

Le « chemin de fer » de la catalyse de polymérisation coordinative

Résumé Les cinquante dernières années ont vu le développement d'un nombre considérable de complexes moléculaires pour la catalyse de polymérisation, comprenant un éventail de ligands de plus en plus sophistiqués. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1990 que des catalyseurs homogènes efficaces à base de fer ont émergé dans la littérature. Cet article fait le point sur ce domaine, à travers la description de quelques exemples représentatifs de ces systèmes pour la catalyse de polymérisation des oléfines et des diènes conjugués.

Mots-clés Complexe de fer, catalyse de polymérisation, éthylène, oléfines, diènes conjugués.

Abstract The "iron railroad" of coordinative polymerization catalysis

Over the last fifty years, a considerable number of molecular complexes has been developed for polymerization catalysis, involving a range of more and more sophisticated ligands. But it is only at the end of the 1990s that efficient iron-based homogeneous catalysts have emerged in the literature. This article reviews this domain through the description of some representative examples for the polymerization catalysis of olefins and conjugated dienes.

Keywords Iron complex, polymerization catalysis, ethylene, olefins, conjugated dienes.

La catalyse de polymérisation par coordination-insertion

Les polyoléfines (polymères hydrocarbonés tels que polyéthylène, polypropylène, polystyrène...) représentent à elles seules plus de la moitié de la production de polymères synthétiques [1]. Leur popularité est essentiellement due à leurs propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques, variées et uniques, auxquelles s'ajoute leur faible coût de production et de mise en forme. Ces propriétés remarquables résultent en général des interactions entre les chaînes macromoléculaires et de leur agencement dans l'espace. Bien qu'il existe différents processus de polymérisation, seule la catalyse de polymérisation par coordination-insertion est capable de contrôler la microstructure de la chaîne en croissance, c'est-à-dire l'agencement successif des configurations de chaque unité répétitive [2].

La catalyse de polymérisation par coordination-insertion a été découverte au milieu du XX^e siècle par Karl Ziegler et Giulio Natta (prix Nobel de chimie 1963), originellement sur les monomères éthylène et propylène. Comme indiqué dans la figure 1, elle fait intervenir un complexe métallique, le précatalyseur, en général associé à un cocatalyseur. Dans la majorité des cas, le cocatalyseur est un composé à base d'alkylaluminium (AlR_3 , R = alkyle) en présence d'un dérivé boré, ou du méthylaluminoxane (MAO), qui transfère un groupe alkyle R

sur le métal M du précatalyseur afin de générer l'espèce active (étape d'activation). Par la suite, la croissance de la chaîne polymère s'effectue progressivement par coordination du monomère au centre métallique M, puis par migration/insertion dans la liaison métal-carbone (étapes d'amorçage et propagation). Enfin, lorsque le processus de polymérisation est dit « non vivant », des terminaisons de chaîