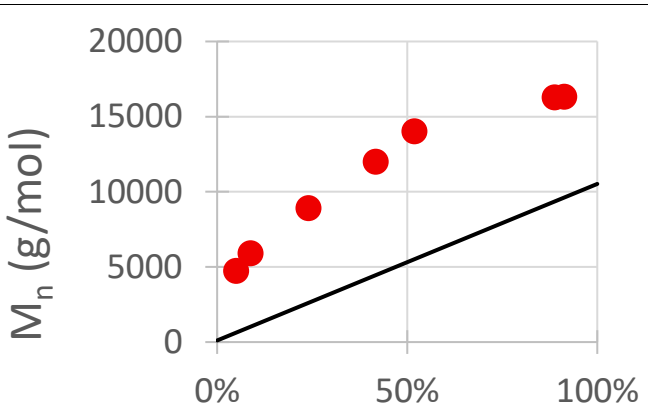


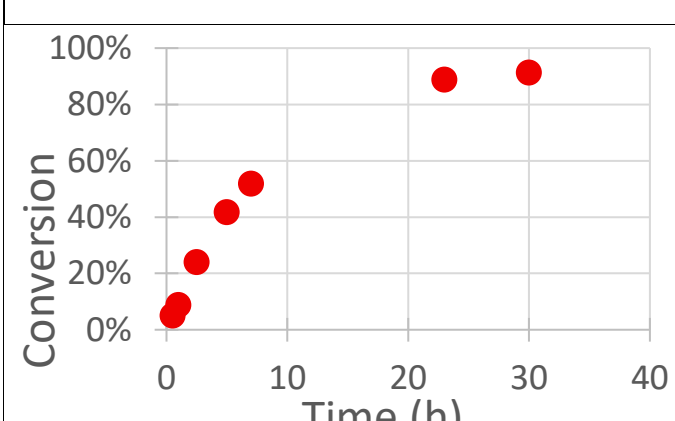


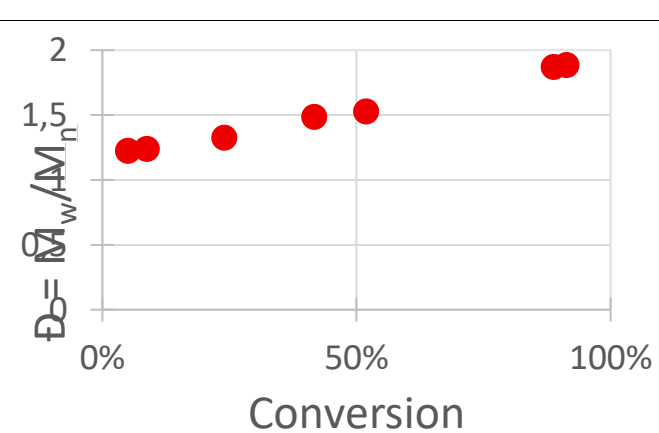


AXB086-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

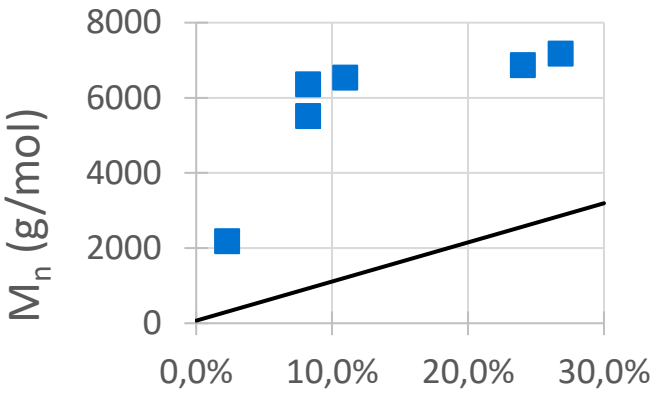


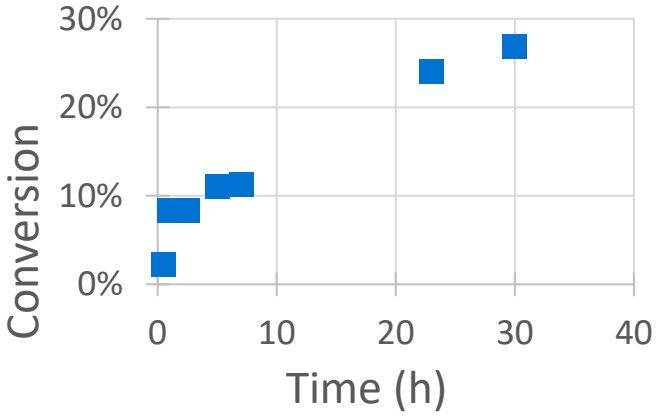


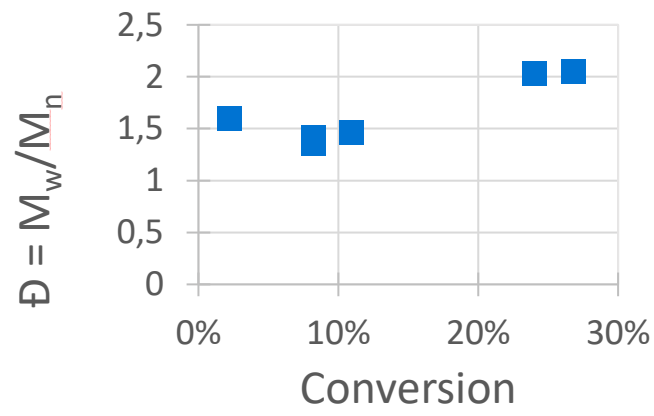


AXB086-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

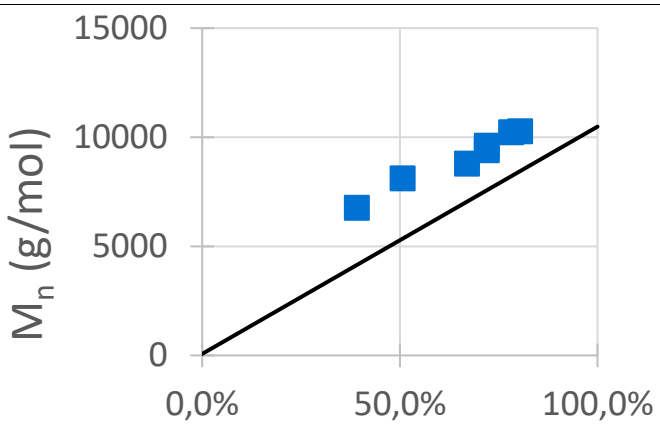


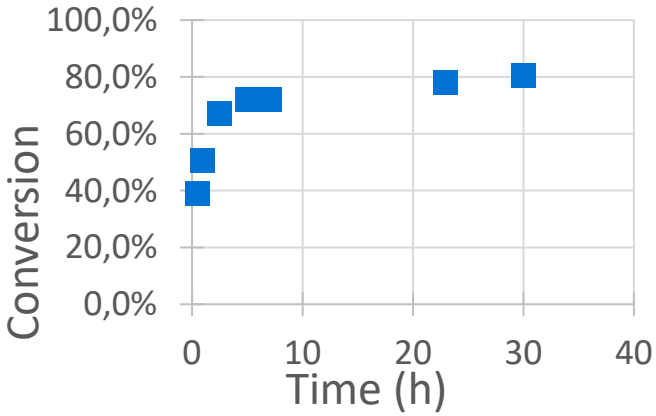


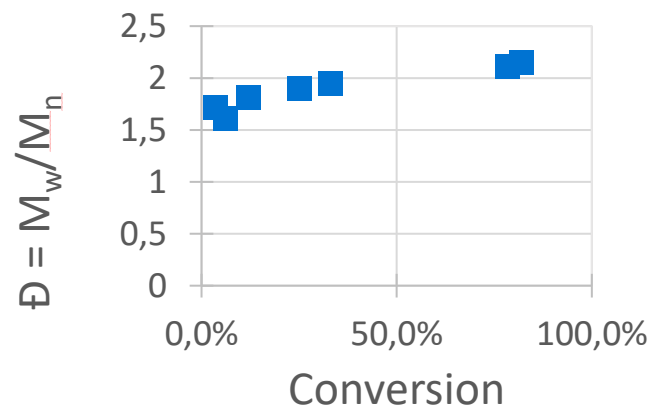


AXB086-4

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans zinc. Le titane n'est pas réduit au début de la polymérisation.		

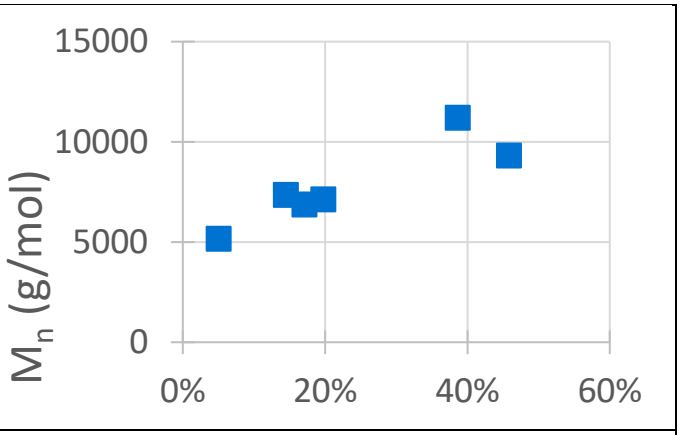


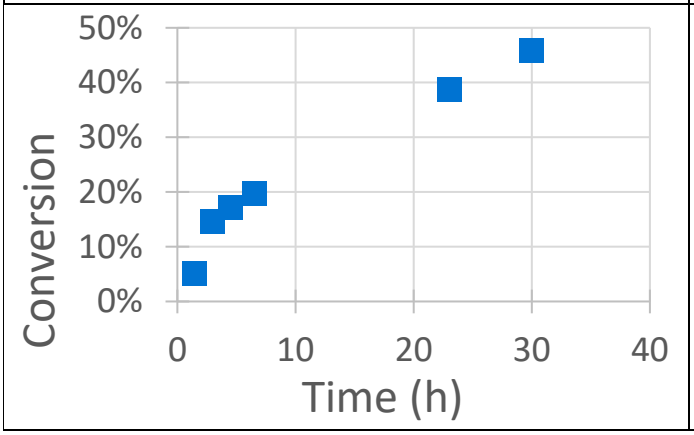


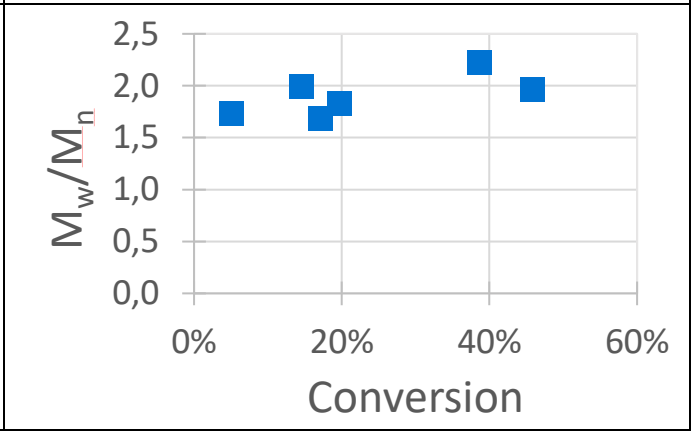


AXB096

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$Cp(ArO)TiCl_2$	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

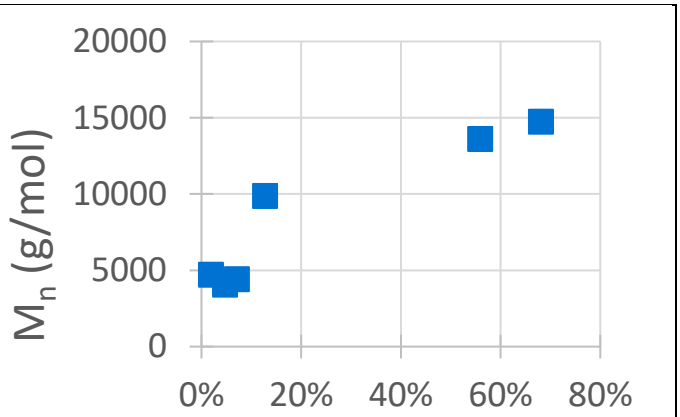


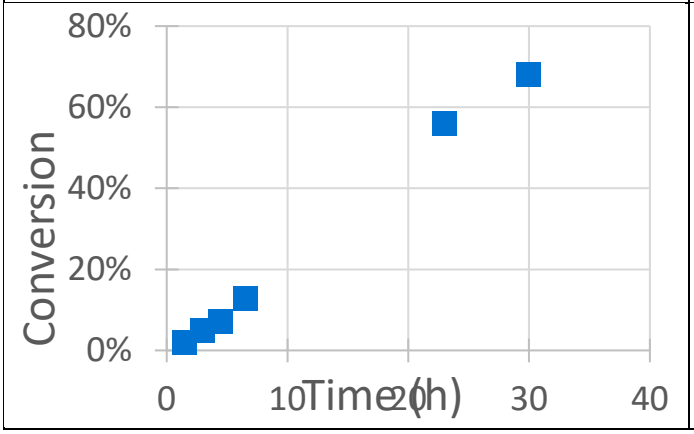


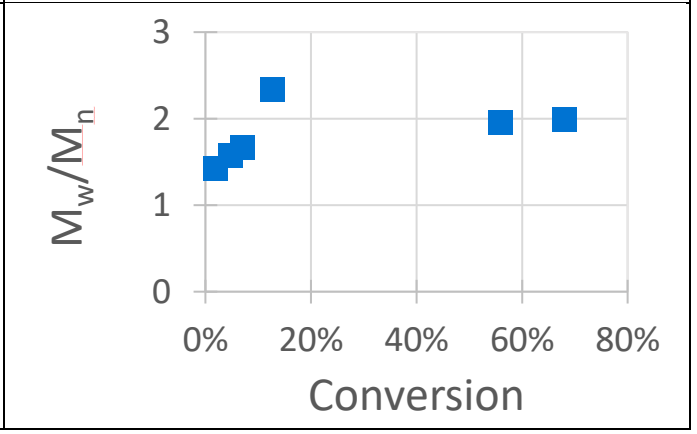


AXB097

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$CpTiCl_3$	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

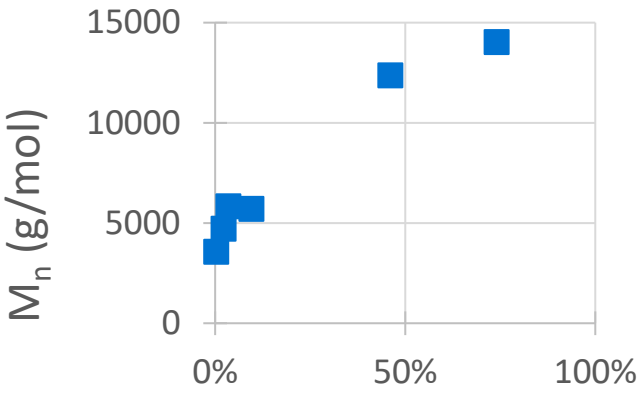


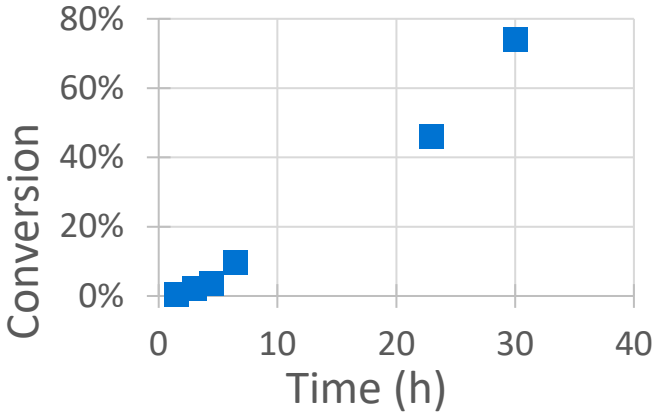


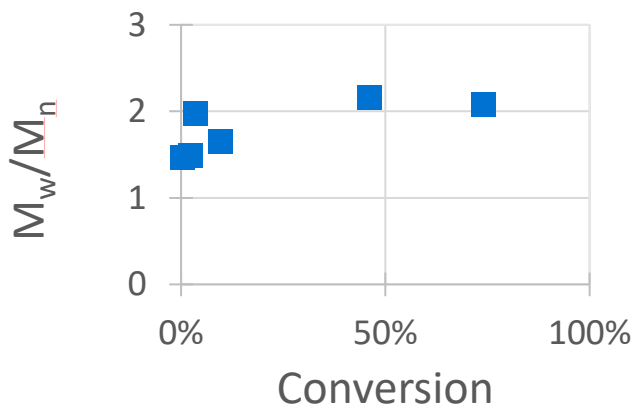


AXB098

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$CpTiCl_3$	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

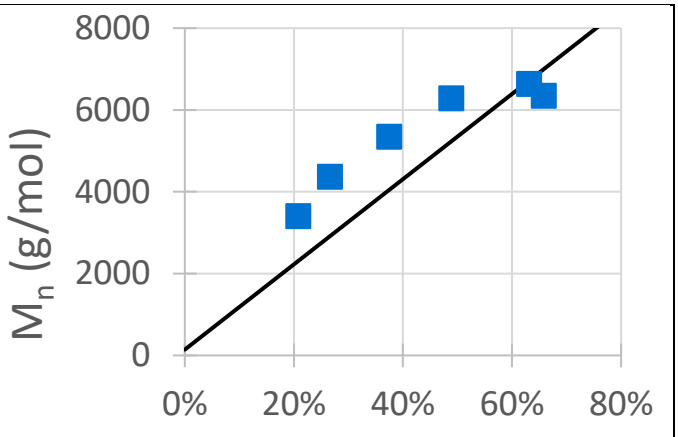


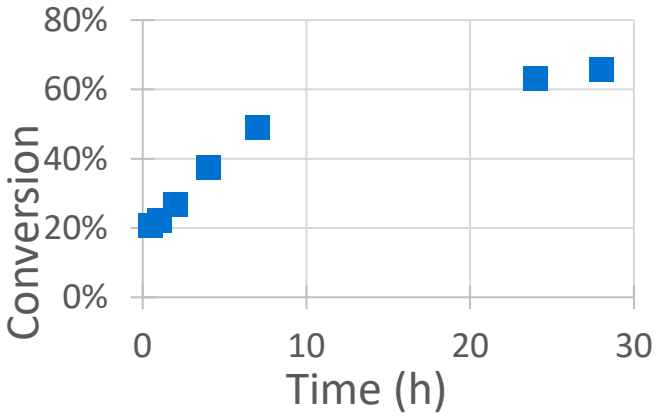


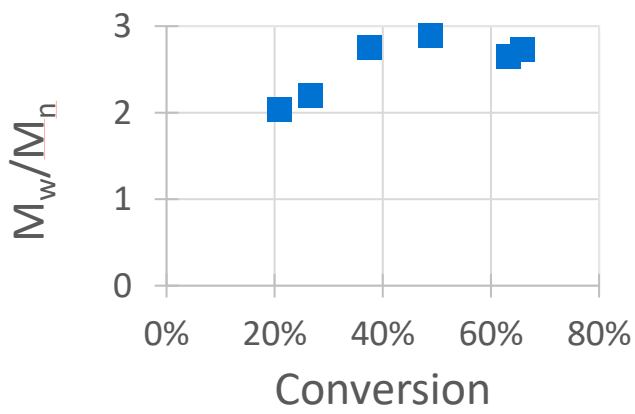


AXB099-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

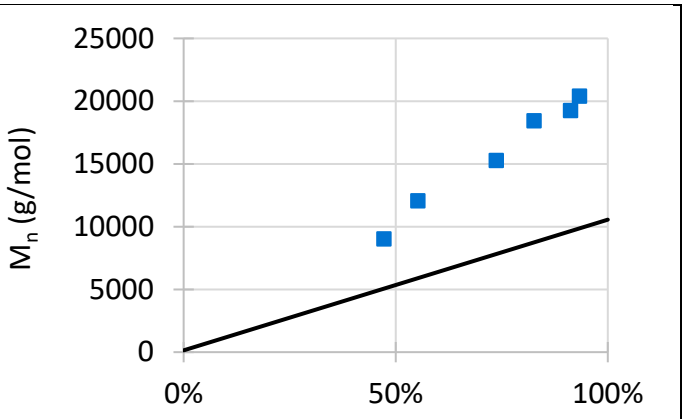


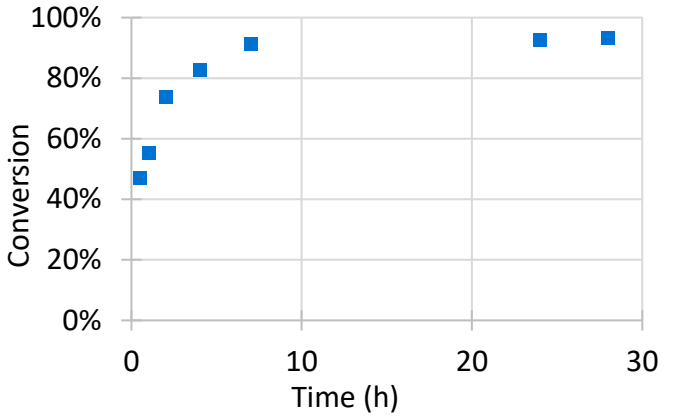


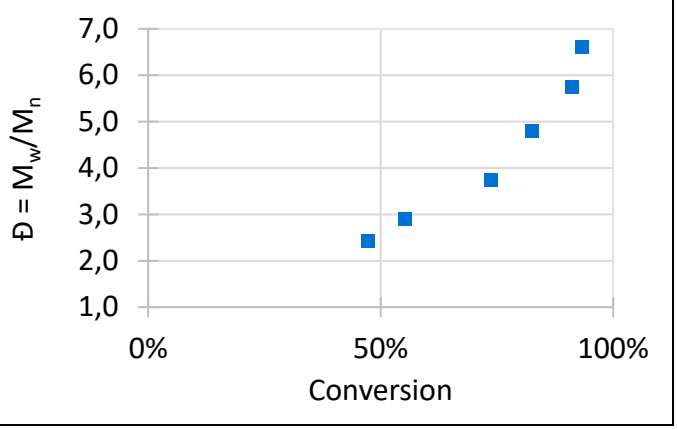


AXB099-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

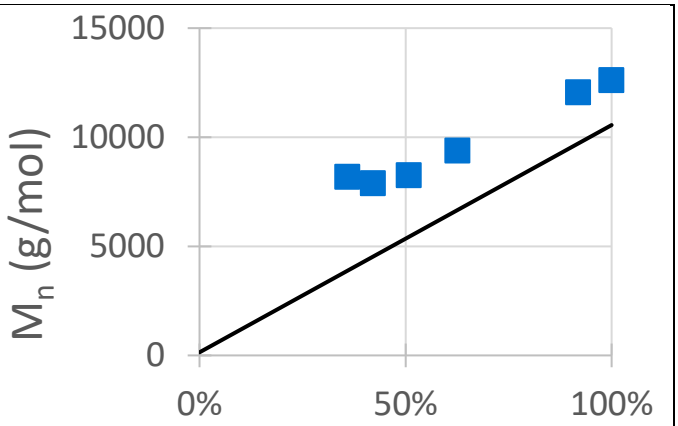


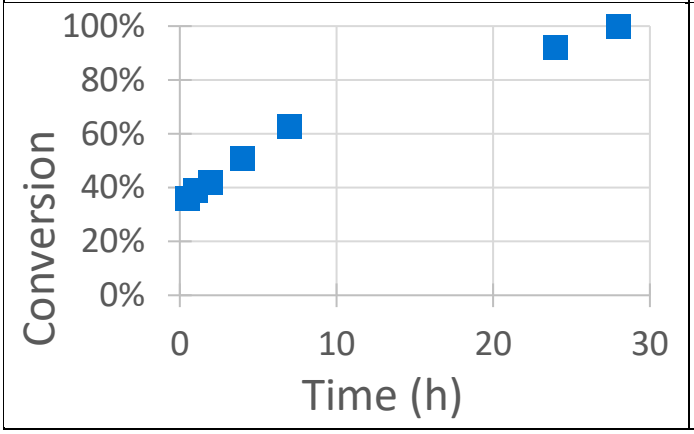


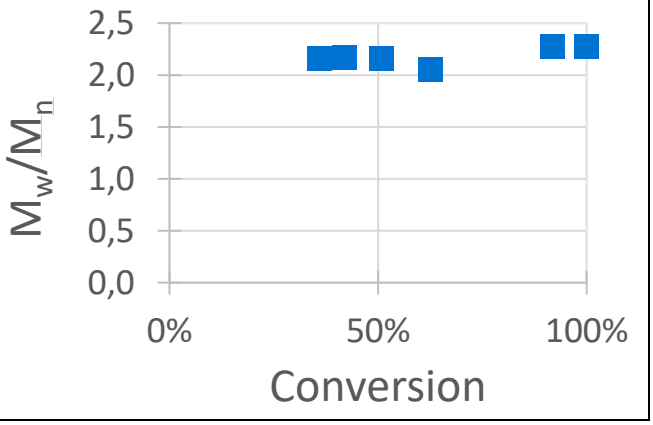


AXB099-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

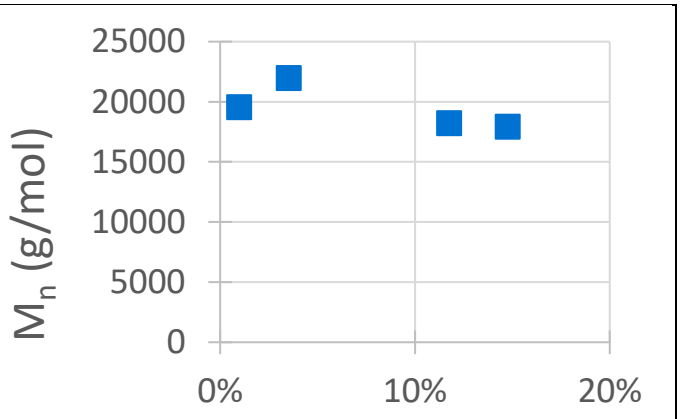


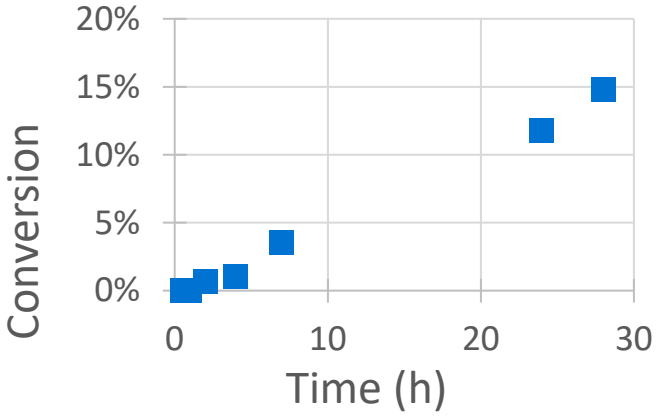


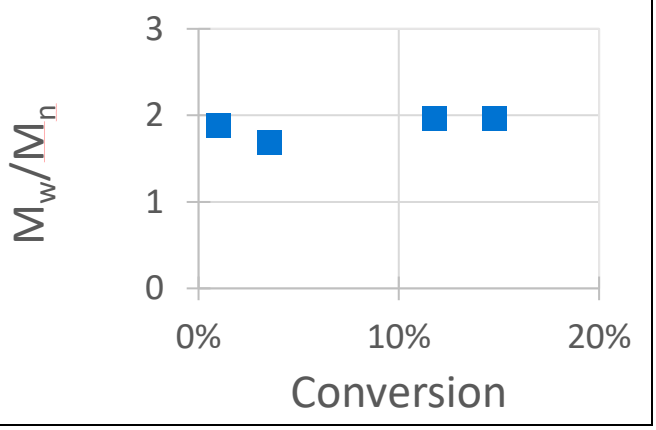


AXB099-4

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 8 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti		

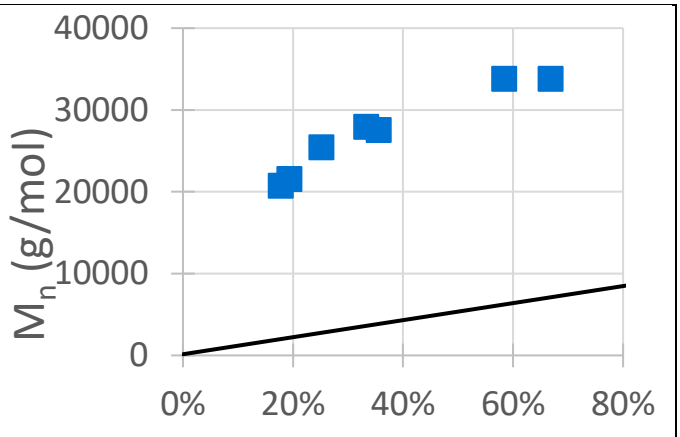


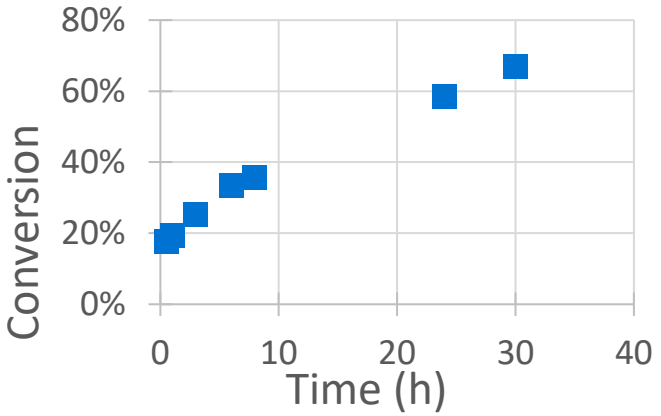


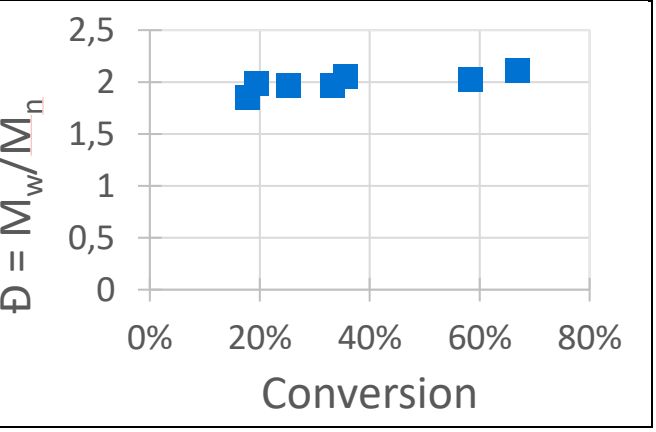


AXB107-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

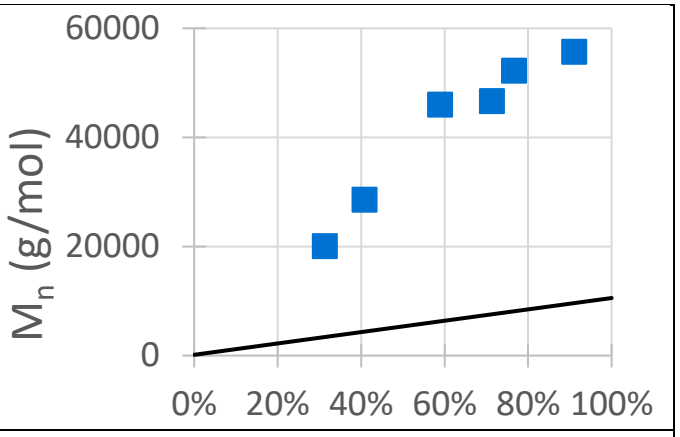


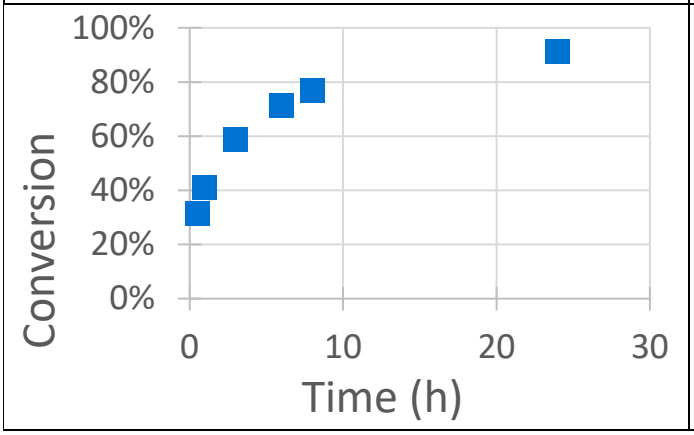


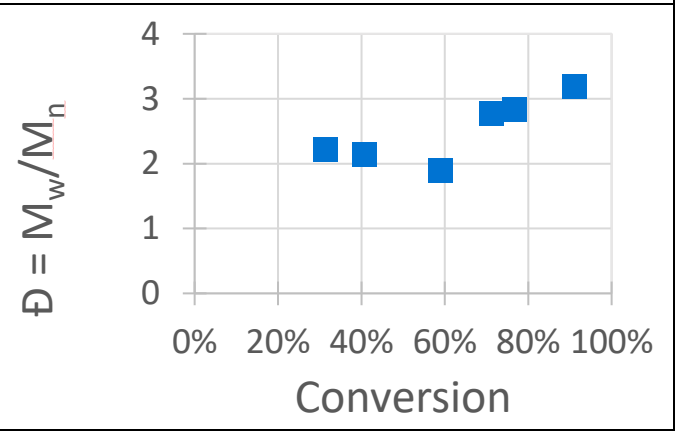


AXB107-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 1 : 1		

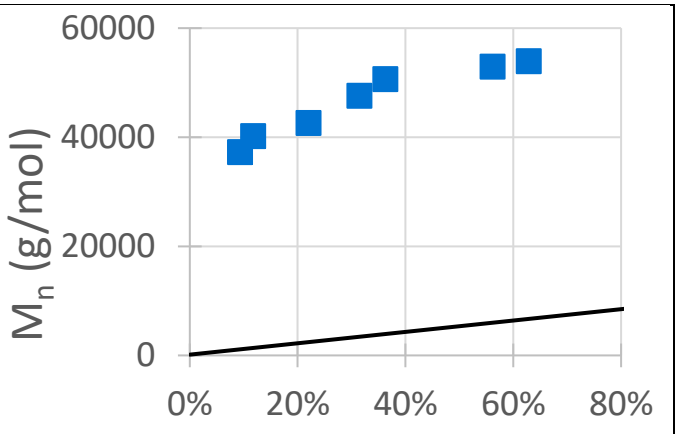


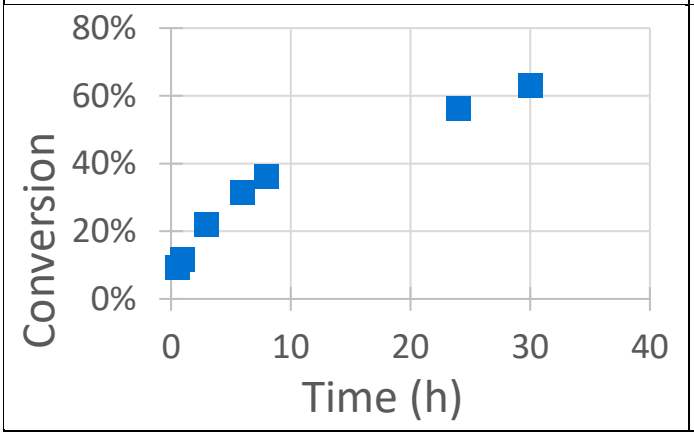


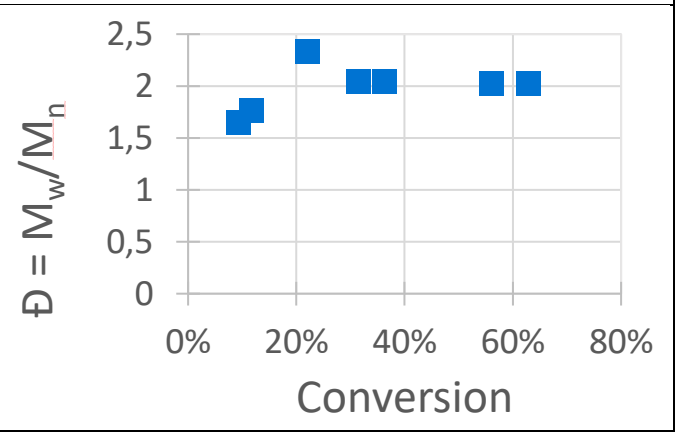


AXB107-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 0,5 : 1		

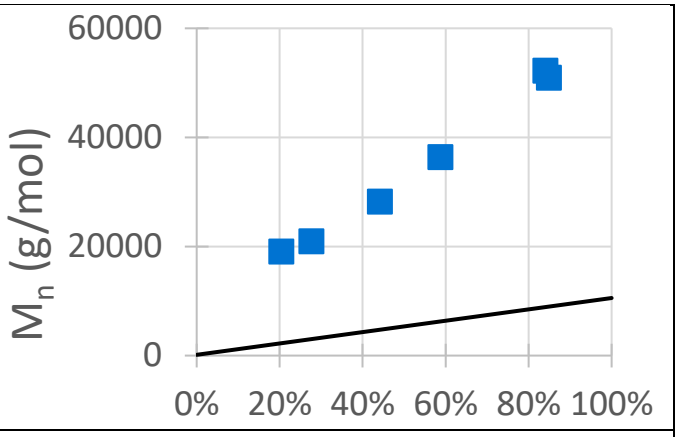


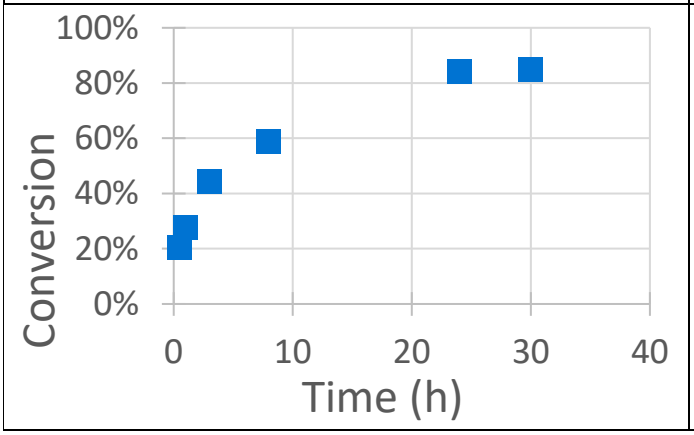


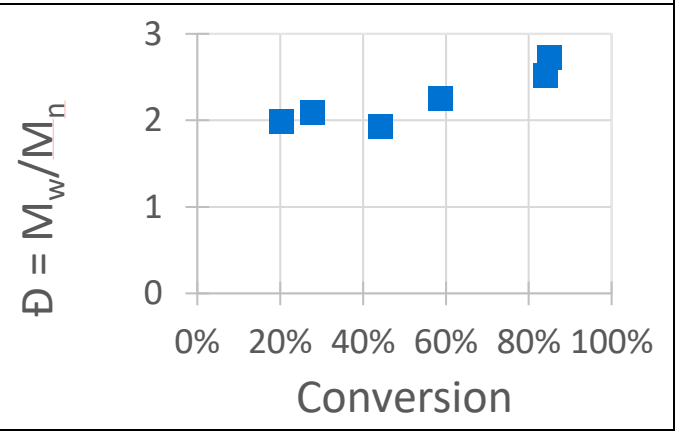


AXB107-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 4 : 1		

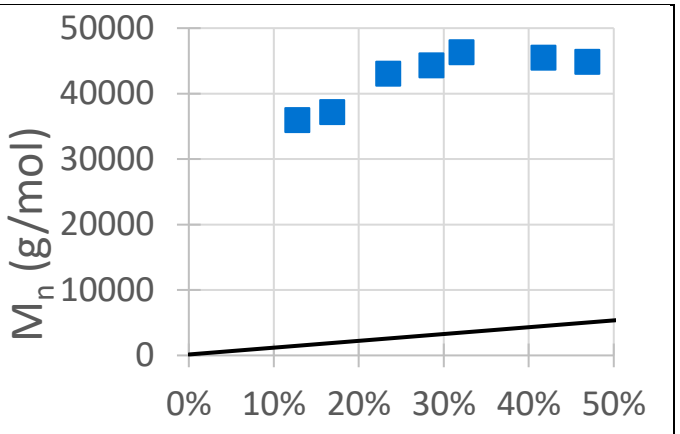


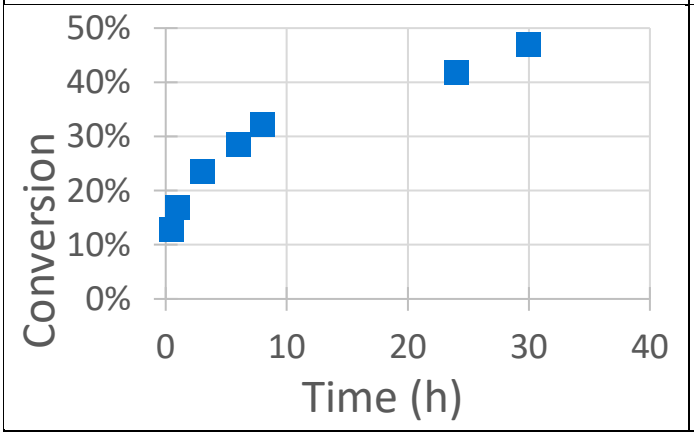


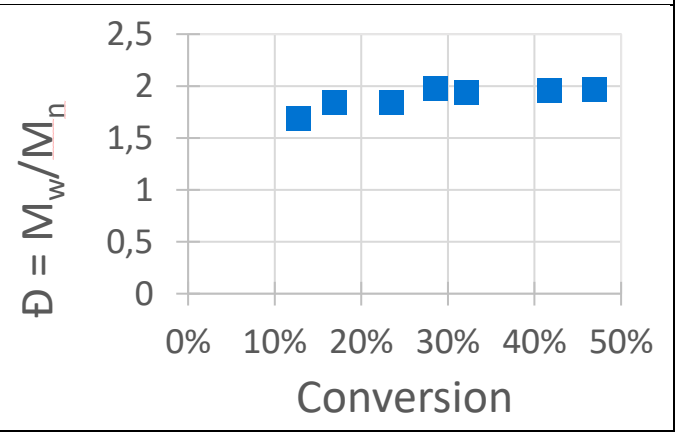


AXB107-5

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 0,25 : 1		

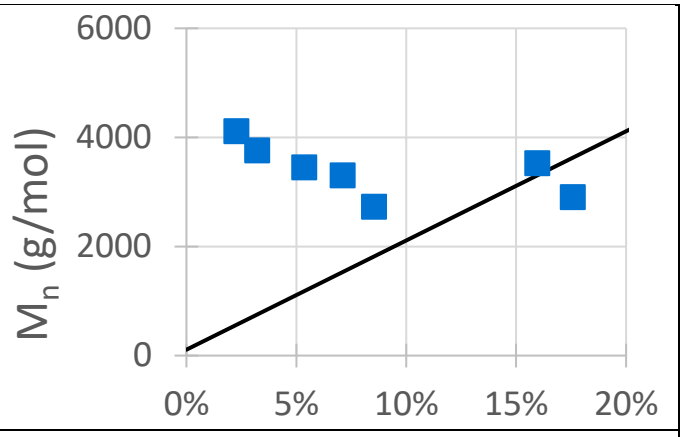


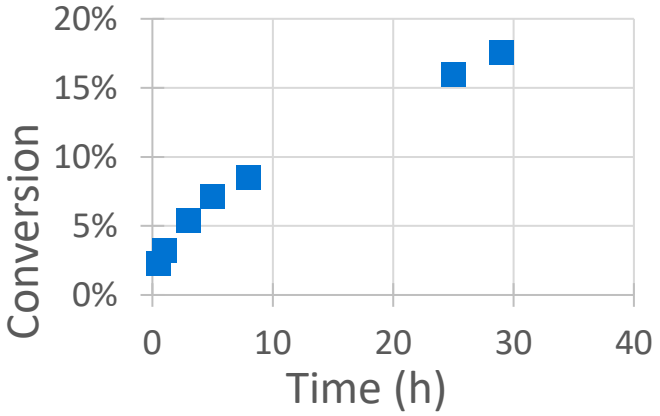


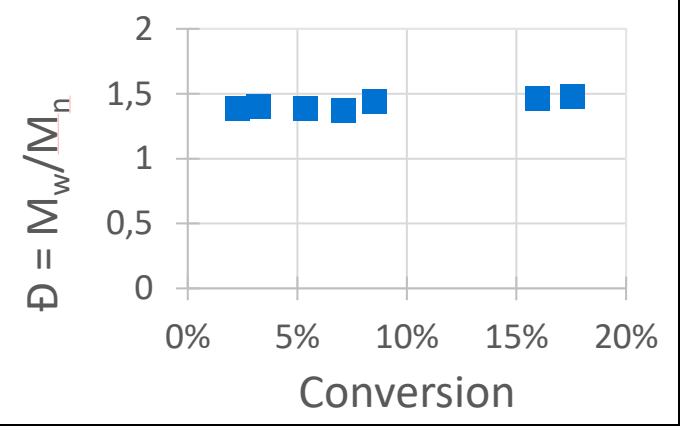


AXB109-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200 : 4 : 8 : 1		

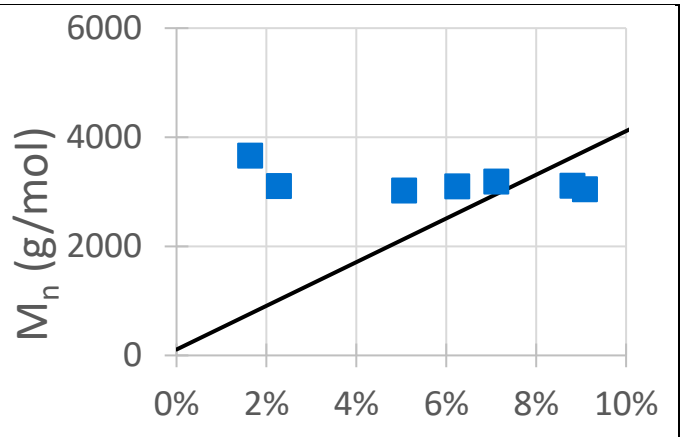


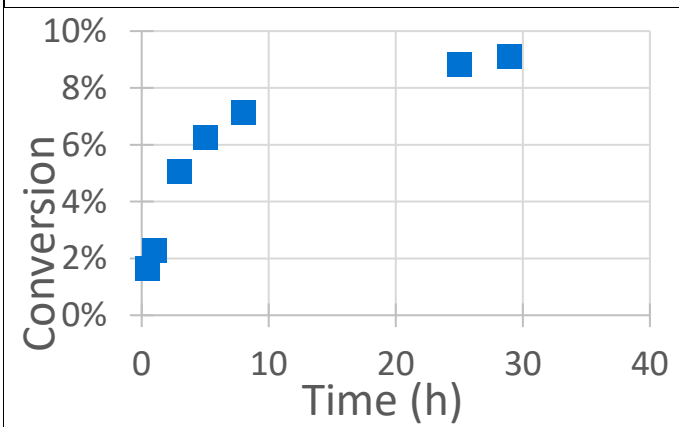


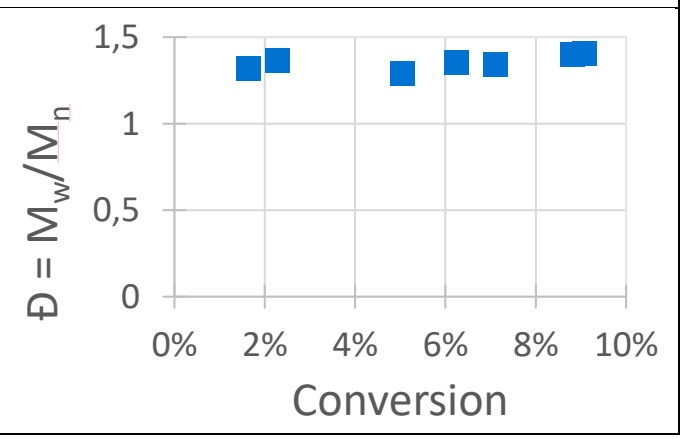


AXB109-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
400 : 4 : 8 : 1		

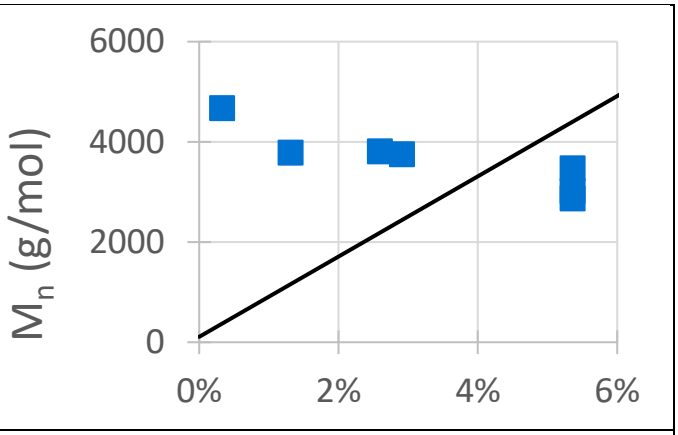


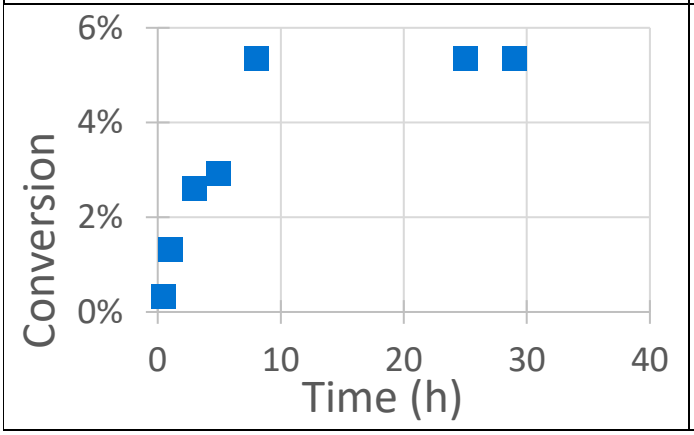


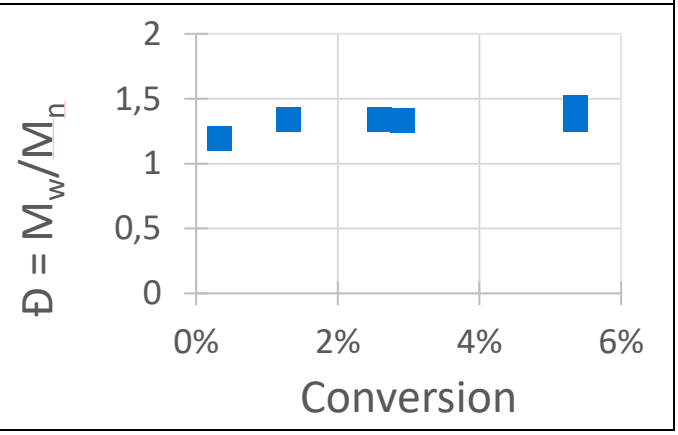


AXB109-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
800 : 4 : 8 : 1		

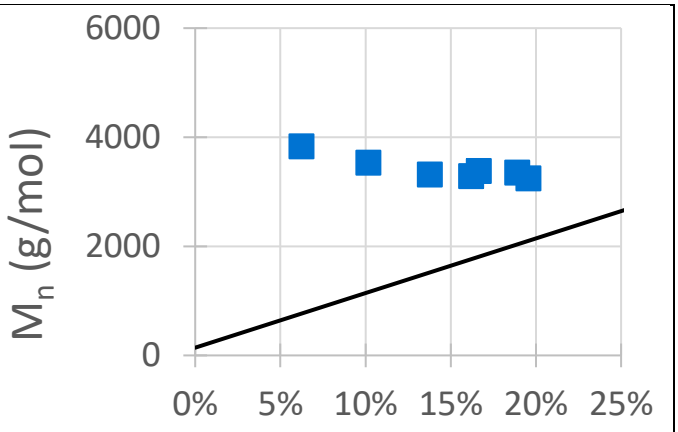


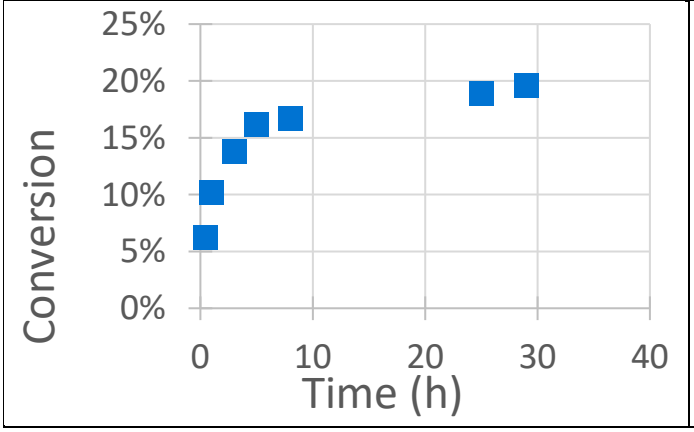


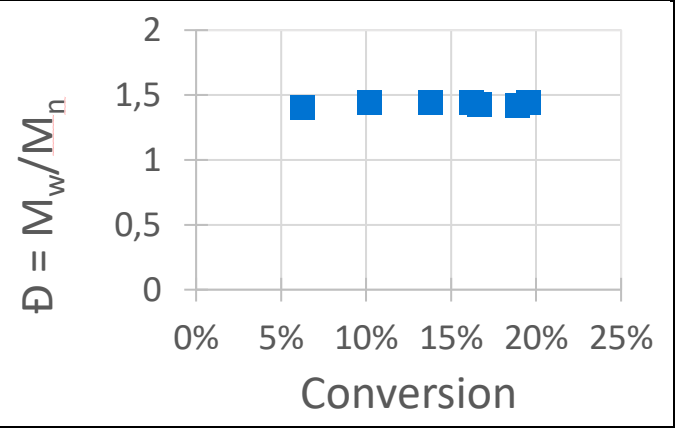


AXB109-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

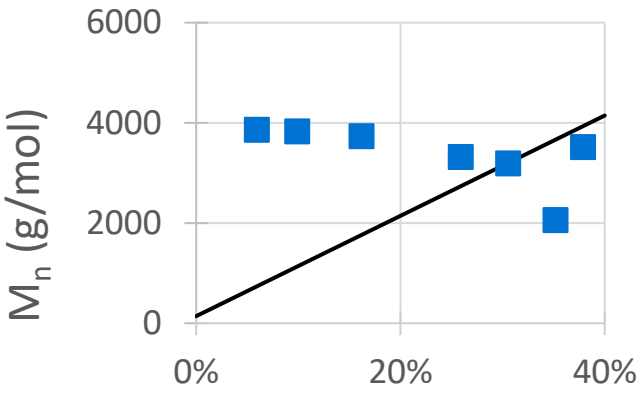


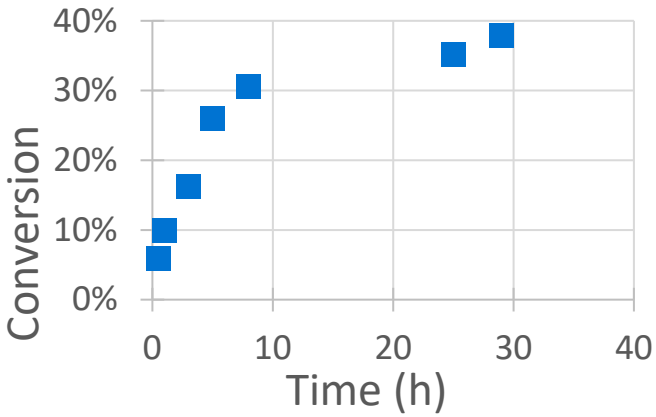


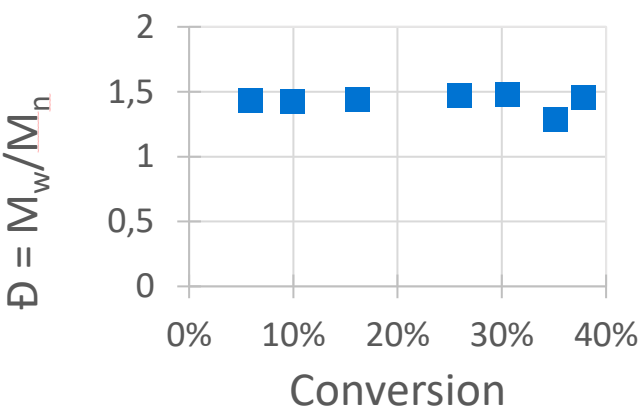


AXB109-5

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

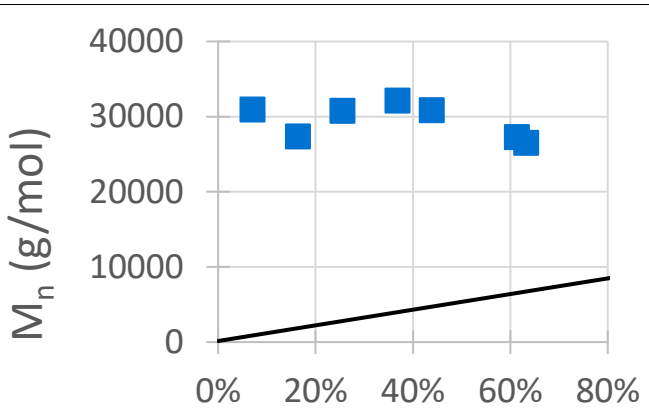


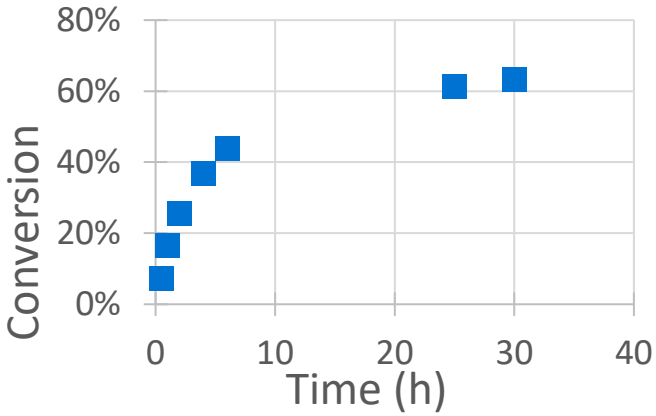


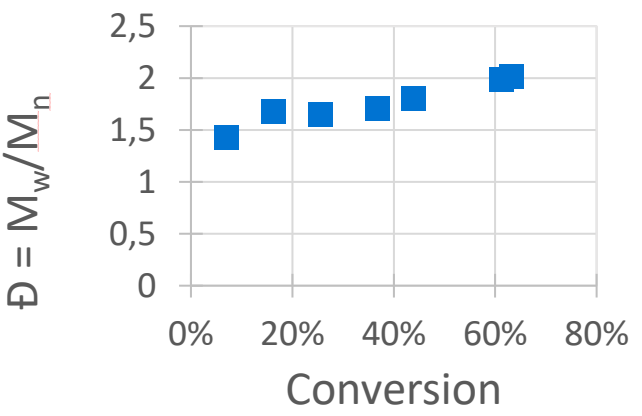


AXB122-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 1 : 1		

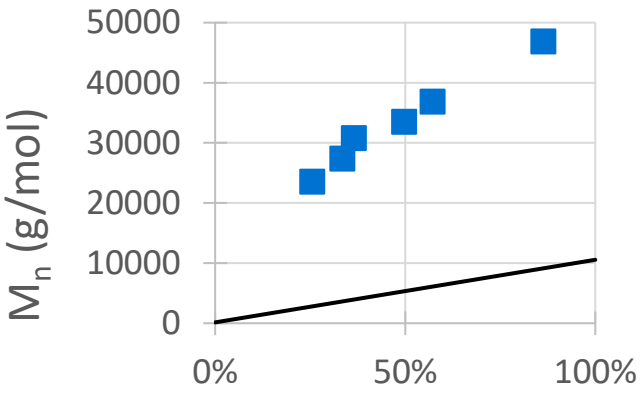


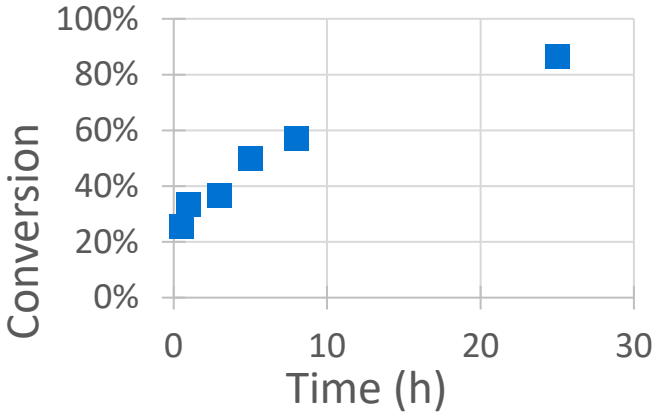


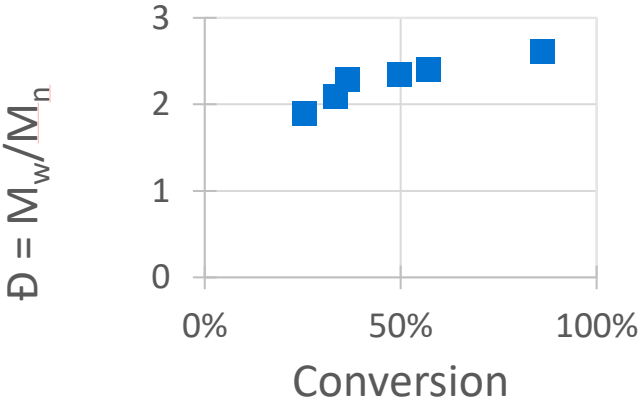


AXB122-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		







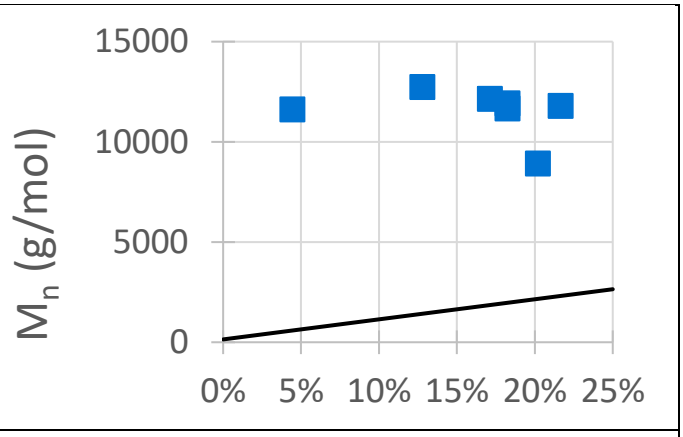
AXB122-3

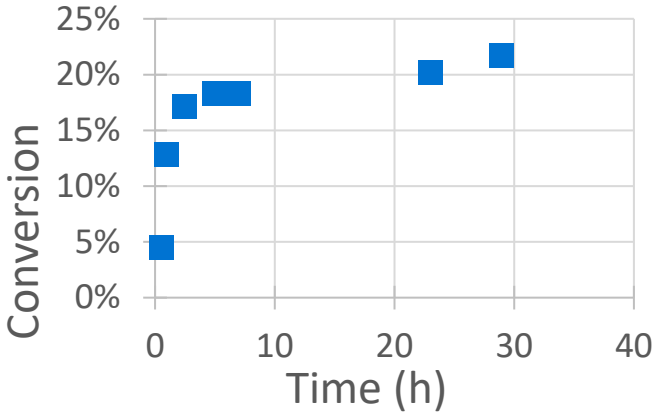
Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 2 : 1		
Ajout de TEMPO (1 éq) dans le milieu réactionnel		

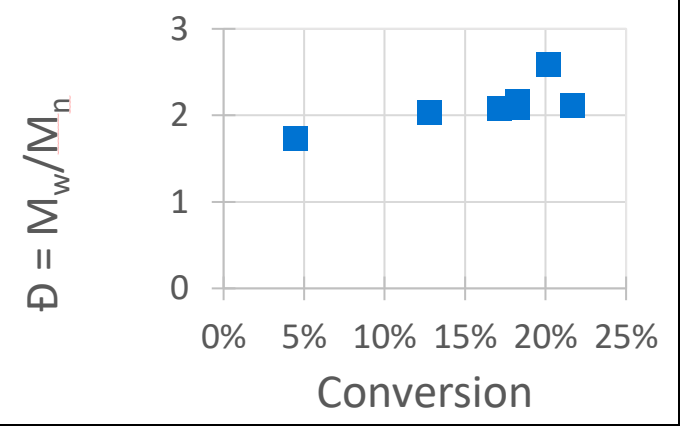
Pas de polymérisation

AXB123-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 2 : 1		

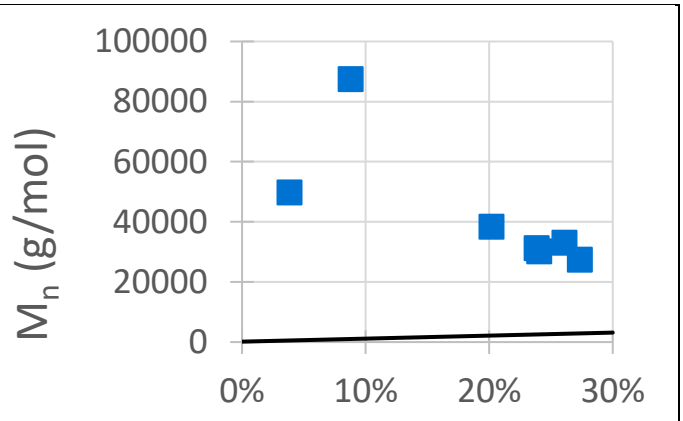


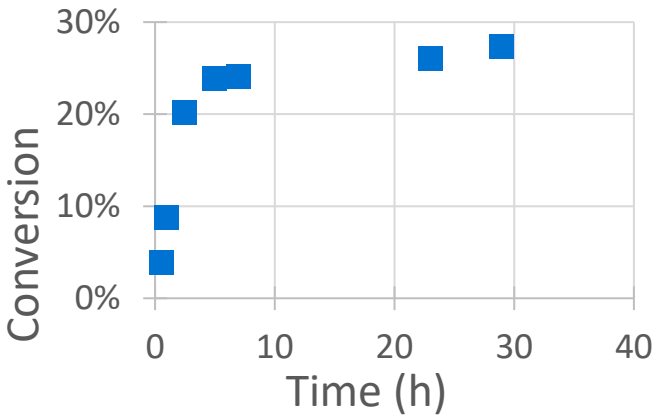


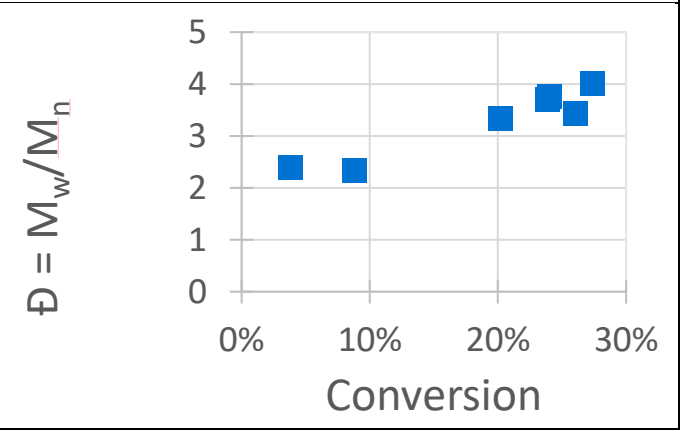


AXB123-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 2 : 1		

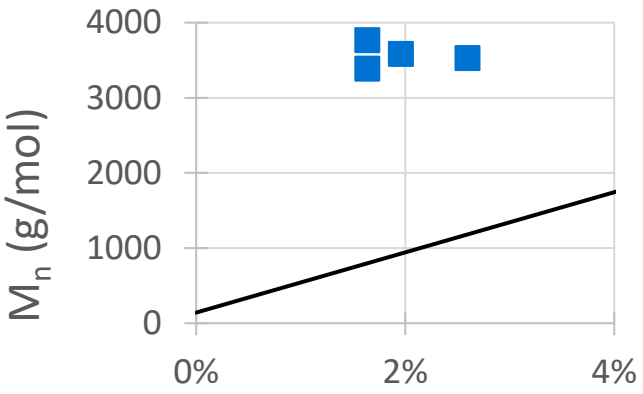


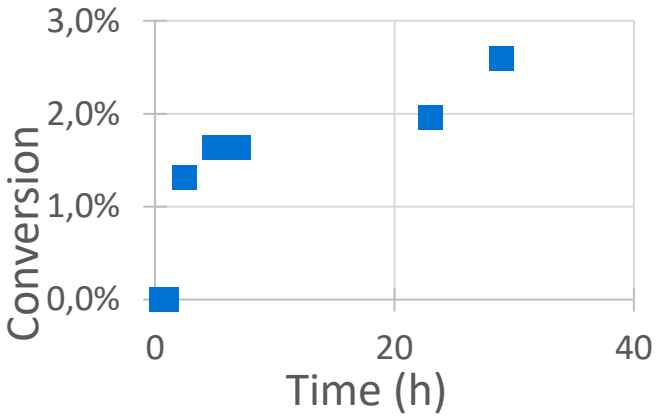


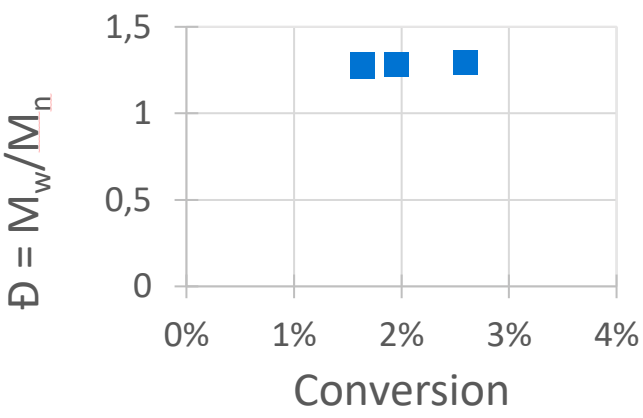


AXB123-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		







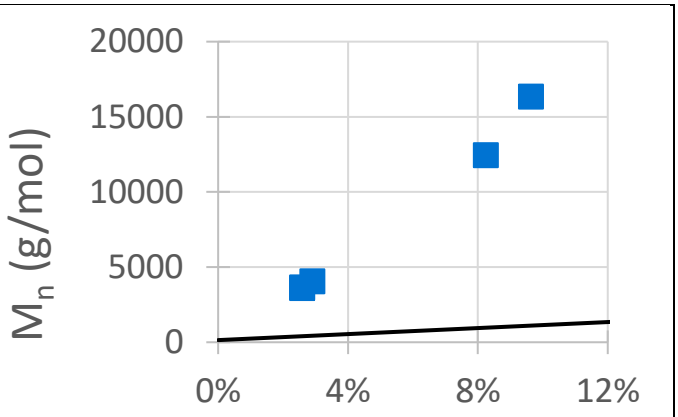
AXB123-4

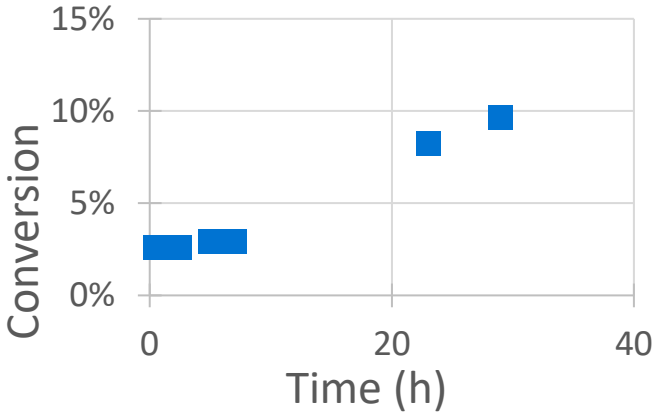
Protocole	Monomère	Solvant
B	MMA	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/1/1		

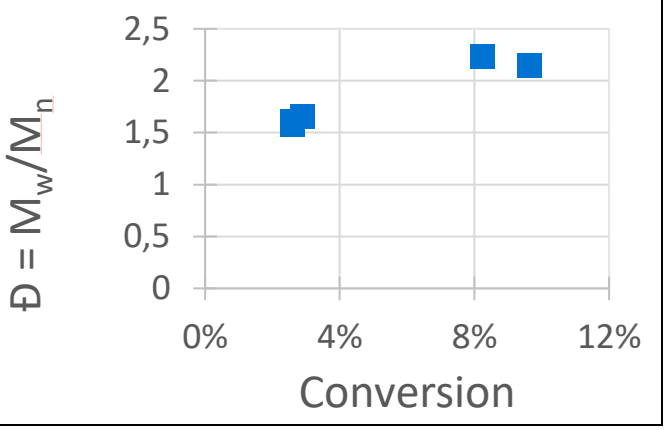
Pas de polymérisation

AXB123-5

Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	MMA	THF
Complexe	Amorceur	Température
-	Mg-benzyle	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/0/1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti, pour tester la réactivité de l'organomagnésien seul.		

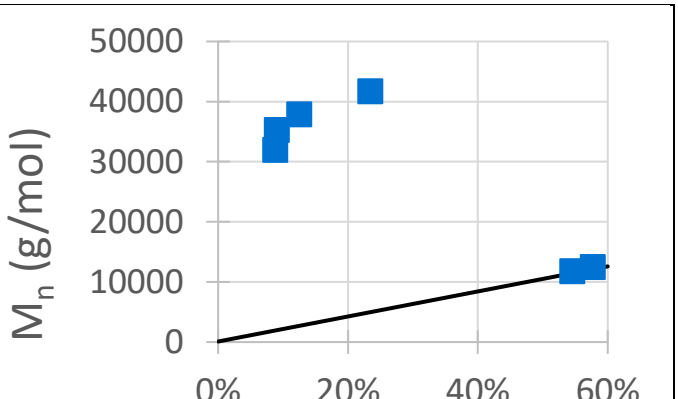


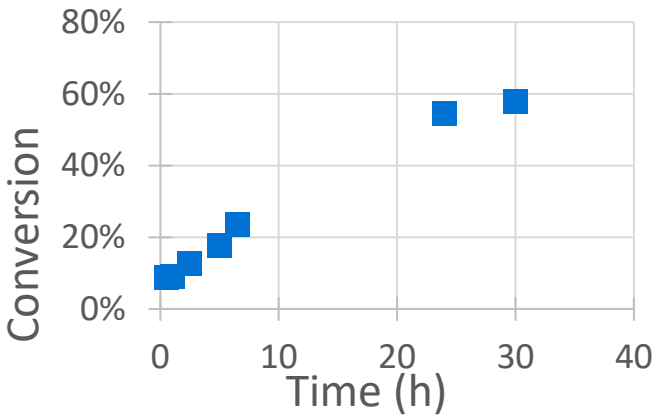


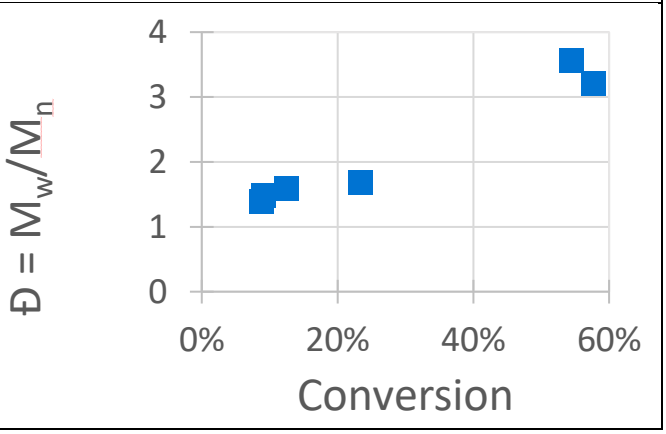


AXB126-1

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/1/0,5		
L'organomagnésien est en défaut (0,5 éq), le complexe non-alkylé est donc également présent.		

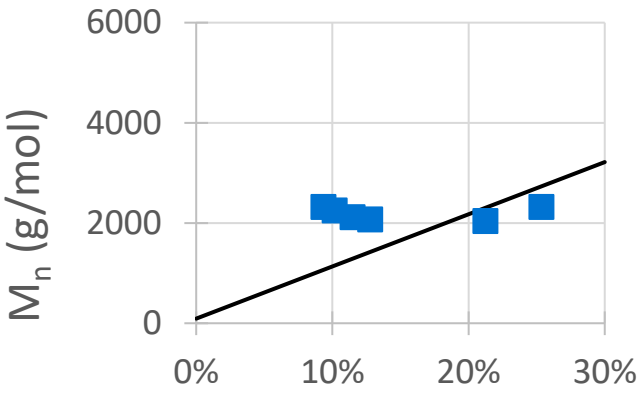


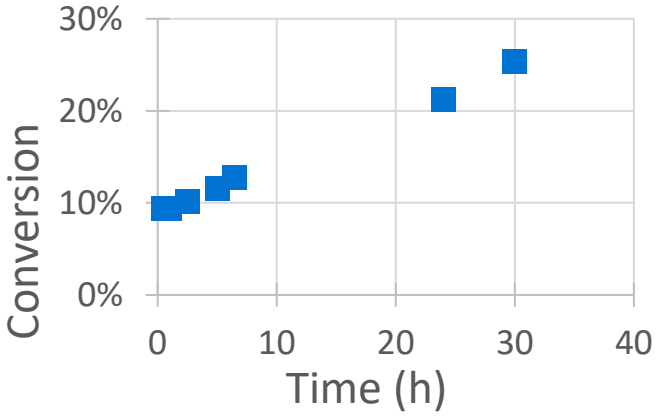


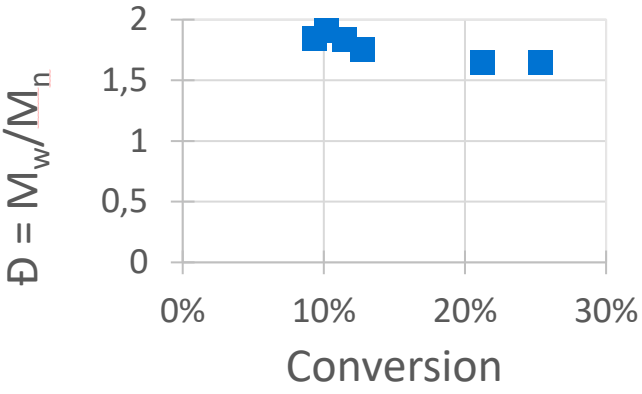


AXB126-2

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/1/1		



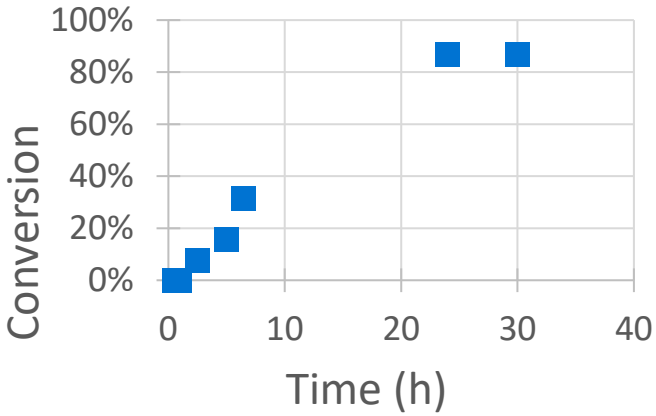




AXB126-3

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/1/2		
En présence de 2 éq d'organomagnésien, $Cp_2Ti(CH_2Ph)_2$ est présent dans le milieu		

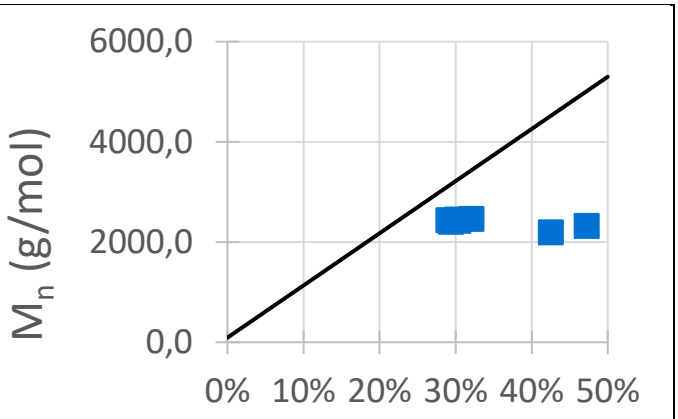
Oligomères

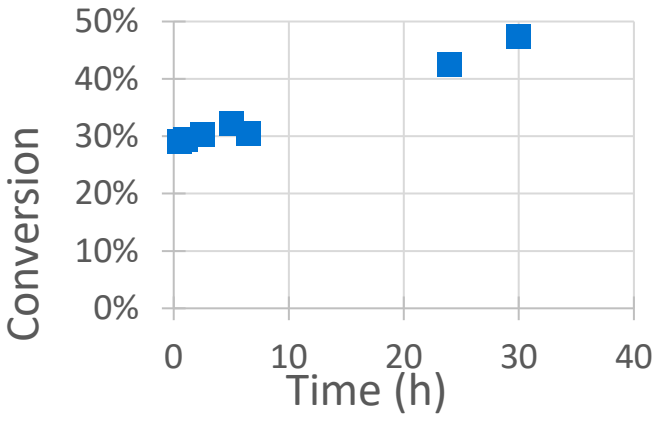


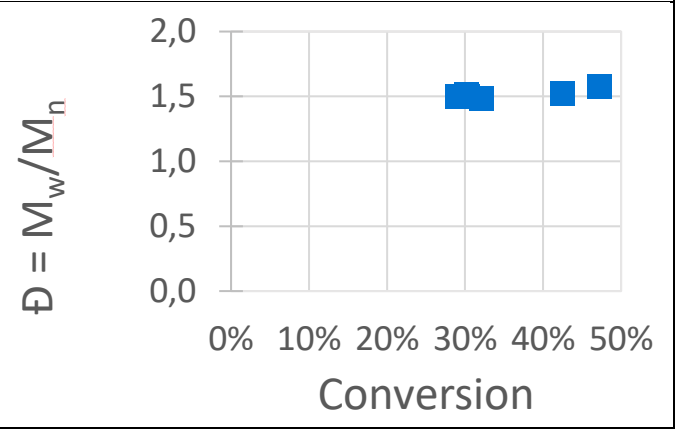
AXB126-4

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100/(1+1)/1		

Un équivalent de Ti a été alkylé avec Mg-benzyle, l'autre équivalent a été séparément réduit avec Zn et filtré, pour un total de 2 équivalents de Ti dans le milieu réactionnel

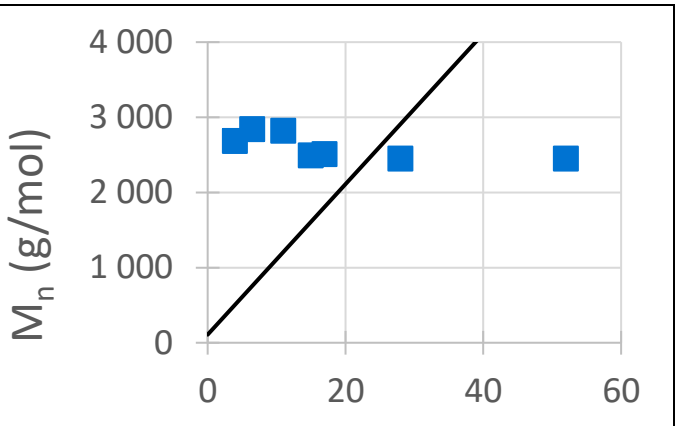


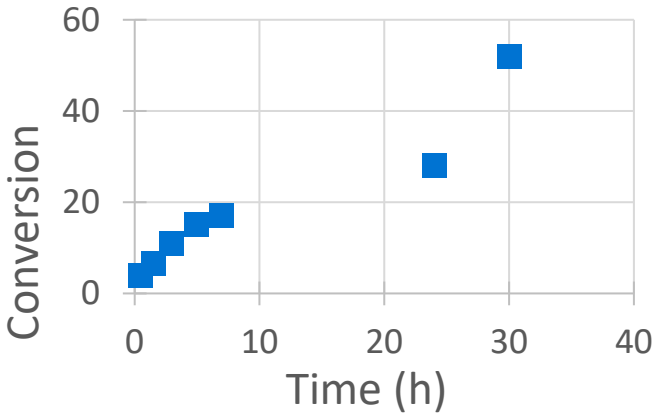


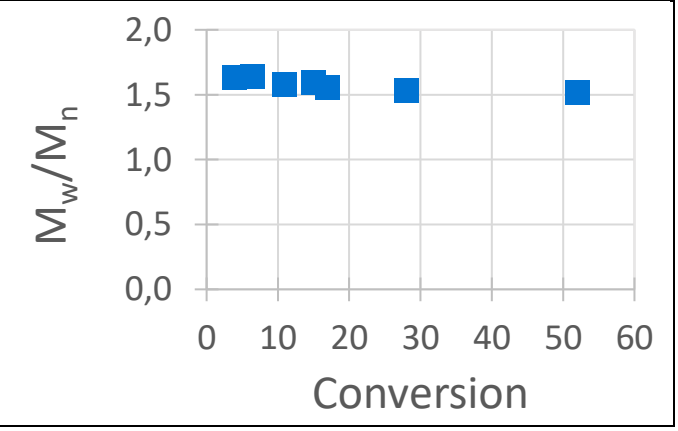


MMK01-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

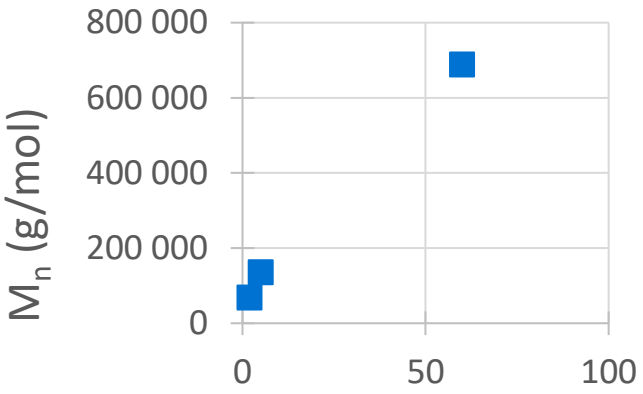


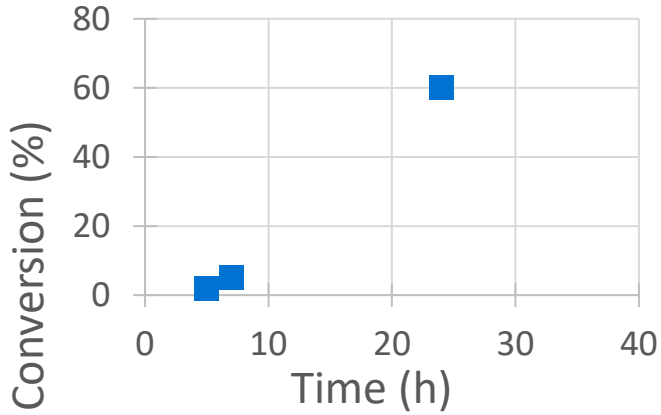


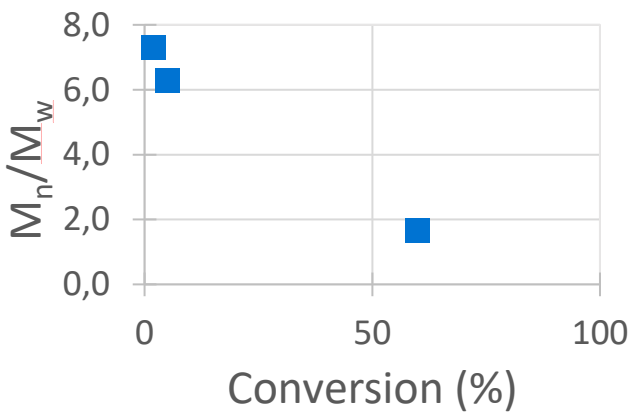


MMK01-2

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	-	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 0		
Test d'autopolymérisation du MMA dans le dioxane		

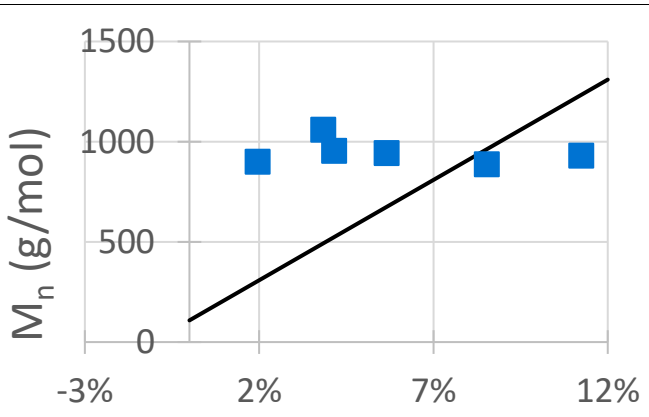


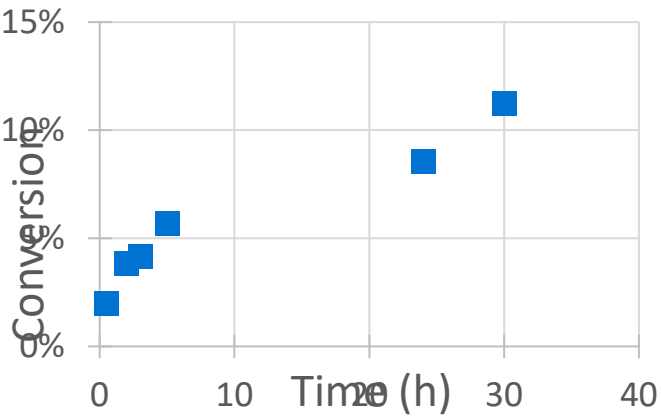


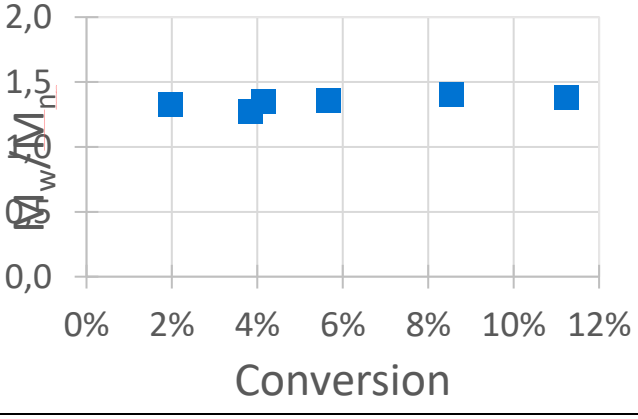


MMK07

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

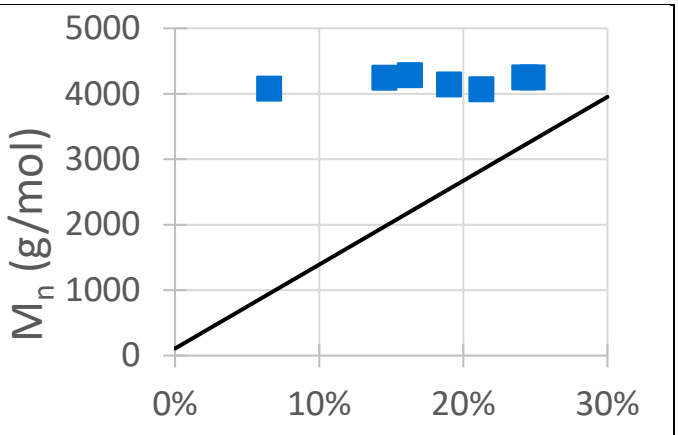


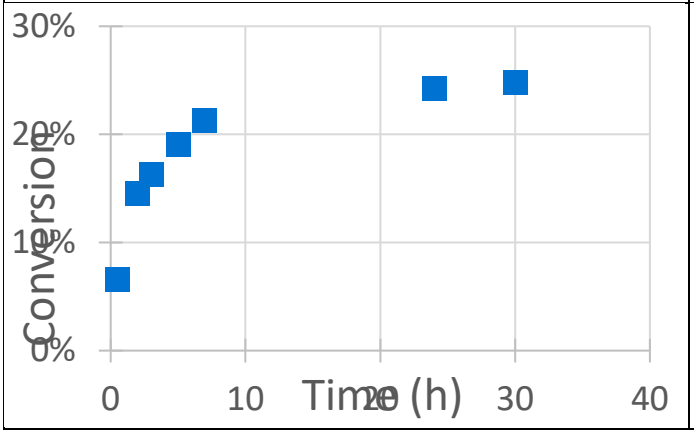


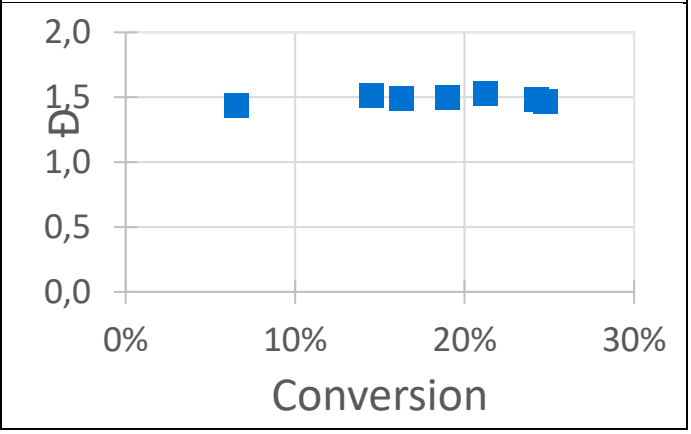


MMK08-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

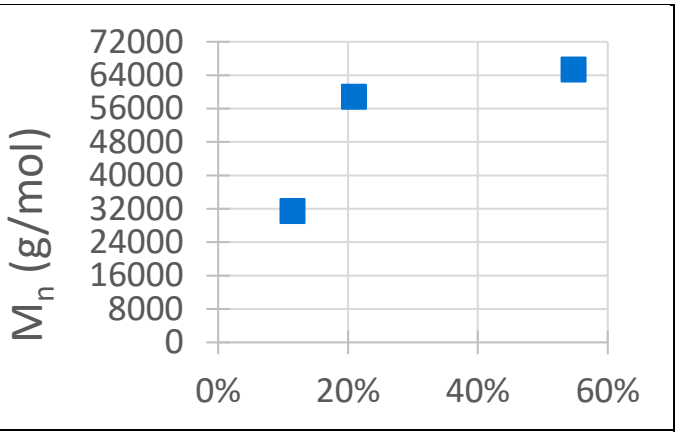


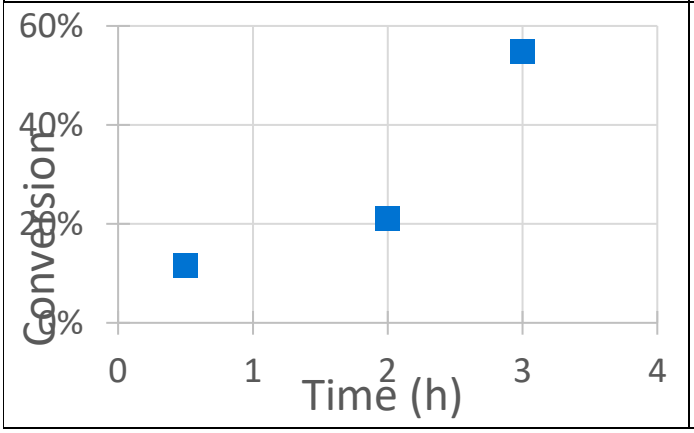


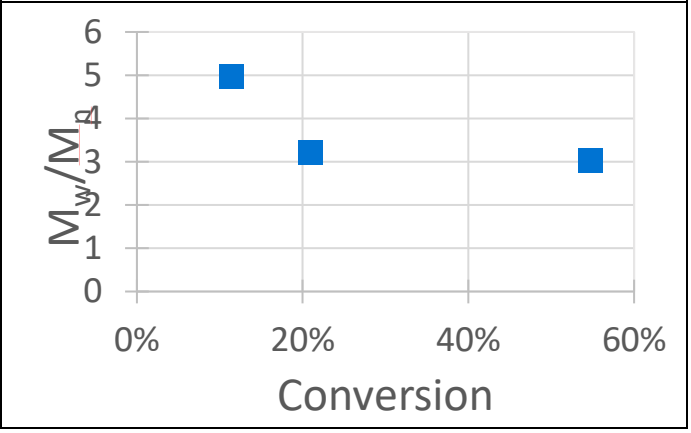


MMK08-2

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	-	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 0		
Test d'autopolymérisation du MMA dans le dioxane		







MMK10-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200/4/8/2		

Pas de polymérisation

MMK10-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
400/4/8/4		

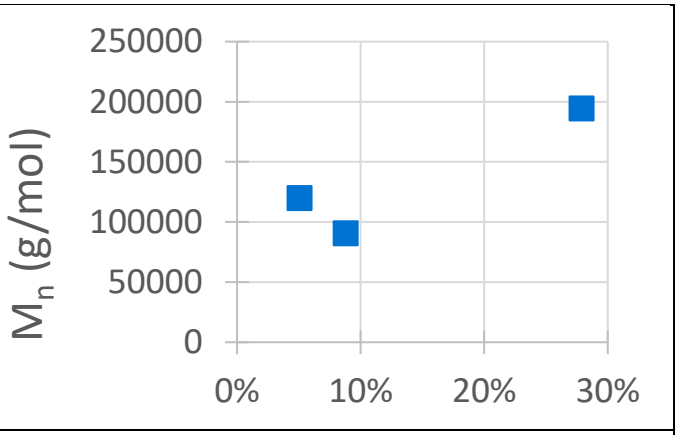
Pas de polymérisation

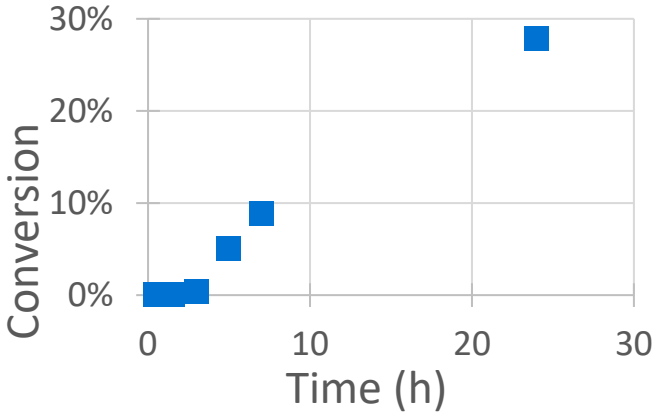
MMK10-3

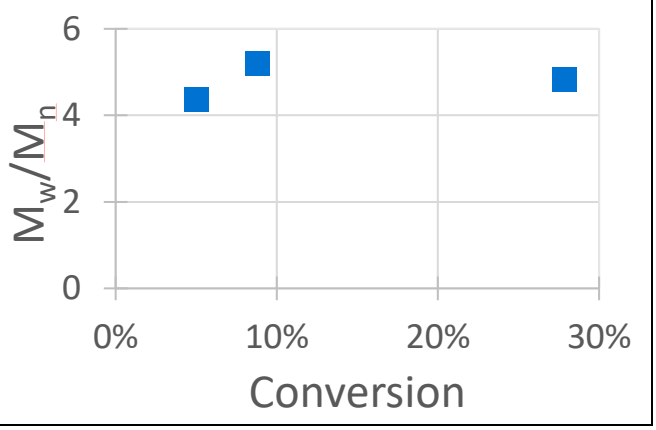
Protocole	Monomère	Solvant	
A	MMA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	70°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
800/4/8/8			
Pas de polymérisation			

MMK11-1

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
-	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 8 : 1		
Expérience contrôle sans titane		

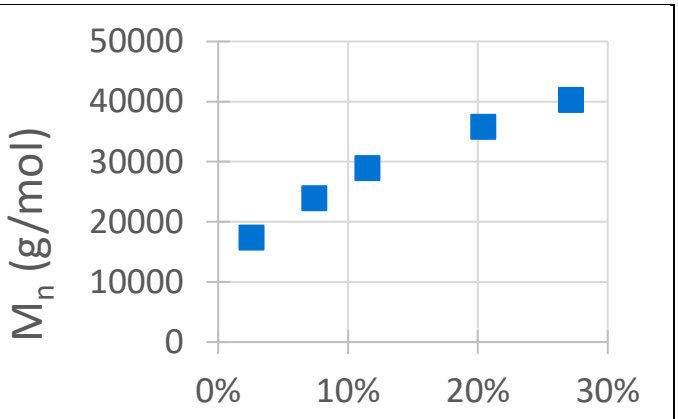


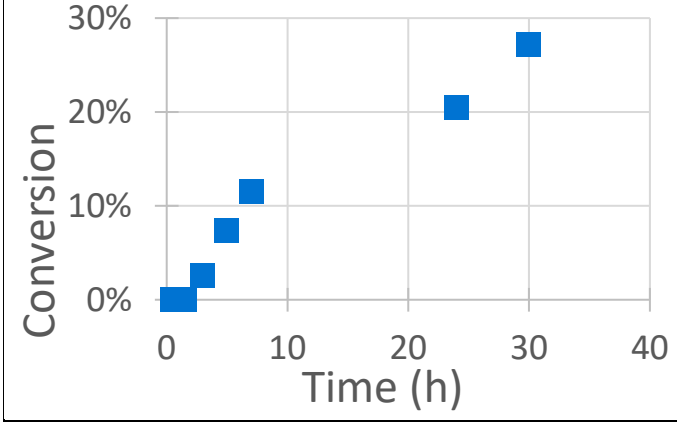


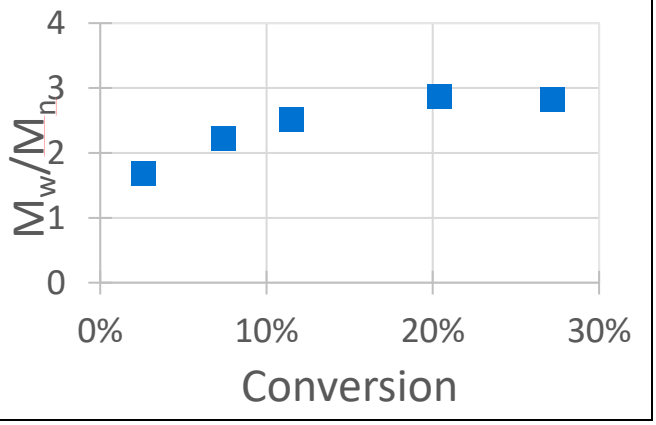


MMK11-2

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans zinc, le titane n'est pas réduit au début de la polymérisation		







MMK11-3

Protocole	Monomère	Solvant	
A (contrôle)	MMA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	-	70°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
100 : 4 : 8 : 0			
Expérience contrôle sans amorceur			
Pas de polymérisation			

MMK12-1

Protocole	Monomère	Solvant	
A	MMA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	70°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
200/4/8/1			
Pas de polymérisation			

MMK12-2

Protocole	Monomère	Solvant	
A	MMA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	70°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
400/4/8/1			
Pas de polymérisation			

MMK12-3

Protocole	Monomère	Solvant	
A	MMA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	70°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
800/4/8/1			
Pas de polymérisation			

MMK14-1

Protocole	Monomère	Solvant	
A	nBA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	90°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
200/4/8/1			
Pas de polymérisation			

MMK14-2

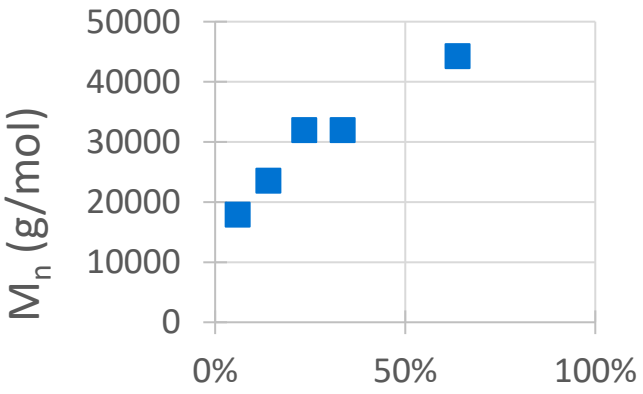
Protocole	Monomère	Solvant	
A	nBA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	90°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
400/4/8/1			
Pas de polymérisation			

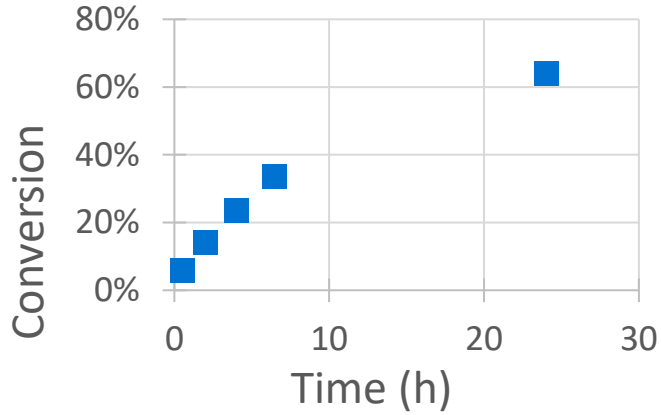
MMK14-3

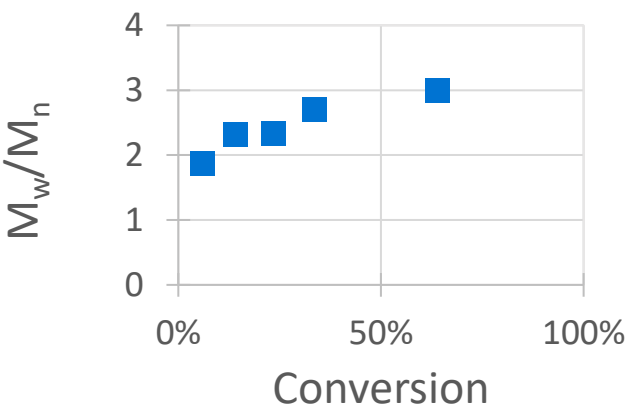
Protocole	Monomère	Solvant	
A	nBA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	BA	90°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
800/4/8/1			
Pas de polymérisation			

MMK17

Protocole	Monomère	Solvant	
A	Styrène	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Mecking	BA	90°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
260 : 4 : 8 : 1			

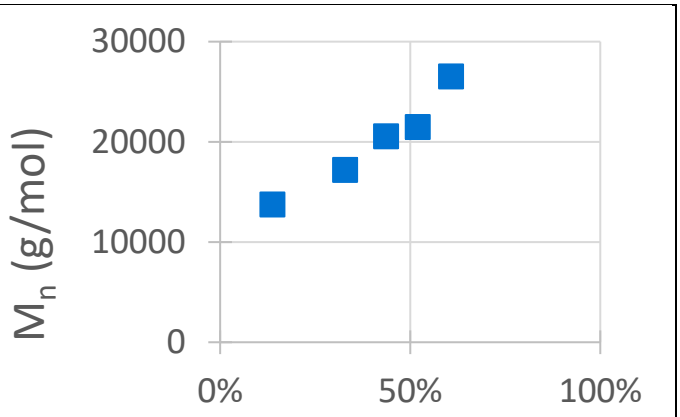


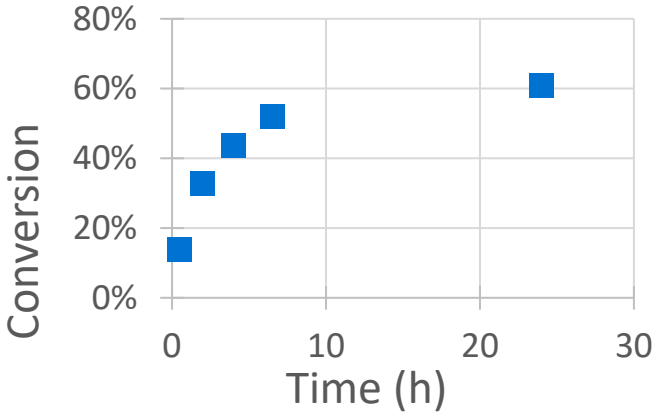


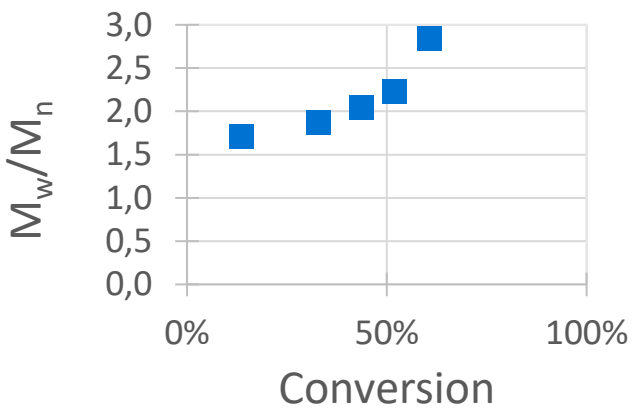


MMK18

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Mecking	AIBN	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
280 : 2 : 4 : 1		

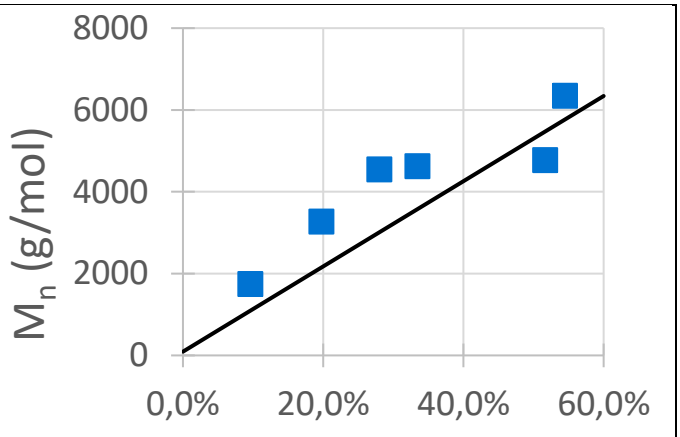


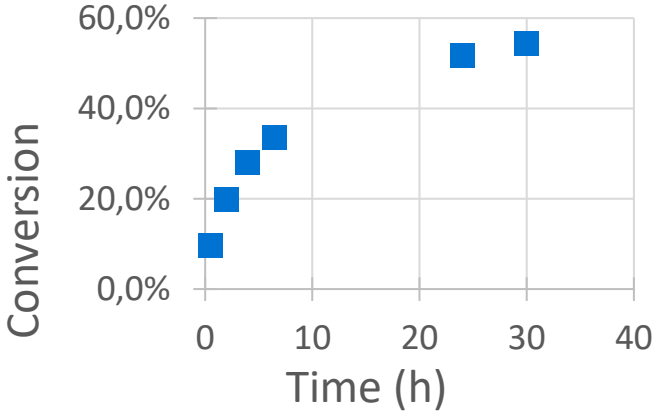


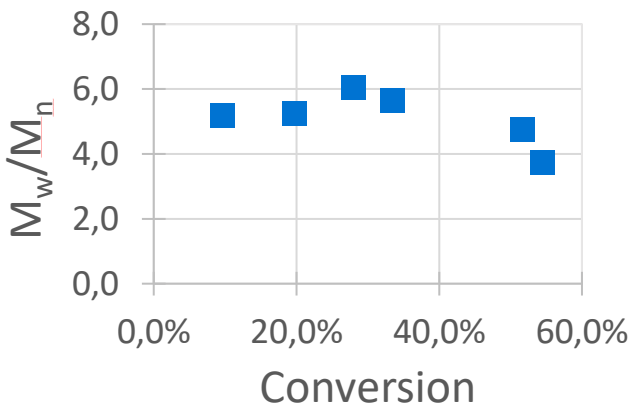


MMK20-1

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		

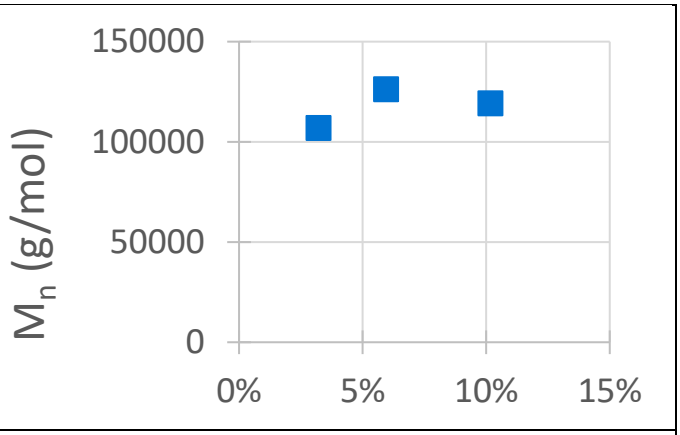


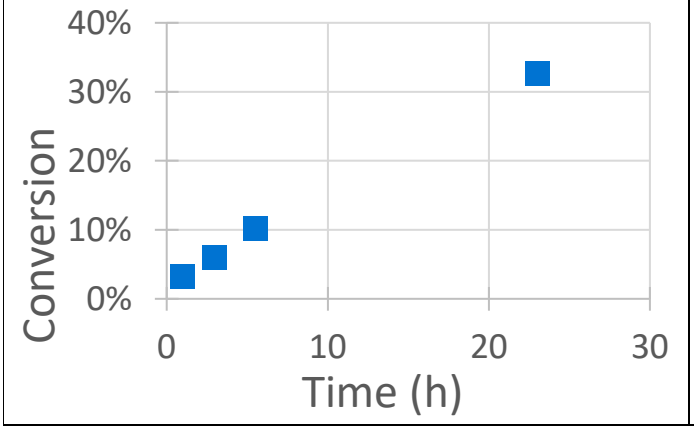


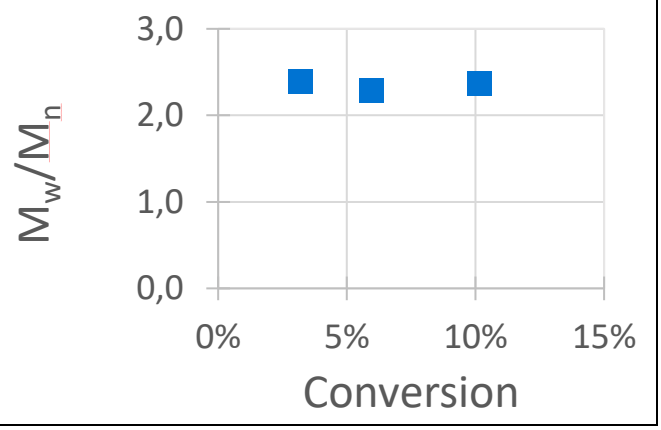


MMK20-2

Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
-	Mg-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 0 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti, pour tester la réactivité de l'organomagnésien seul		

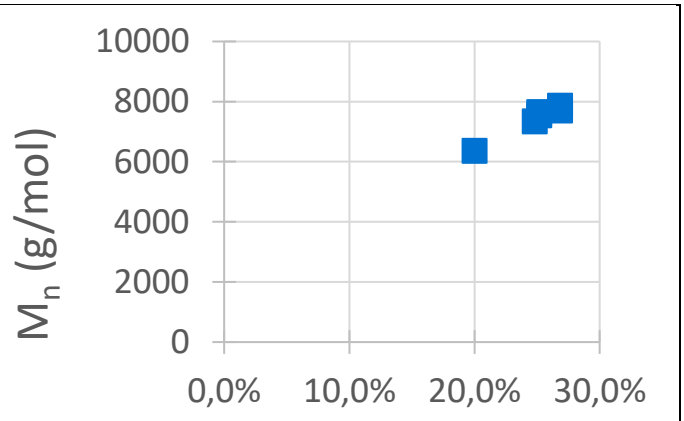


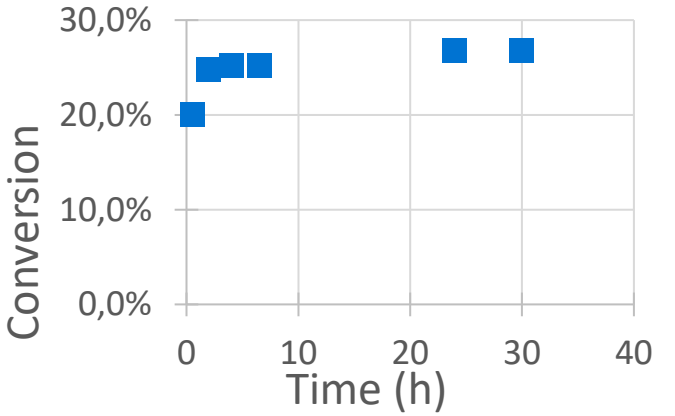


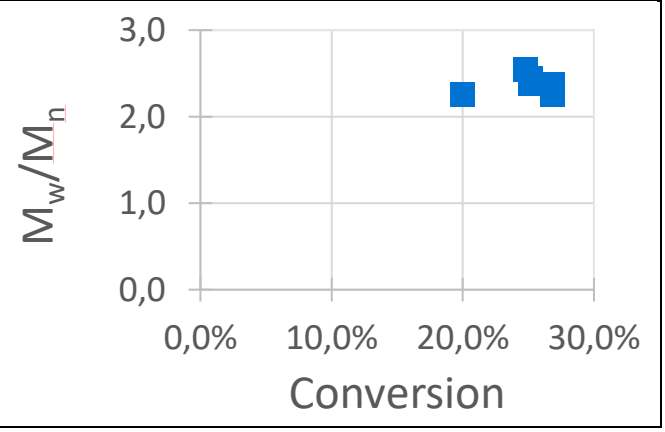


MMK21

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp(ArO)Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		

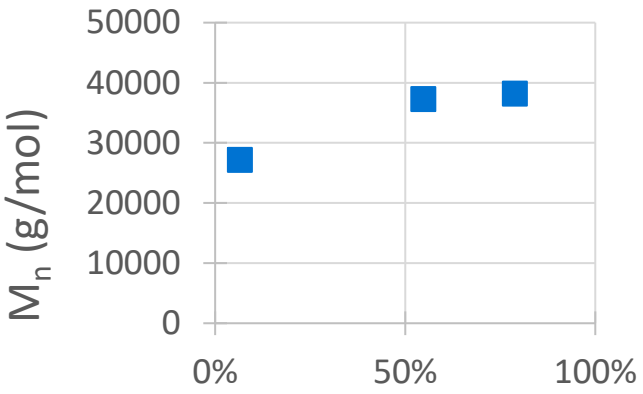


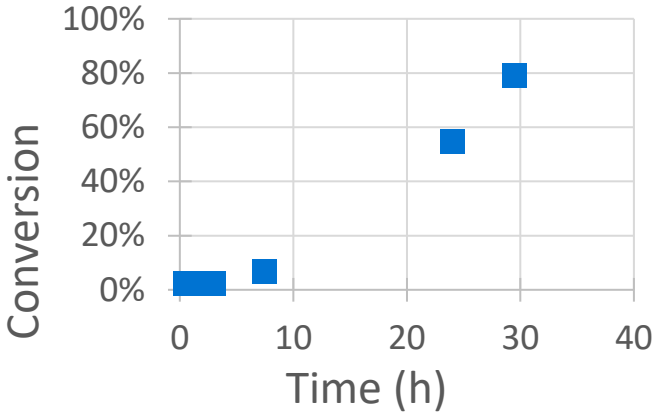


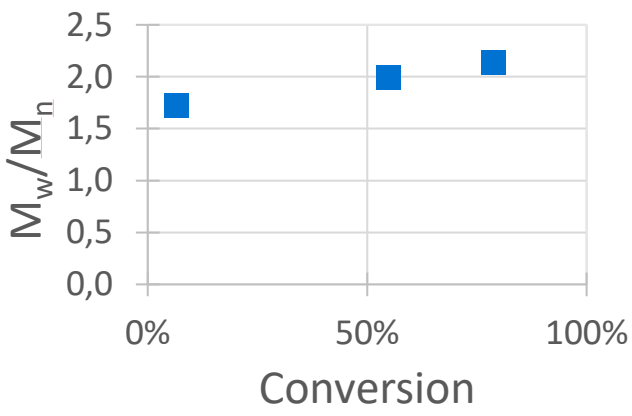


MMK22-1

Protocole	Monomère	Solvant
B	nBA	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		







MMK22-2

Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	nBA	THF
Complexe	Amorceur	Température
-	Mg-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 0 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti, pour tester la réactivité de l'organomagnésien seul		

Pas de polymérisatio

MMK23-1

Protocole	Monomère	Solvant
B	VAc	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		

A cette température, la réaction est fortement exothermique et provoque l'évaporation du solvant et du monomère, même en tube scellé.

MMK23-2

Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	VAc	THF
Complexe	Amorceur	Température
-	Mg-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 0 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti, pour tester la réactivité de l'organomagnésien seul		

Pas de polymérisation

MMK25-1

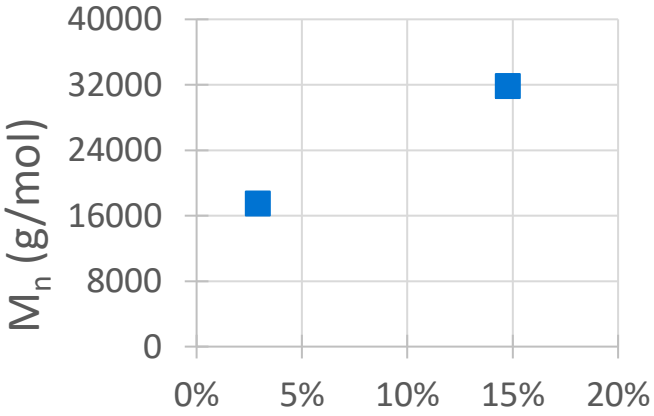
Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2CH_3$	Ti-éthyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		
Expérience contrôle où le groupe benzyle est remplacé par le groupe éthyle, non-homolysable		

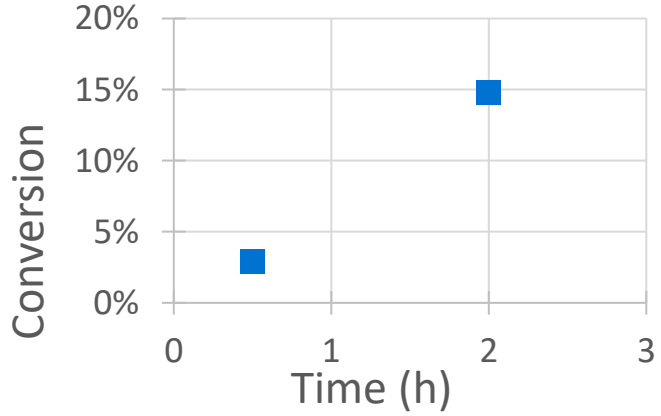
Pas de polymérisation

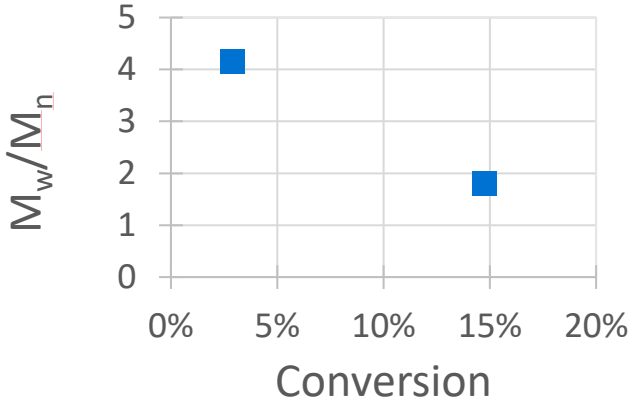
De l'éthylbenzene est détectable par RMN.

MMK25-2

Protocole	Monomère	Solvant
B (contrôle)	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
-	Mg-éthyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 0 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de Ti, pour tester la réactivité de l'organomagnésien seul. Après 2h, le milieu réactionnel devient trop visqueux pour permettre les prélèvements.		

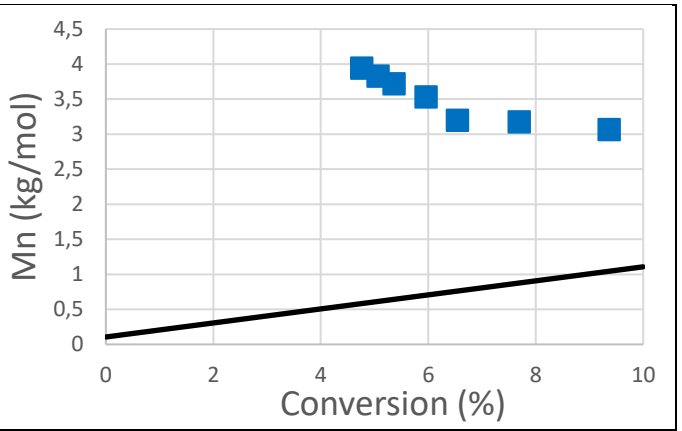


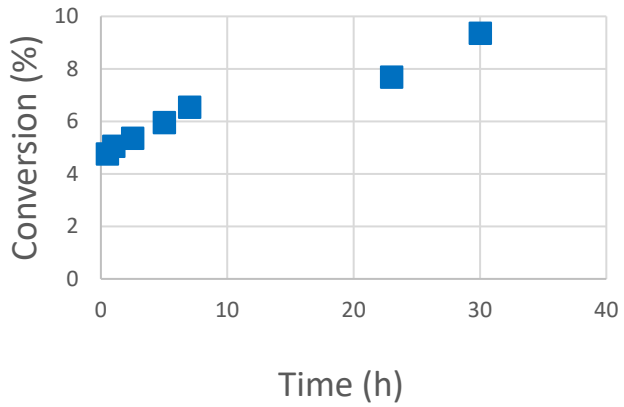


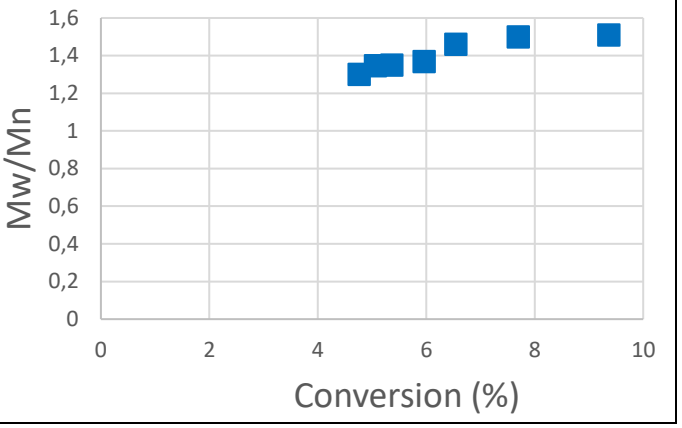


MV01-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

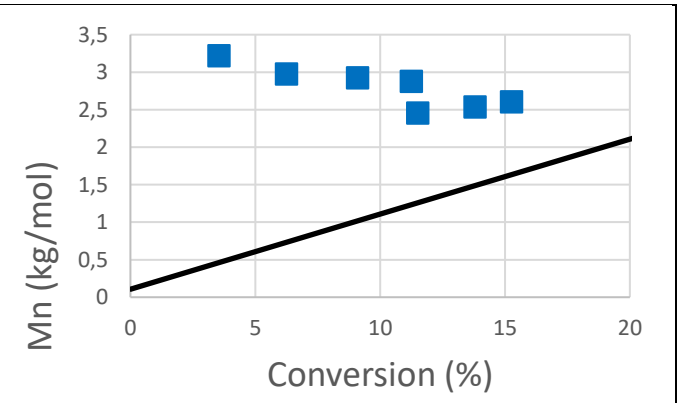


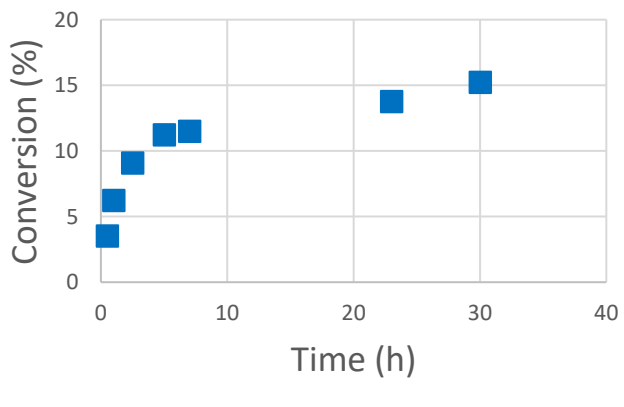


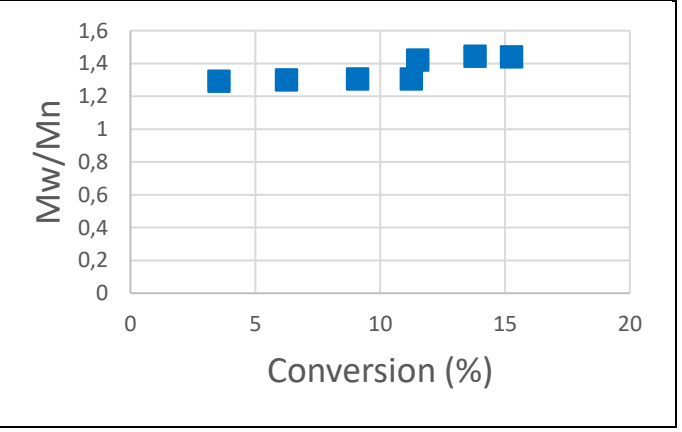


MV01-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

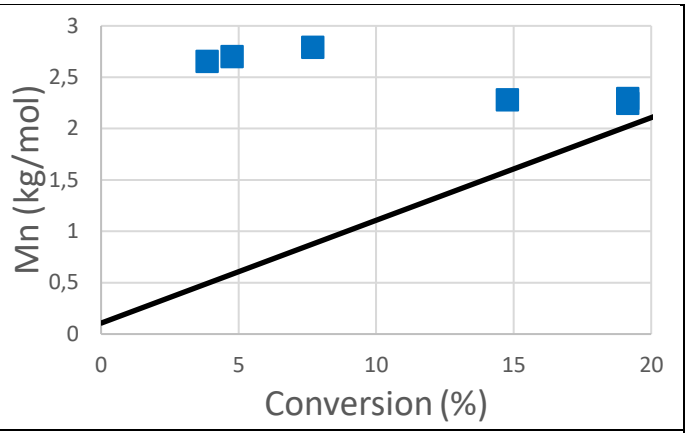


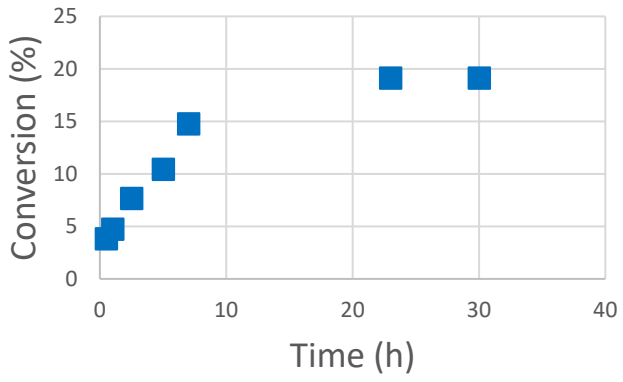


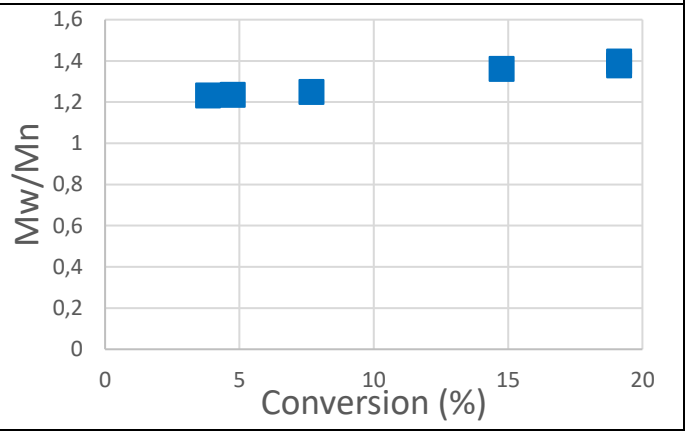


MV01-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		







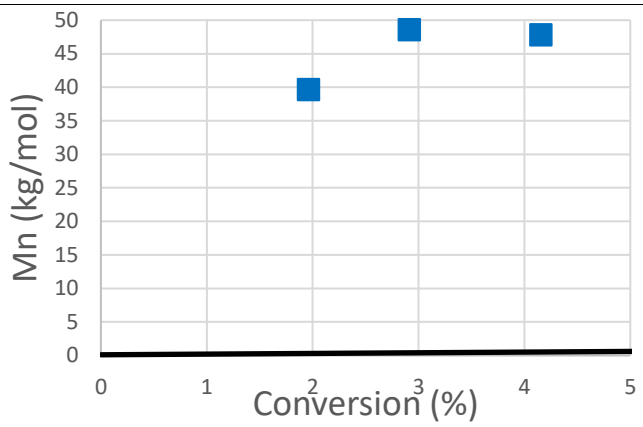
MV01-4

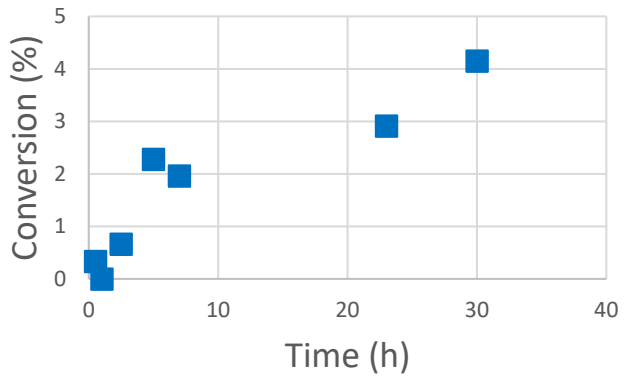
Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
$CpTiCl_3$	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100/2/4/1		

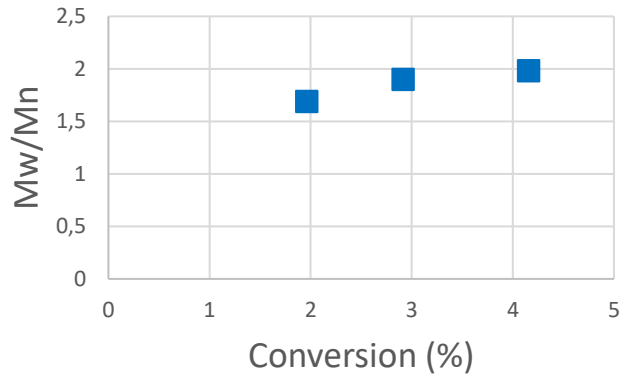
Pas de polymérisation

MV01-5

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		
Le zinc en excès a été retiré par filtration		

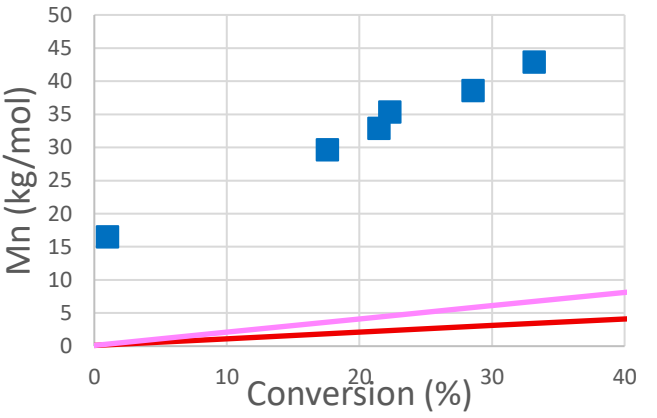


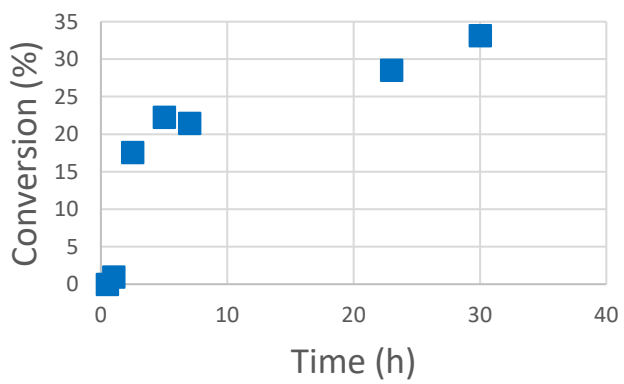


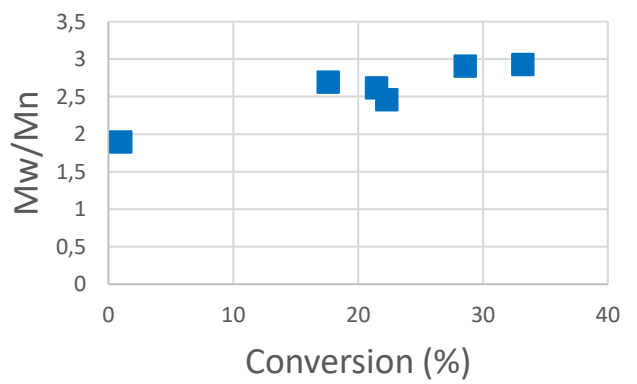


MV02-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 8 : 1		

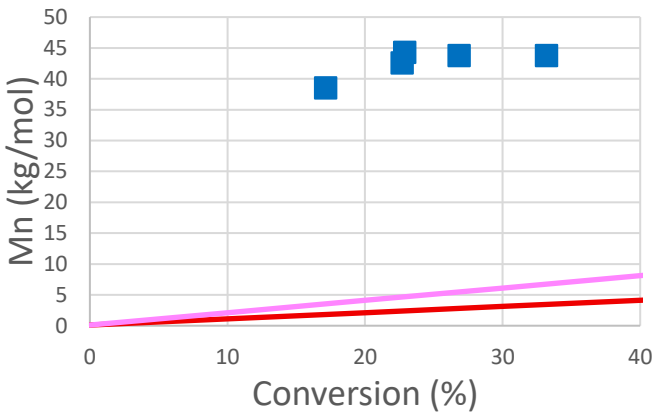


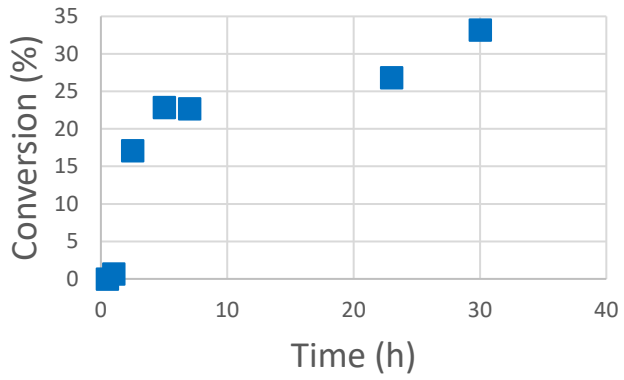


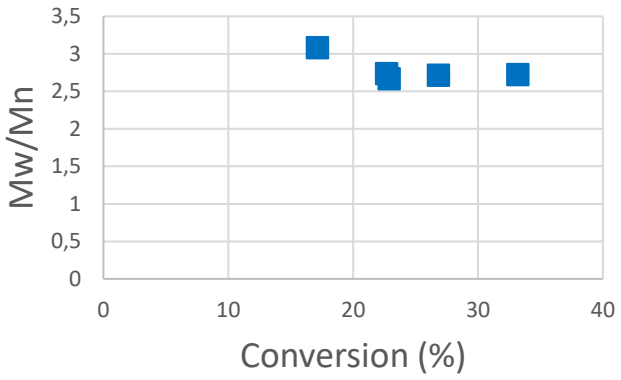


MV02-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 1 : 1		

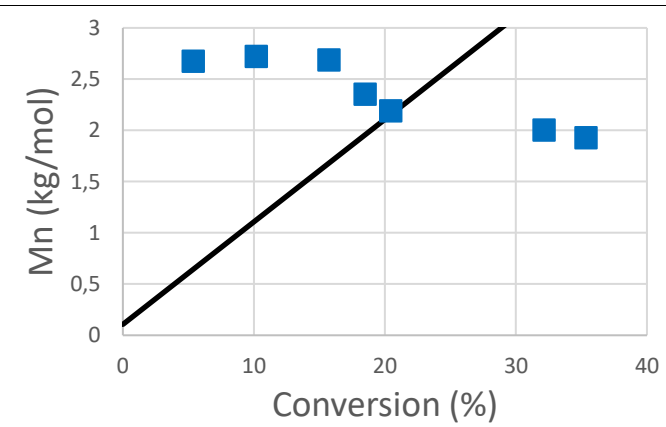


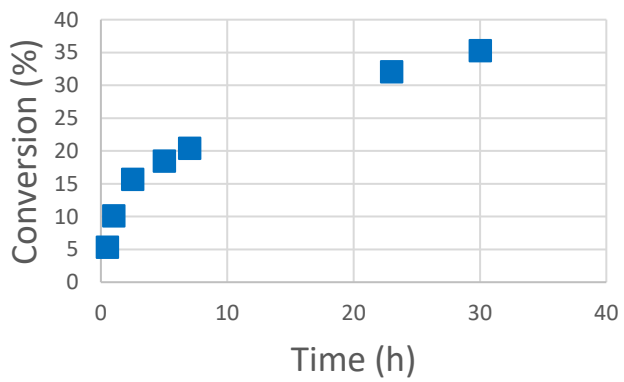


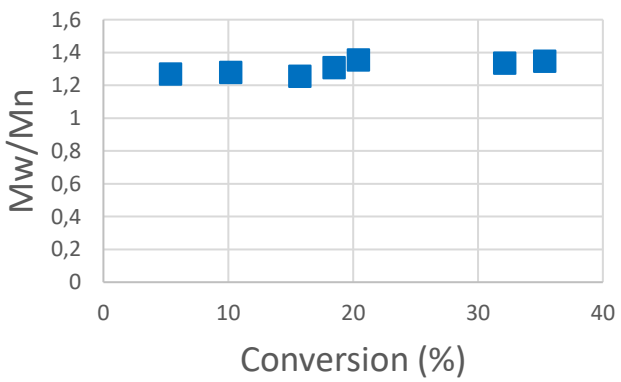


MV02-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 8 : 16 : 1		

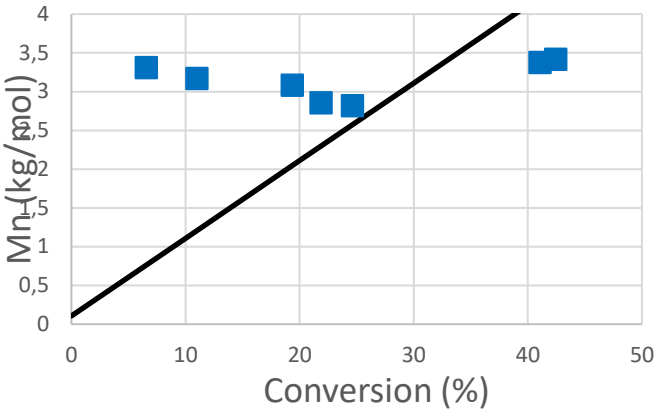


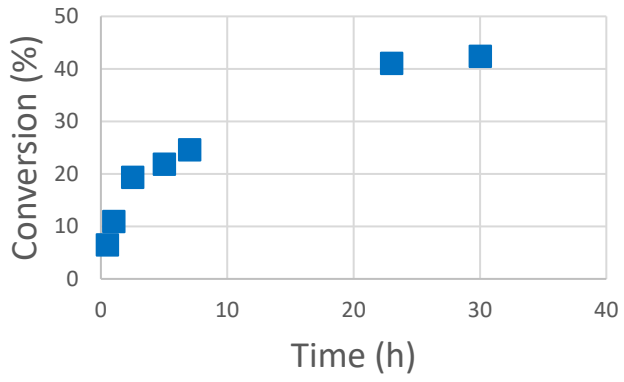


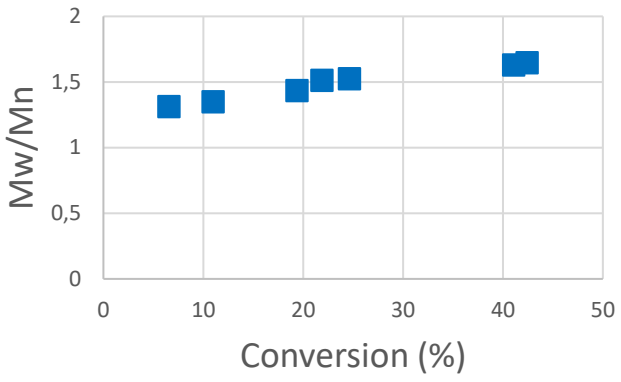


MV02-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	BA	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		
Le zinc en excès a été retiré par filtration		

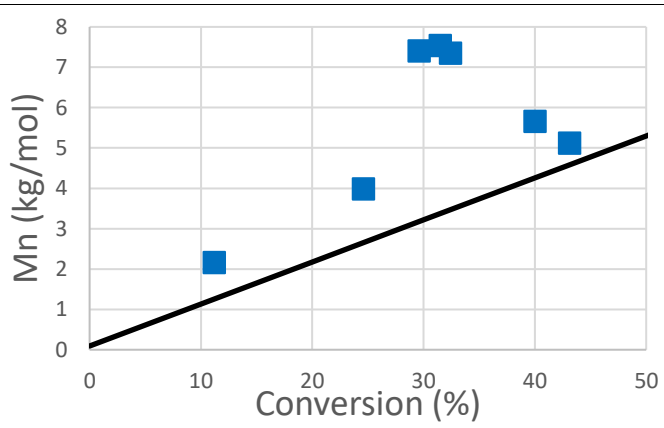


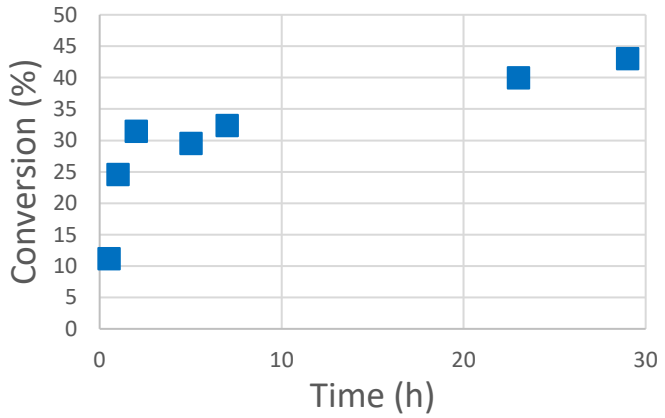


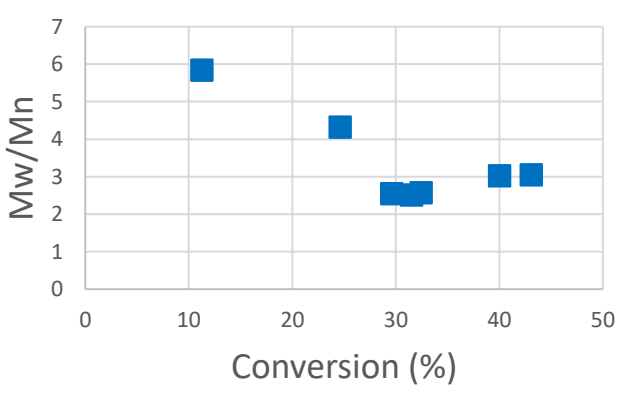


MV03-1

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		



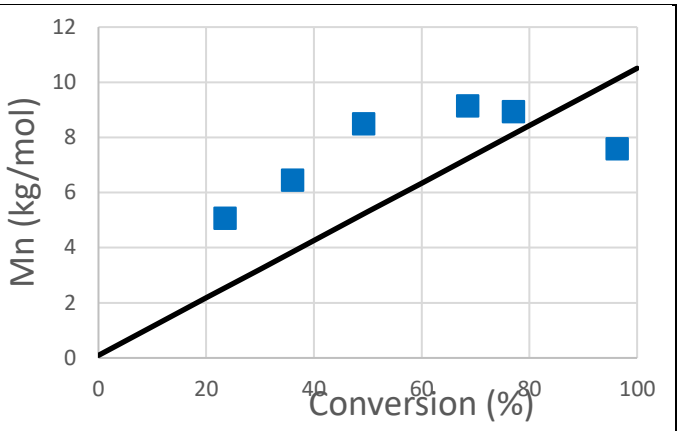


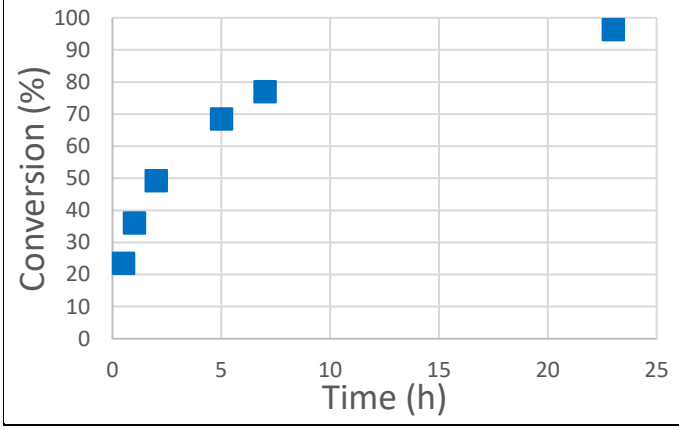


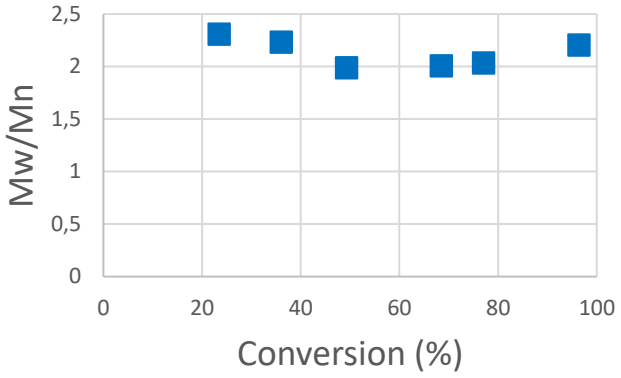
MV03-2

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : (1+1) : 1		

Un équivalent de Ti a été alkylé avec Mg-benzyle, l'autre équivalent a été réduit avec Zn et filtré, pour un total de 2 équivalents de Ti dans le milieu réactionnel



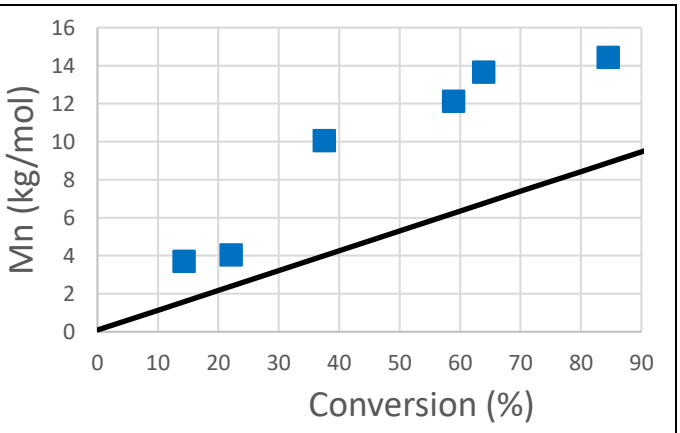


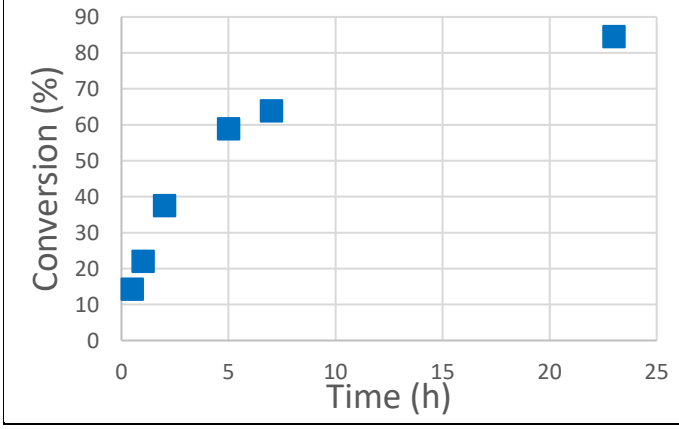


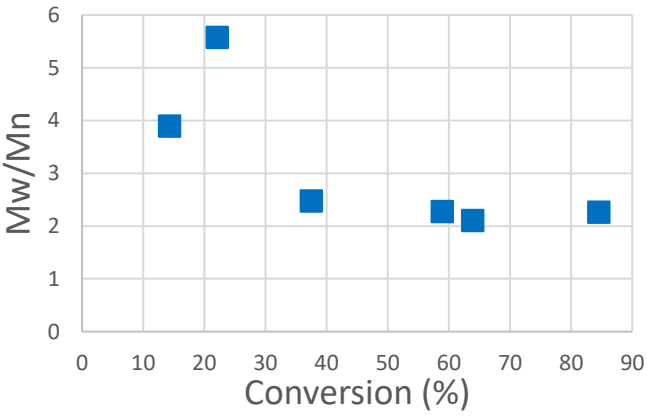
MV03-3

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		

Le monomère a été injecté avant l'organomagnésien et est donc présent pendant l'alkylation

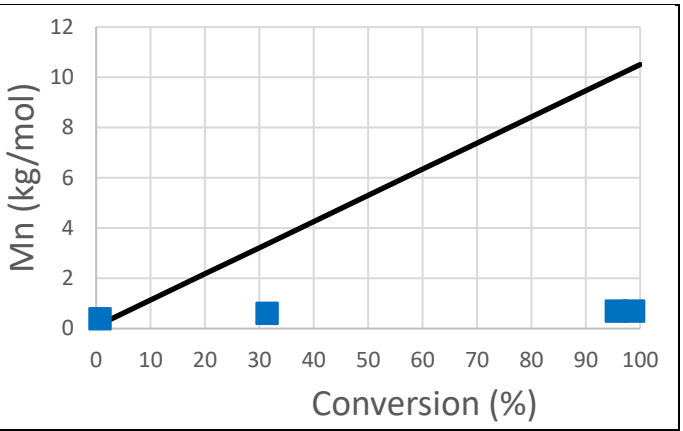


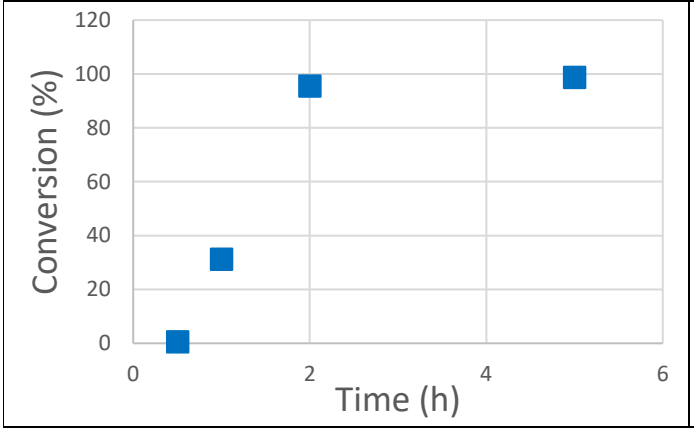


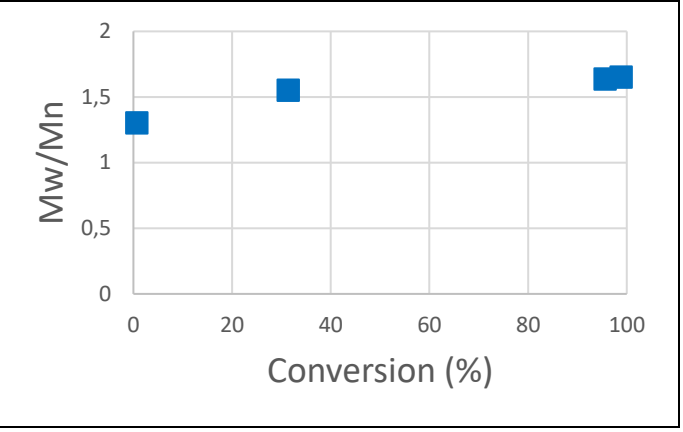


MV03-4

Protocole	Monomère	Solvant
B*	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 8		
En présence de 8 éq d'organomagnésien, $Cp_2Ti(CH2Ph)_2$ est présent dans le milieu		

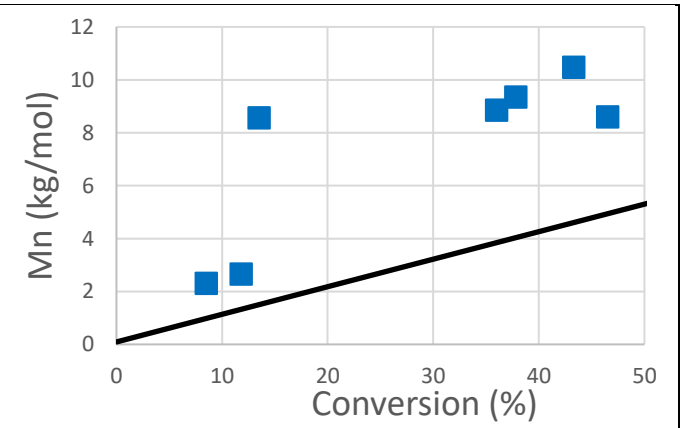


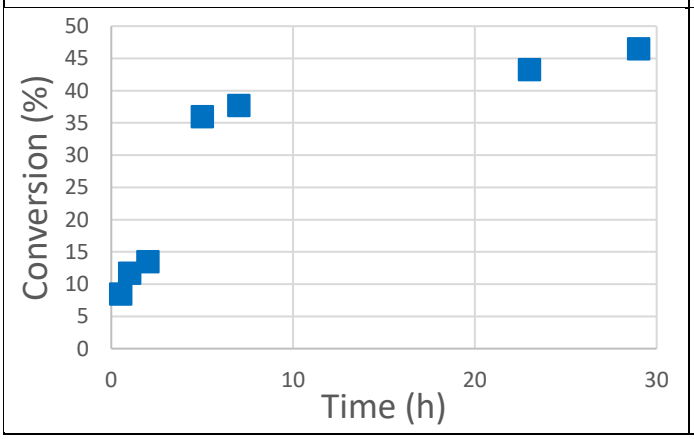


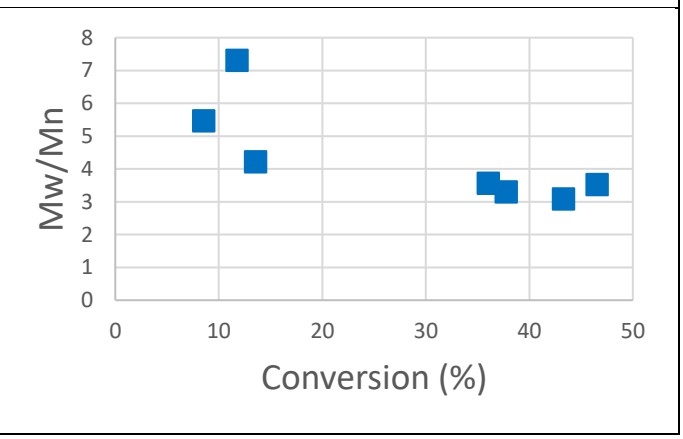


MV03-5

Protocole	Monomère	Solvant
B	Styrène	THF
Complexe	Amorceur	Température
$Cp_2Ti(Cl)CH_2Ph$	Ti-benzyle	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Mg]		
100 : 1 : 1		
Le complexe Ti-benzyle a été synthétisé dans le DCM et séché avant d'être redissout dans le THF		

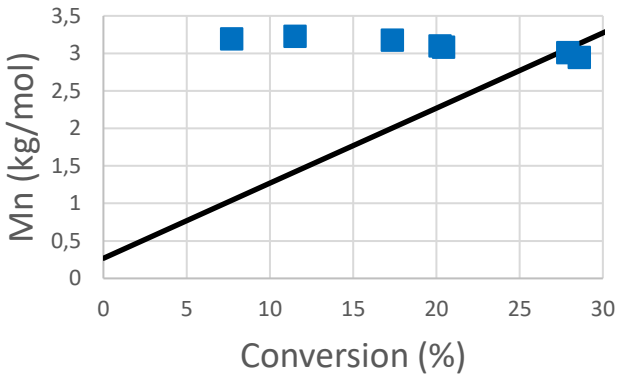


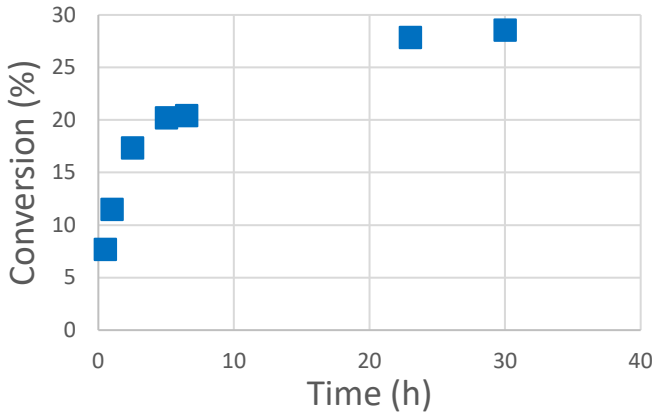


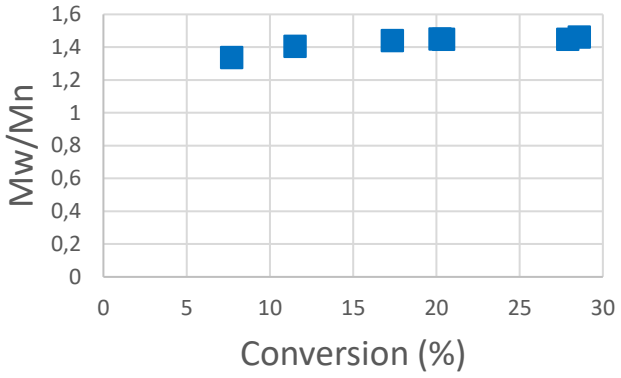


MV04-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

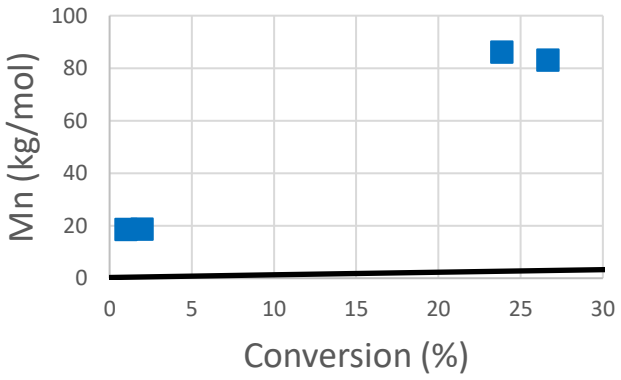


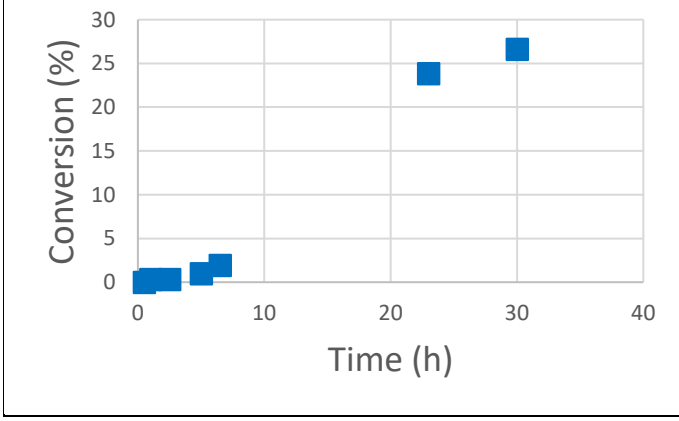


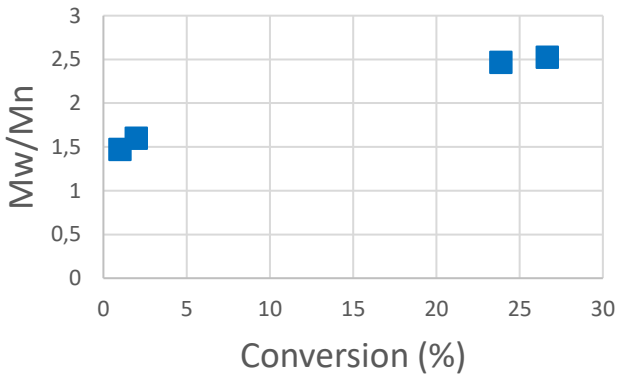


MV04-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		
Le zinc en excès a été retiré par filtration		

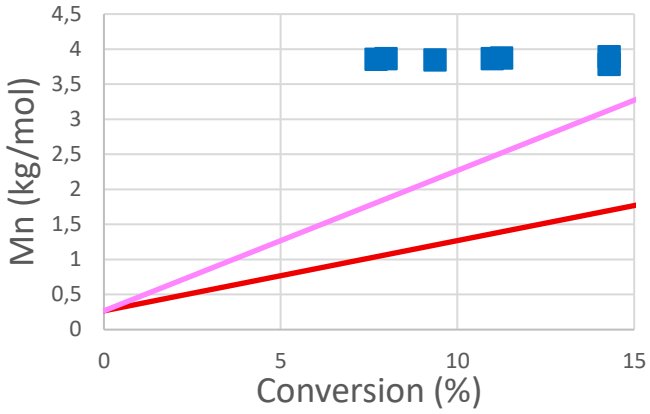


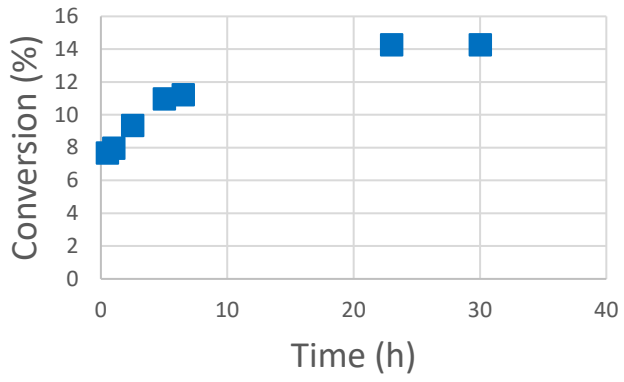


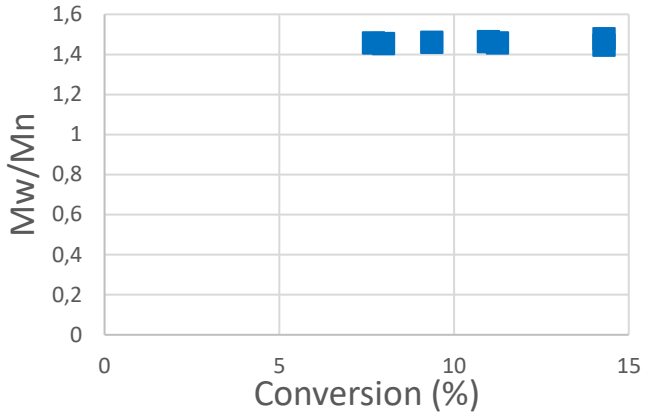


MV04-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,5 : 2 : 1		

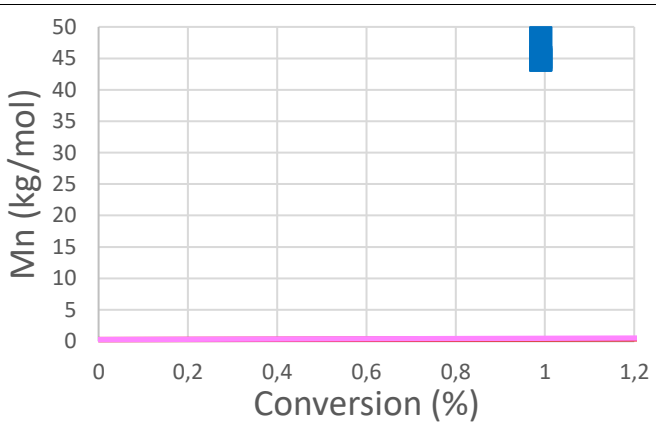


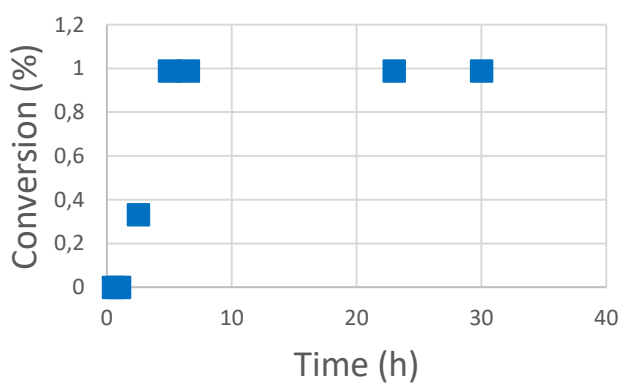


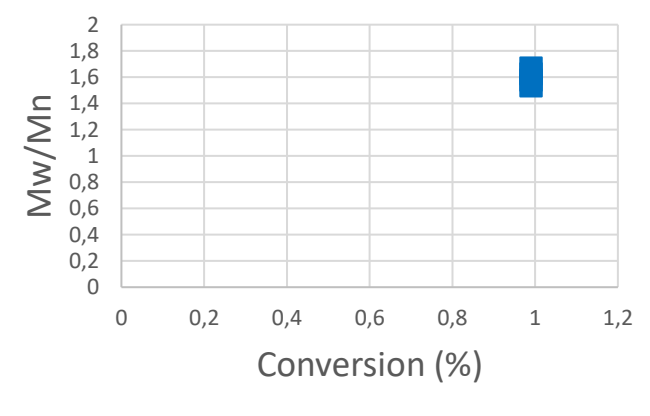


MV04-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 2 : 1		







MV04-5

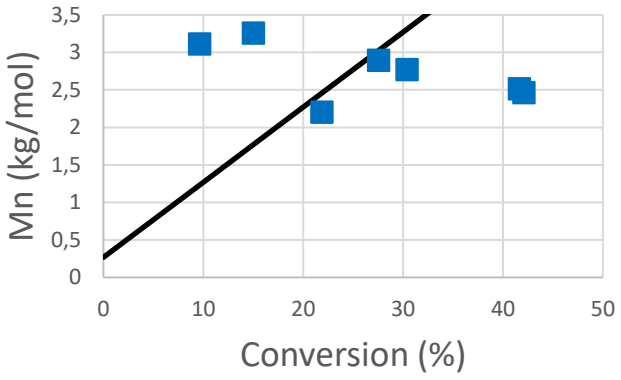
Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	-
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200/2/4/1		
Polymérisation en masse. 1 mL de MMA est utilisé comme solvant pour la réduction du complexe.		

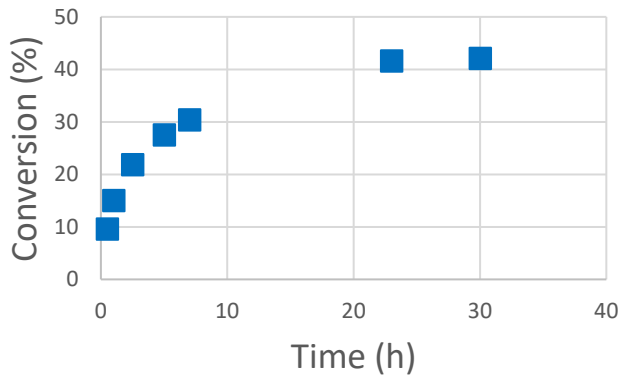
Pas de polymérisation.

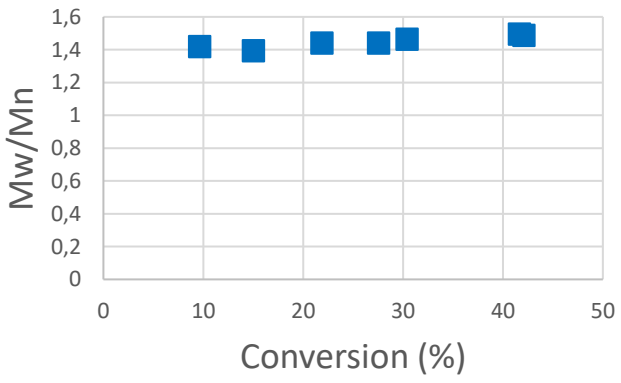
Le complexe de titane n'a pas pu être réduit lors de ce test. Cependant, un test identique a permis la réduction du titane et la polymérisation (*cf* MV05-4). L'absence de réduction peut être due à une erreur de manipulation entraînant la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel.

MV05-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

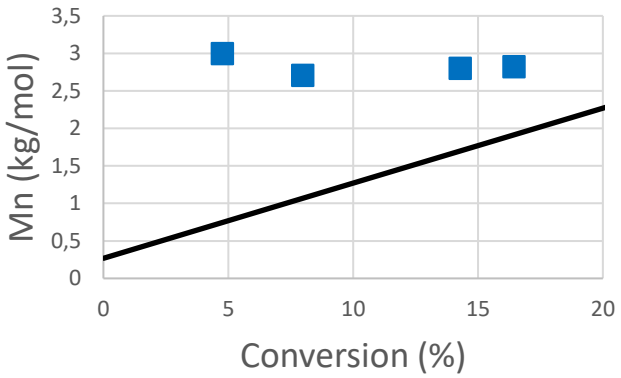


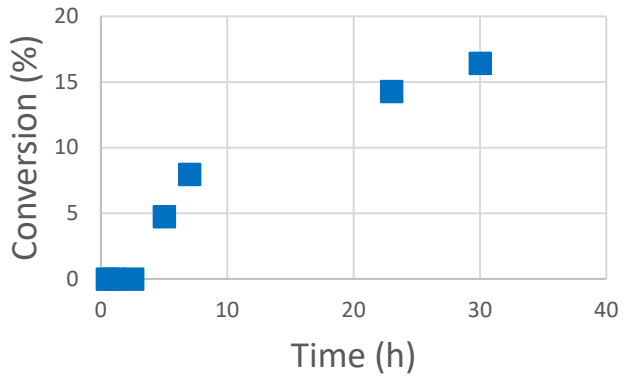


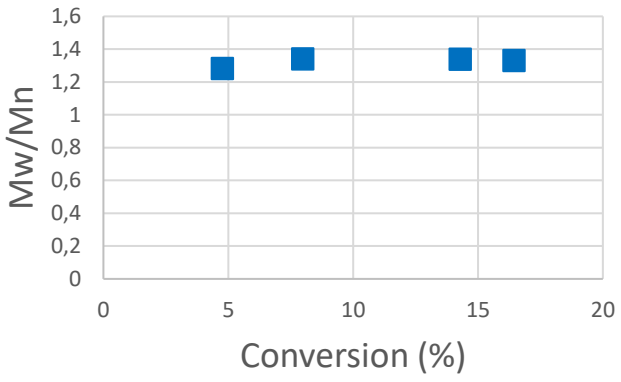


MV05-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

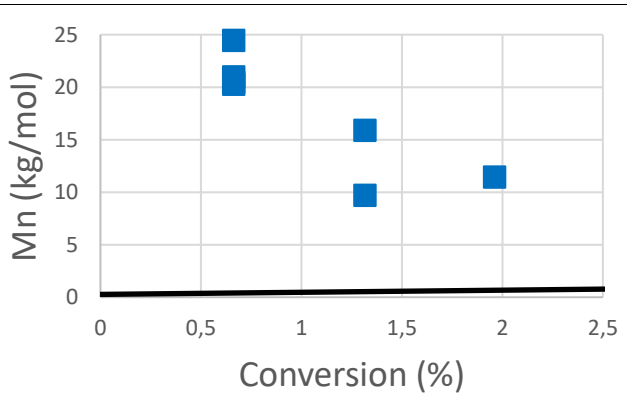


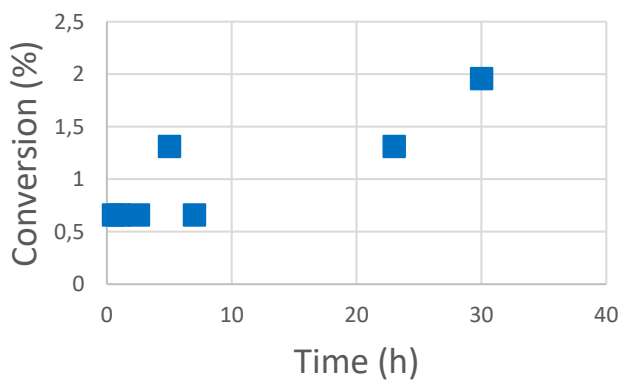


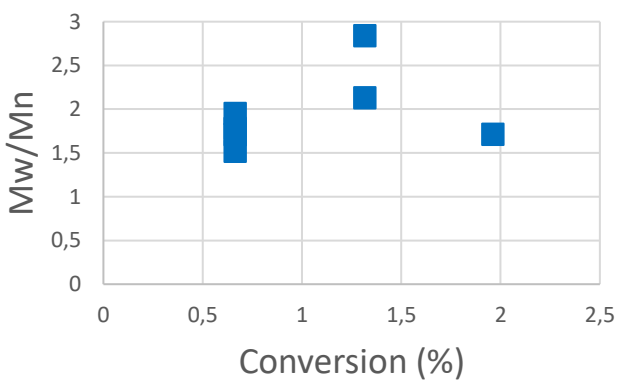


MV05-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	-
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200 : 0,125 : 2 : 1		

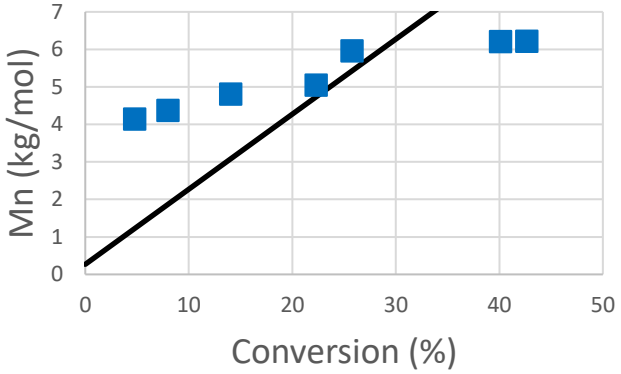


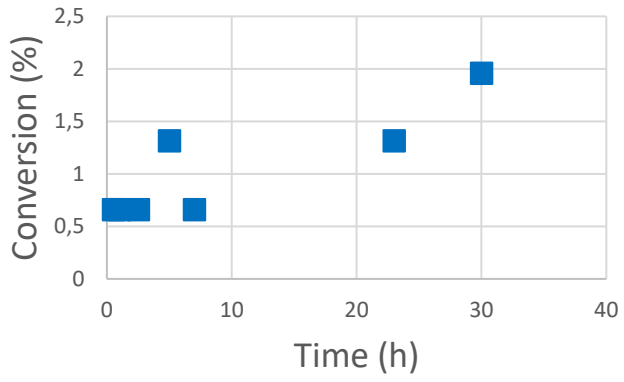


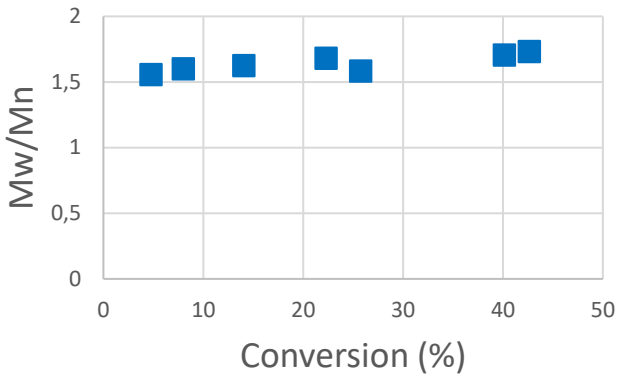


MV05-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	-
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200 : 2 : 4 : 1		

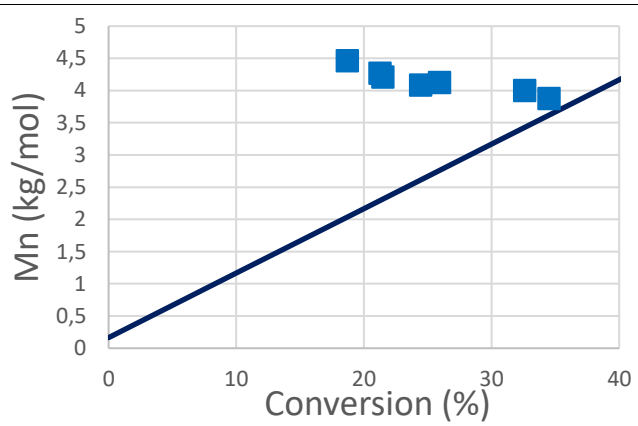


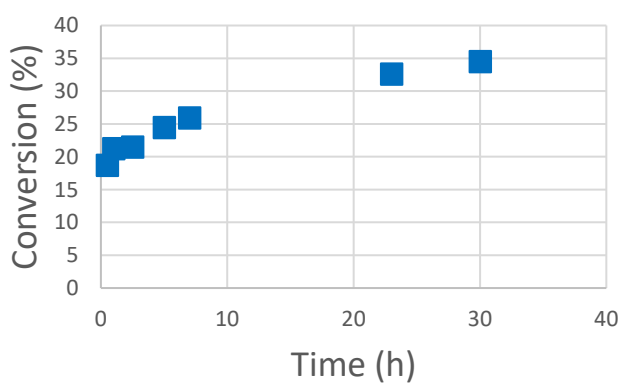


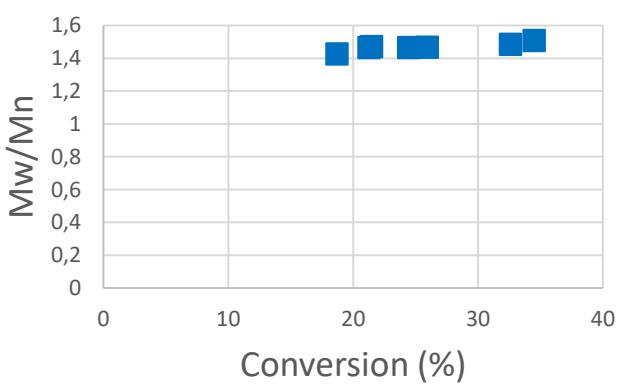


MV06-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		

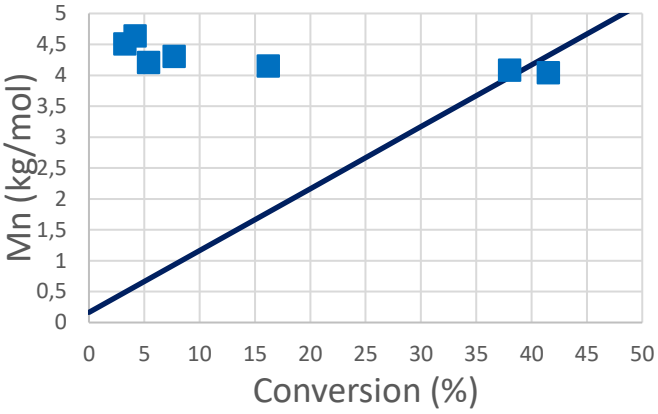


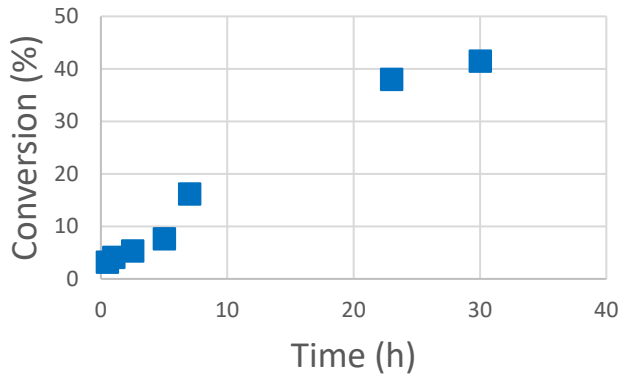


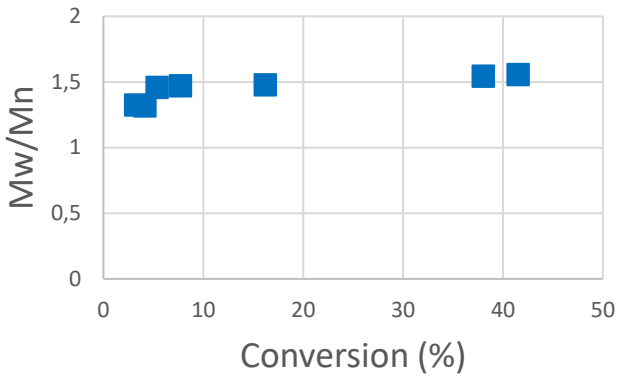


MV06-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 4 : 1		
Le zinc en excès a été retiré par filtration		

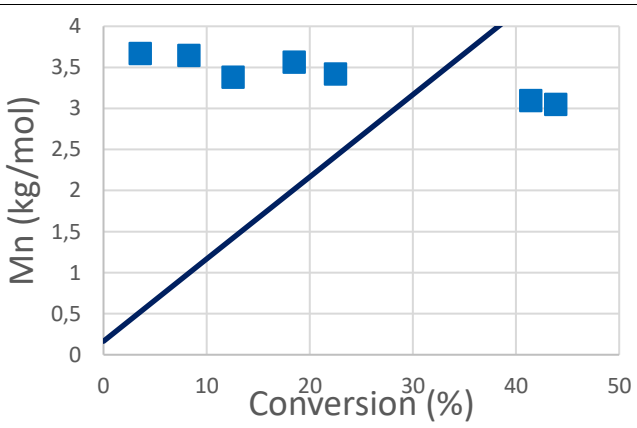


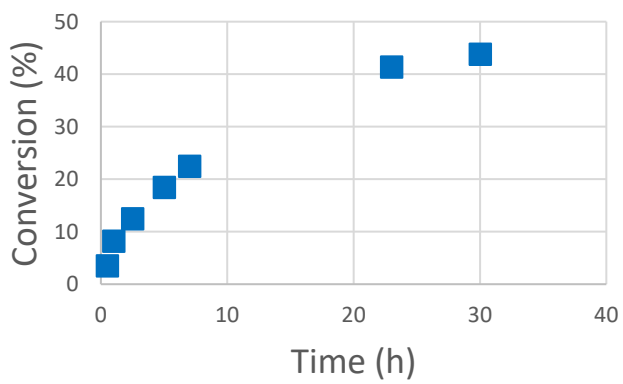


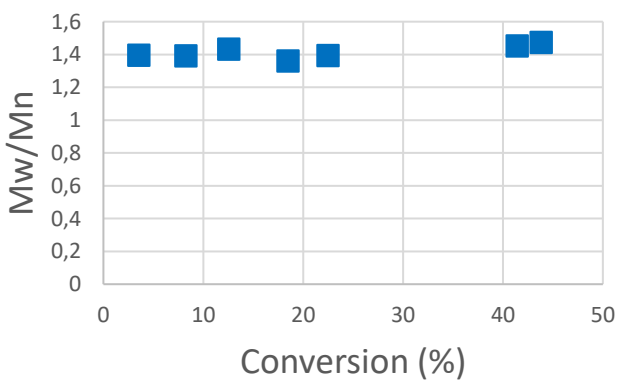


MV06-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

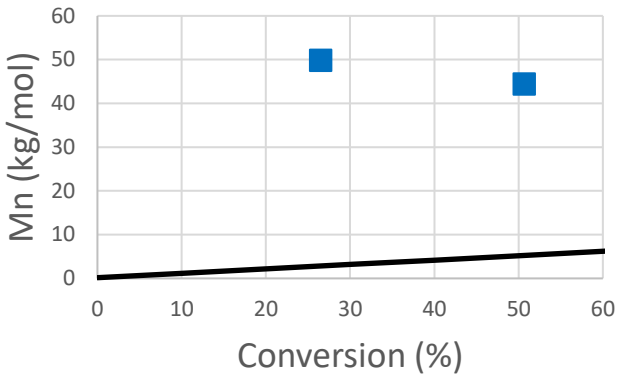


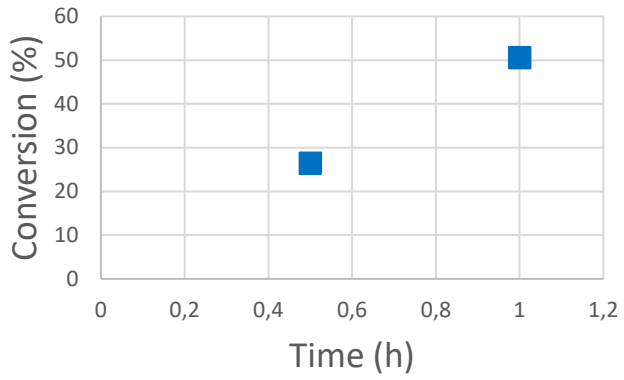


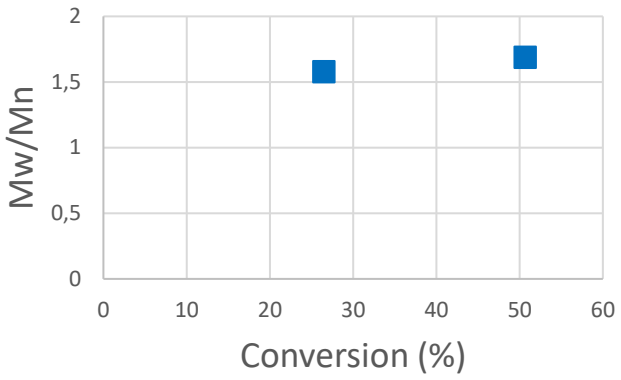


MV06-4

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 2 : 0 : 1		
Expérience contrôle en l'absence de zinc, Ti n'est pas réduit avant la polymérisation		

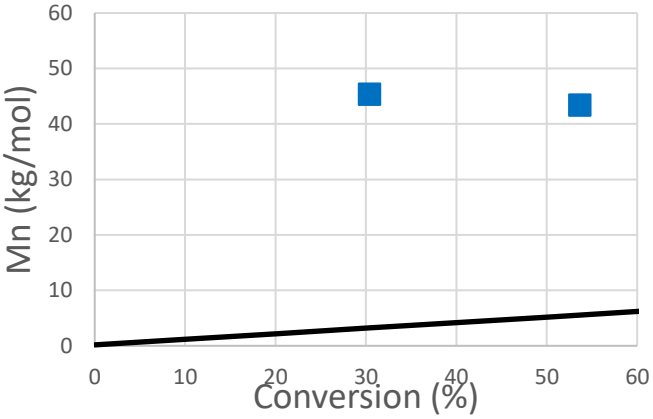


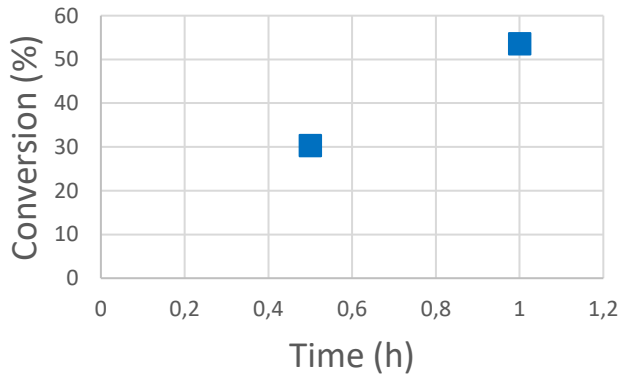


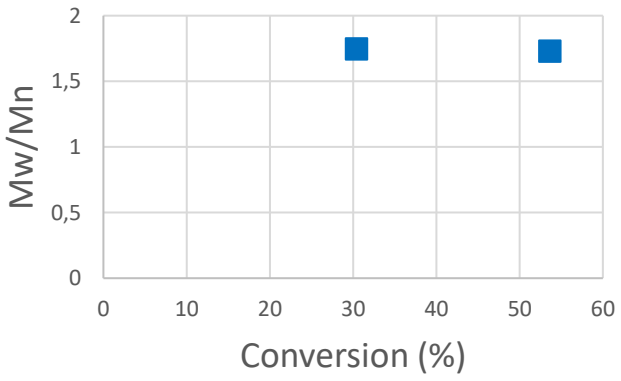


MV06-5

Protocole	Monomère	Solvant
A (contrôle)	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0 : 0 : 1		
Expérience contrôle sans Ti et Zn		

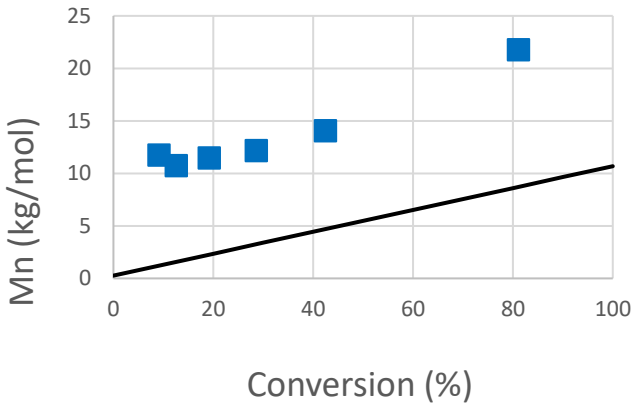


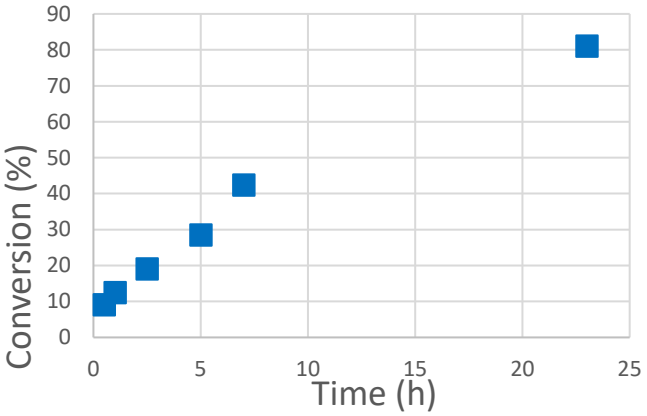


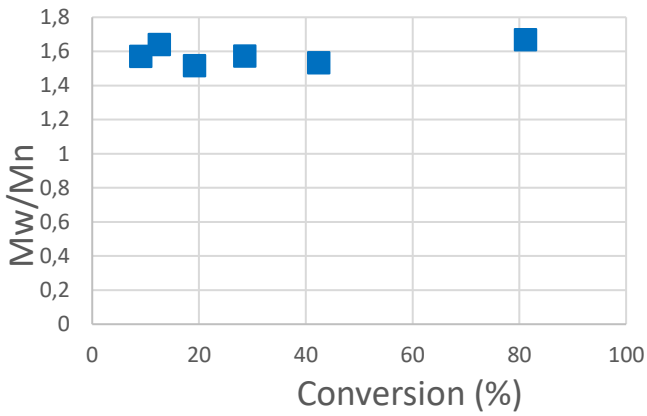


MV07-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		

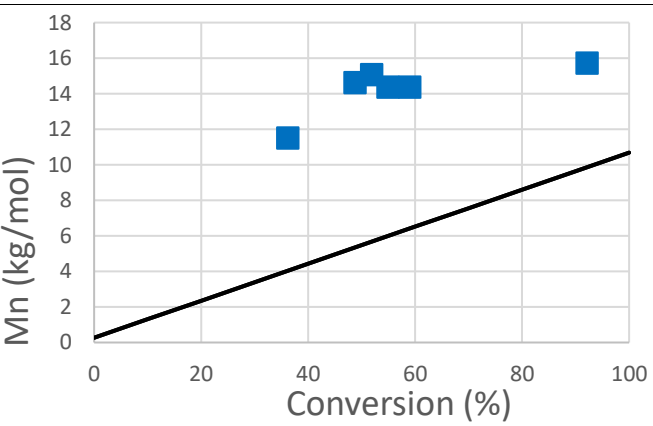


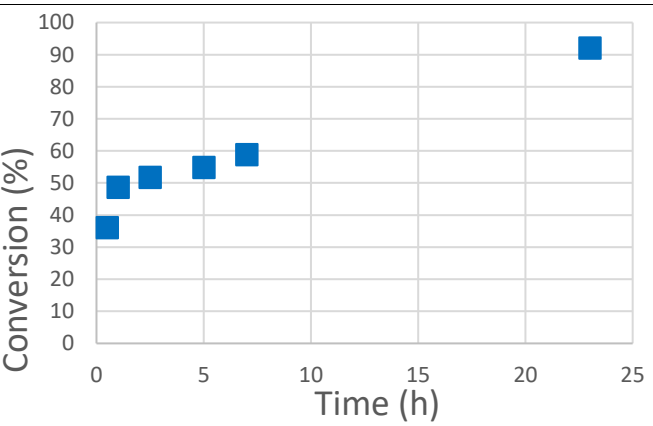


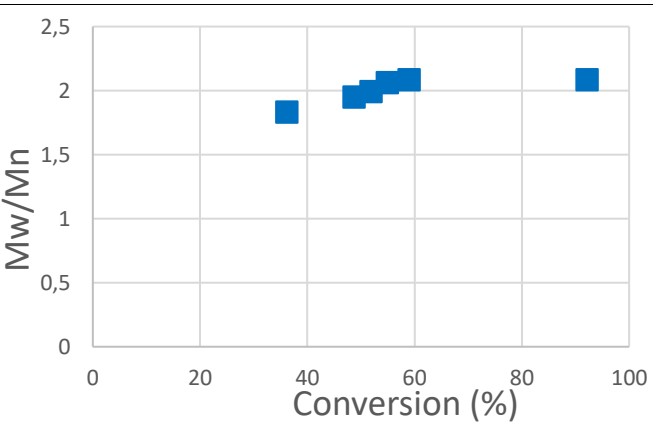


MV07-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
25 : 1 : 2 : 1		

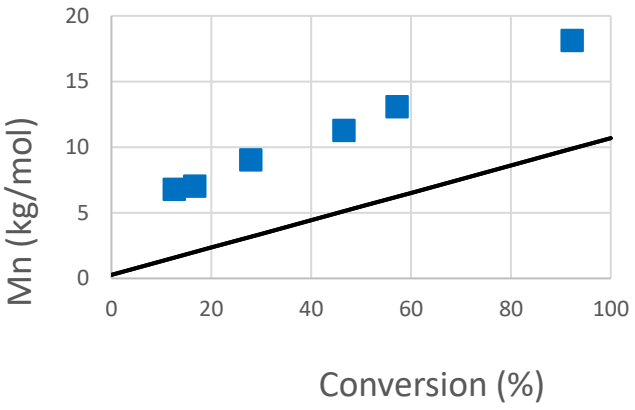


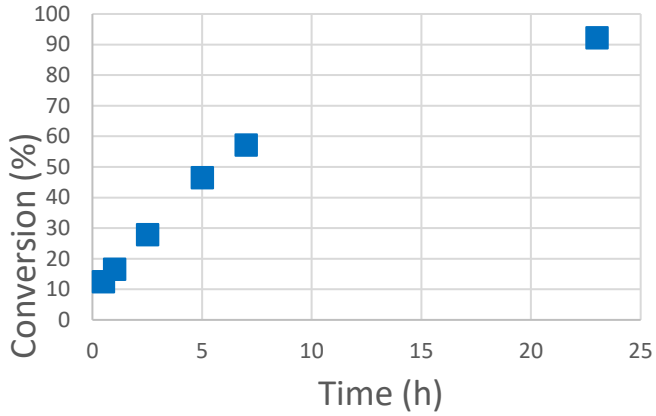


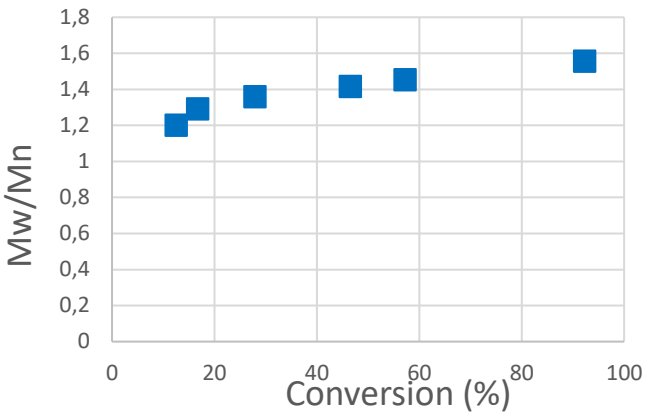


MV07-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 4 : 8 : 1		
Le mélange monomère-amorceur a été injecté avant de chauffer le milieu réactionnel		

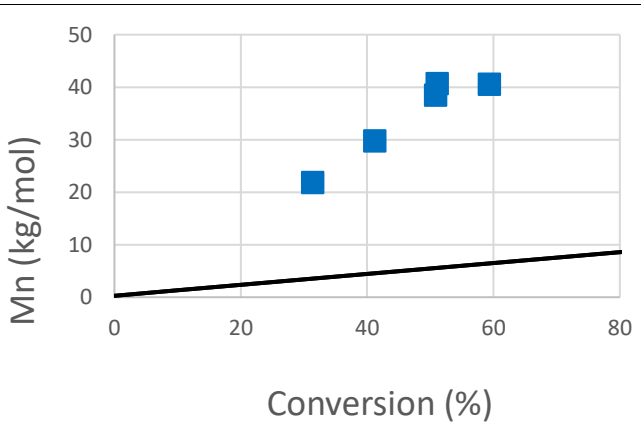


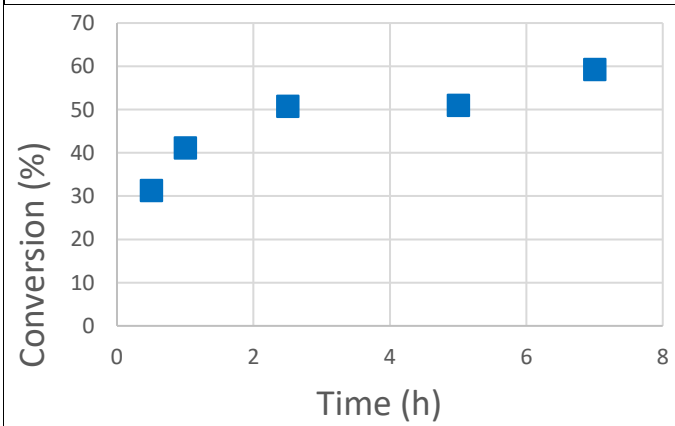


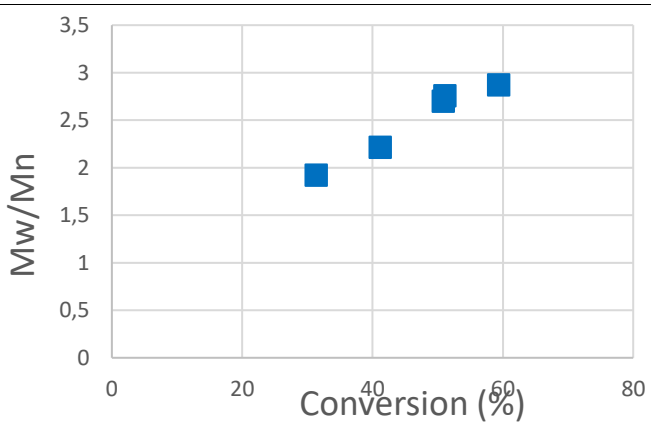


MV07-4

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

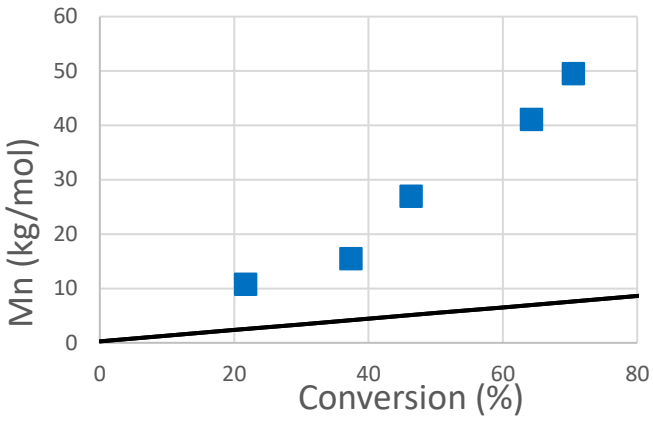


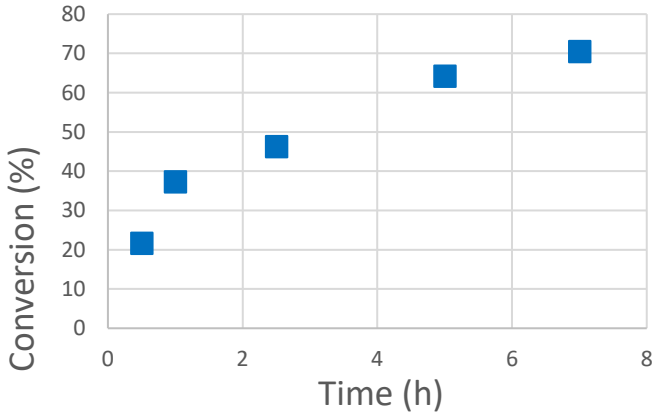


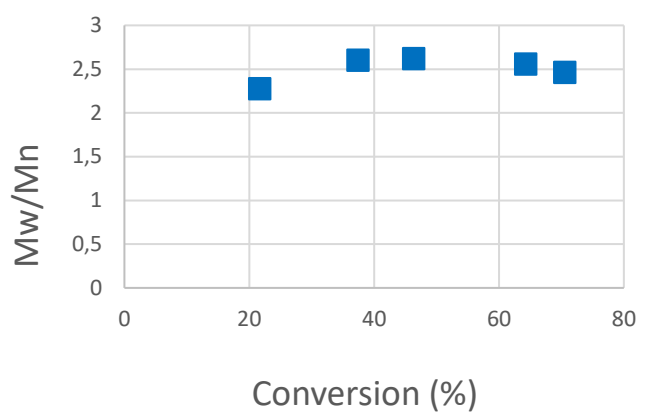


MV07-5

Protocole	Monomère	Solvant
A	Styrène	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 2 : 1		



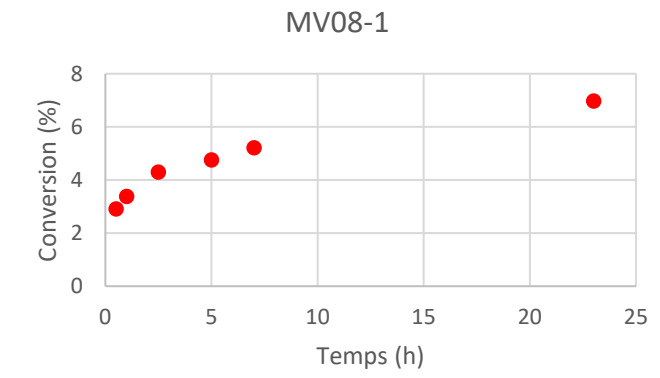




MV08-1

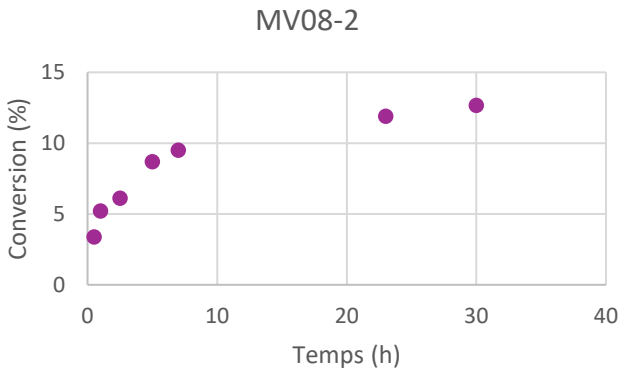
Protocole	Monomère	Solvant
A	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

Oligomères



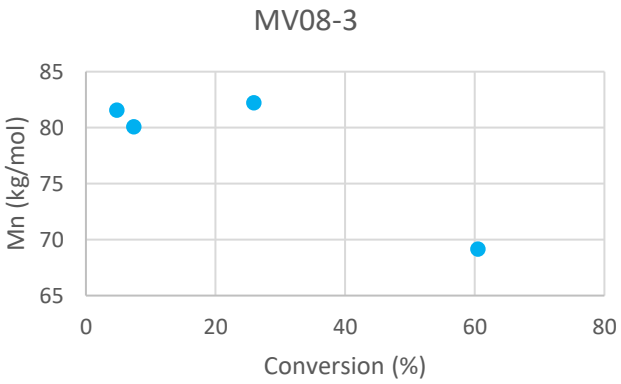
MV08-2

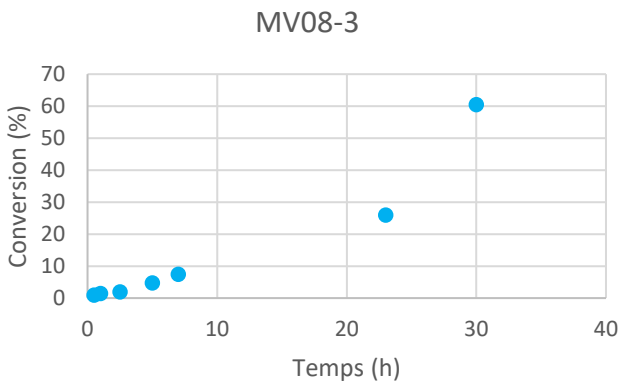
Protocole	Monomère	Solvant	**Oligomères**
A	nBA	Dioxane	
Complexe	Amorceur	Température	
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C	
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]			
100 : 2 : 4 : 1			

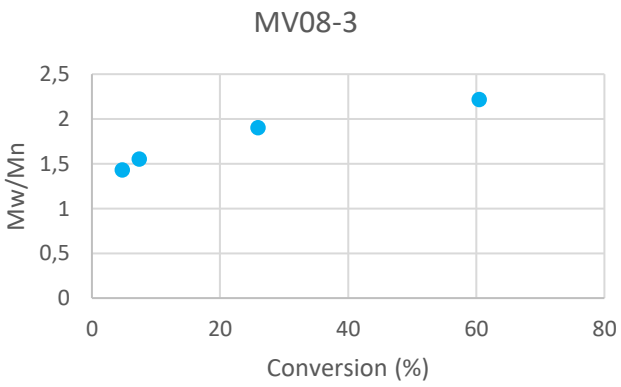


MV08-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 2 : 1		



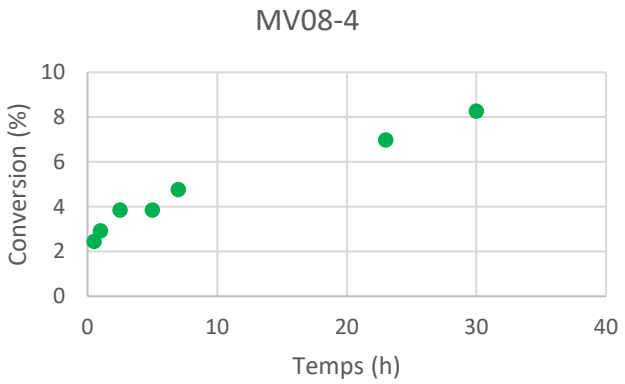




MV08-4

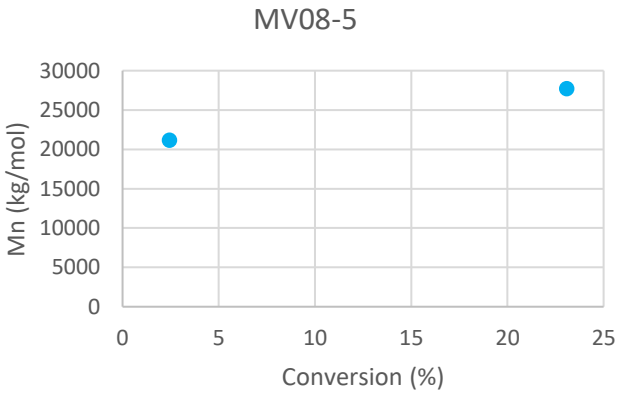
Protocole	Monomère	Solvant
A	nBA	-
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
200 : 2 : 4 : 1		

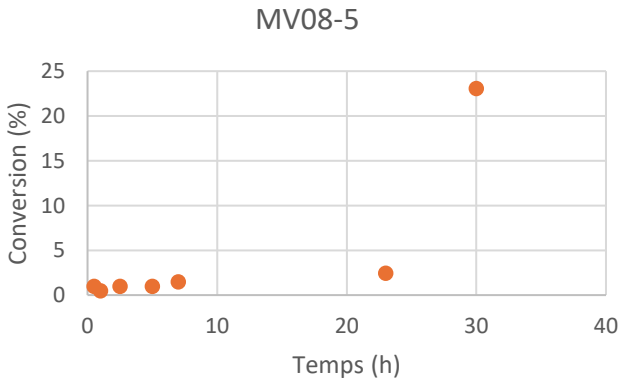
Oligomères

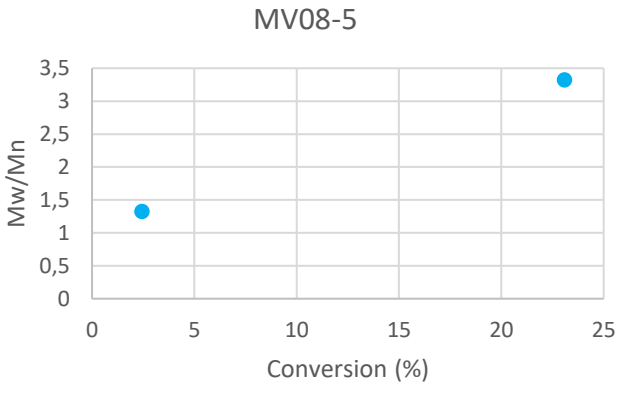


MV08-5

Protocole	Monomère	Solvant
A	nBA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	CH_2I_2	90°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
400 : 1 : 2 : 1		

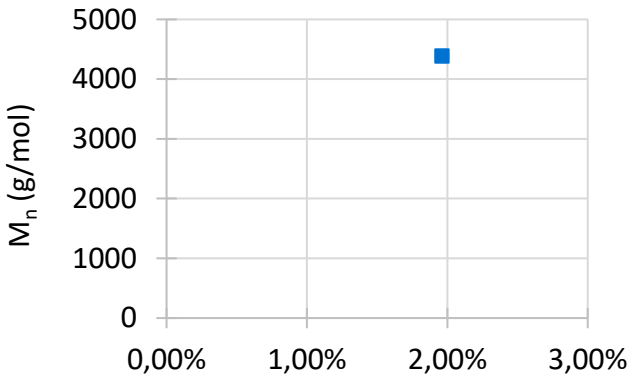


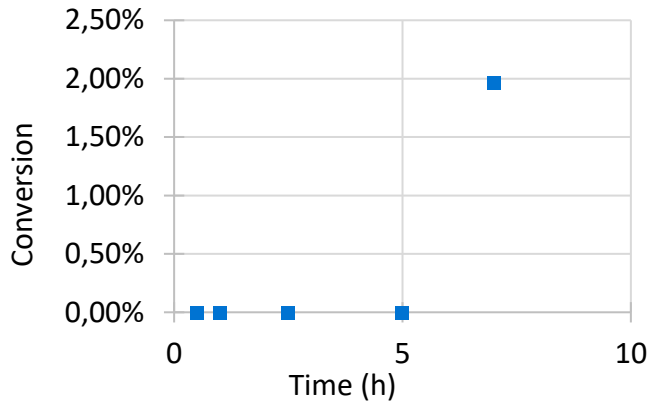


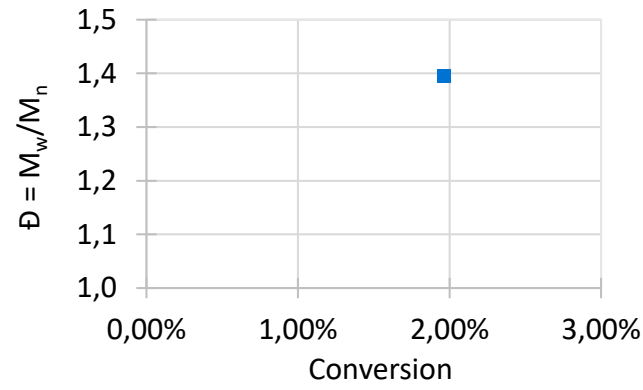


MV15-1

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 1 : 2 : 1		

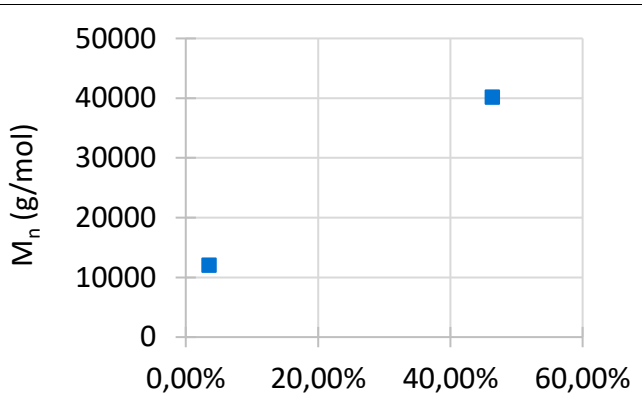


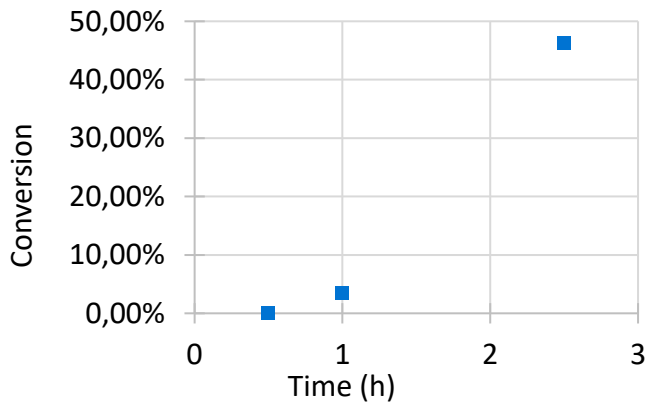


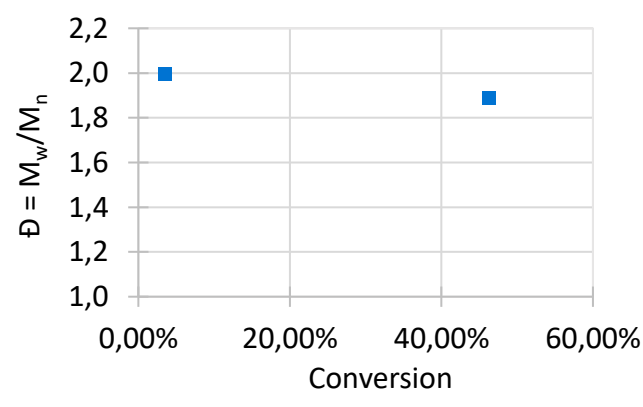


MV15-2

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,25 : 0,5 : 1		

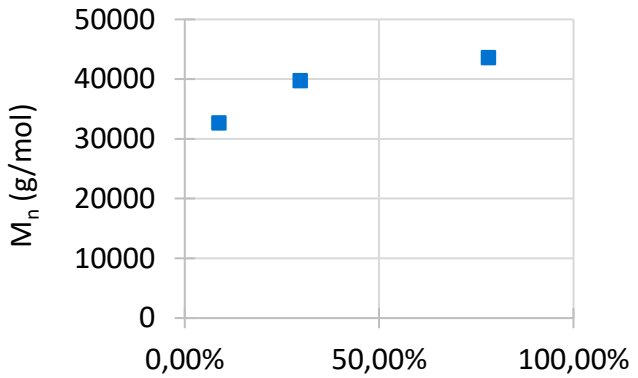


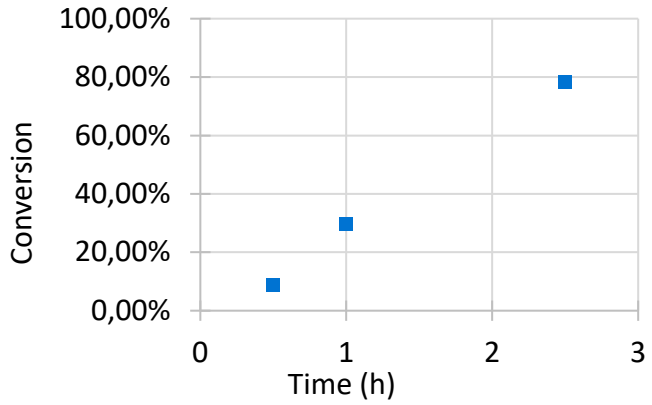


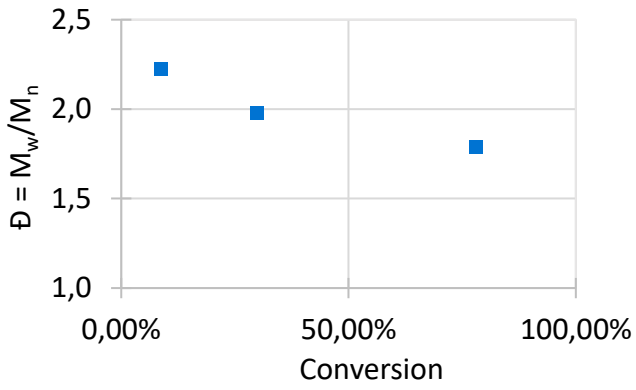


MV15-3

Protocole	Monomère	Solvant
A	MMA	Dioxane
Complexe	Amorceur	Température
Cp_2TiCl_2	AIBN	70°C
[Monomère]/[Ti]/[Zn]/[Amorceur]		
100 : 0,125 : 0,25 : 1		







C. Calculs DFT

Recuit simulé (génération de structures probables) : logiciel AMPAC 11.1,[10] méthode PM6.[11]

Optimisation de structure et calcul des fréquences : méthode M06-2X,[12] set de bases 6-31+G(d,p),[13–23] facteur d'échelle 0,968.[24]

Calcul final de l'énergie de l'état fondamental : méthode M06-2X,[12] ensemble de bases 6-311++G(3df,3pd).[19–21,25–31]

Calcul de l'enthalpie d'une espèce A : H_A = énergie de l'état fondamental (M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) + correction thermo d'enthalpie (M06-2X/6-31+G(d,p))

a. Radicaux

Radical	EE (Hartree)	correction thermo	H (Hartree)
Cl	-460,134042	0,002360	-460,131682
OMe	-115,038016	0,038497	-114,999519
TEMPO	-1696,797149	0,178768	-1696,618381
CH2Br	-2613,402563	0,026349	-2613,376214
CH2Cl	-499,431945	0,026738	-499,405207
Me	-39,823891	0,033017	-39,790874
MeAcry	-307,024806	0,111003	-306,913803
VAc	-307,021071	0,110004	-306,911067
Benzyle	-270,872185	0,118521	-270,753664
Styryle	-310,182868	0,147746	-310,035122
MMA	-346,338181	0,139877	-346,198304

b. Complexes Ti^{III}

Complexe Ti^{III}	EE (Hartree)	correction thermo	H (Hartree)
1a	-1696,797179	0,178783	-1696,618396
1b	-2370,948581	0,195965	-2370,752616
1c	-1964,702395	0,329672	-1964,372723
2	-1734,901391	0,185788	-1734,715603
3a	-1963,520788	0,094647	-1963,426141
3b	-2046,003872	0,363868	-2045,640004
3c	-1848,507141	0,210697	-1848,296444
3d	-1911,768227	0,355299	-1911,412928
4	-2005,963180	0,231773	-2005,731407
5	-3283,972836	0,619593	-3283,353243
6a	-3415,009950	0,366638	-3414,643312
6b	-2819,496377	0,406416	-2819,089961
6c	-4010,494502	0,326340	-4010,168162
6d	-4010,415478	0,325277	-4010,090201
6e	-2969,945053	0,419482	-2969,525571
7	-2785,797717	0,289276	-2785,508441
8	-4107,314085	0,359424	-4106,954661

c. Complexes Ti^{IV}

Complexe	Substituant	EE (Hartree)	correction thermo	H (Hartree)
1a	Cl	-2157,031816	0,182846	-2156,848970
1a	OMe	-1811,929668	0,223842	-1811,705826
1a	MeAcry-O	-2003,863100	0,293407	-2003,569693
1a	MMA-O	-2043,168999	0,321860	-2042,847139
1a	Me	-1736,667328	0,217293	-1736,450035
1a	CH2Cl	-2196,276851	0,210570	-2196,066281
1a	CH2Br	-4310,249254	0,210268	-4310,038986
1a	VAc	-2003,853175	0,293331	-2003,559844
1a	MeAcry-C	-2003,857940	0,294314	-2003,563626
1a	Benzyle	-1967,699220	0,301752	-1967,397468
1a	Styryle	-2007,000371	0,331079	-2006,669292
1a	MMA-C	-2043,153864	0,323538	-2042,830326
1b	Styryle	-2681,148771	0,348286	-2680,800485
1c	Styryle	-2274,909455	0,481741	-2274,427714
2	Cl	-2195,143733	0,189662	-2194,954071
2	OMe	-1850,039345	0,230698	-1849,808647
2	MeAcry-O	-2041,969783	0,299953	-2041,669830
2	Me	-1774,775307	0,223893	-1774,551414
2	VAc	-2041,960650	0,299972	-2041,660678
2	MeAcry-C	-2041,967533	0,300896	-2041,666637
2	Benzyle	-2005,808467	0,308576	-2005,499891
2	Styryle	-2045,109161	0,337838	-2044,771323
3a	Cl	-2423,771328	0,098225	-2423,673103
3a	OMe	-2078,678249	0,139781	-2078,538468
3a	MeAcry-O	-2270,606974	0,208897	-2270,398077
3a	Me	-2003,407016	0,132194	-2003,274822
3a	VAc	-2270,600484	0,208620	-2270,391864
3a	MeAcry-C	-2270,595494	0,209214	-2270,386280
3a	Benzyle	-2234,441054	0,216760	-2234,224294
3a	Styryle	-2273,745220	0,246126	-2273,499094
3b	Cl	-2506,265756	0,367719	-2505,898037
3b	OMe	-2161,166648	0,409019	-2160,757629
3b	MeAcry-O	-2353,096074	0,478313	-2352,617761
3b	MMA-O	-2392,405819	0,506945	-2391,898874
3b	Me	-2085,896195	0,401506	-2085,494689
3b	VAc	-2353,084060	0,477856	-2352,606204
3b	MeAcry-C	-2353,085121	0,478446	-2352,606675
3b	Benzyle	-2316,930687	0,486042	-2316,444645
3b	Styryle	-2356,235498	0,515391	-2355,720107
3b	MMA-C	-2392,389847	0,507566	-2391,882281
3c	Styryle	-2158,717956	0,362311	-2158,355645
3d	Styryle	-2221,999650	0,506760	-2221,492890
4	Cl	-2466,230988	0,235557	-2465,995431
4	OMe	-2121,131454	0,276857	-2120,854597
4	MeAcry-O	-2313,061006	0,346135	-2312,714871
4	Me	-2045,856793	0,269350	-2045,587443
4	VAc	-2313,047602	0,345605	-2312,701997
4	MeAcry-C	-2313,044322	0,346659	-2312,697663
4	Benzyle	-2276,891577	0,353751	-2276,537826

Complexe	Substituant	EE (Hartree)	correction thermo	H (Hartree)
4	Styryle	-2316,190086	0,383215	-2315,806871
5	Cl	-3744,204979	0,623170	-3743,581809
5	VAc	-3591,035797	0,733004	-3590,302793
5	MeAcry-C	-3591,033174	0,733943	-3590,299231
5	Benzyle	-3554,870630	0,741446	-3554,129184
5	Styryle	-3594,175755	0,771048	-3593,404707
5	MMA-C	-3630,331165	0,762794	-3629,568371
6a	Cl	-3875,239565	0,369785	-3874,869780
6a	OMe	-3530,153842	0,411608	-3529,742234
6a	MeAcry-O	-3722,081048	0,480485	-3721,600563
6a	MMA-O	-3761,391988	0,509238	-3760,882750
6a	Me	-3454,870650	0,403541	-3454,467109
6a	VAc	-3722,066667	0,479843	-3721,586824
6a	MeAcry-C	-3722,060894	0,480745	-3721,580149
6a	Benzyle	-3685,912223	0,488306	-3685,423917
6a	Styryle	-3725,215560	0,517793	-3724,697767
6a	MMA-C	-3761,363743	0,509387	-3760,854356
6b	Styryle	-3129,701496	0,557330	-3129,144166
6c	Styryle	-4320,711992	0,477534	-4320,234458
6d	Styryle	-4320,633325	0,476512	-4320,156813
6e	Styryle	-3280,149671	0,570283	-3279,579388
7	Cl	-3246,026946	0,292723	-3245,734223
7	OMe	-2900,934319	0,334088	-2900,600231
7	MeAcry-O	-3092,864502	0,403185	-3092,461317
7	MMA-O	-3132,175676	0,431777	-3131,743899
7	Me	-2825,652545	0,326407	-2825,326138
7	VAc	-3092,855479	0,402598	-3092,452881
7	MeAcry-C	-3092,849878	0,403142	-3092,446736
7	Benzyle	-3056,692627	0,410893	-3056,281734
7	Styryle	-3095,999098	0,440134	-3095,558964
7	MMA-C	-3132,154170	0,432234	-3131,721936
8	Cl	-4567,564207	0,363625	-4567,200582
8	OMe	-4222,472798	0,405004	-4222,067794
8	MeAcry-O	-4414,400764	0,474132	-4413,926632
8	Me	-4147,192754	0,397112	-4146,795642
8	VAc	-4414,384304	0,473687	-4413,910617
8	MeAcry-C	-4414,382035	0,474658	-4413,907377
8	Benzyle	-4378,226956	0,482516	-4377,744440
8	Styryle	-4417,528578	0,510979	-4417,017599

Références

[1] J. Saßmannshausen, A. K. Powell, C. E. Anson, S. Wocadlo, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 84–94.

[2] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. a. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

[3] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.

[4] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.

[5] A. D. Asandei, Y. Chen, G. Saha, I. W. Moran, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11831–11838.

[6] A. D. Asandei, Y. Chen, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7549–7554.

[7] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.

[8] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953–1957.

[9] J. A. Waters, G. A. Mortimer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 417–424.

[10] *AMPAC 10.1*, Semichem, Inc., Shawnee, KS, USA, **2009**.

[11] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173–1213.

[12] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

[13] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.

[14] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

[15] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

[16] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.

[17] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–168.

[18] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

[19] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

[20] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.

[21] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.

[22] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.

[23] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.

[24] I. M. Alecu, J. Zheng, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872–2887.

[25] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.

[26] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.

[27] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.

[28] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.

[29] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511–516.

[30] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.

[31] K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.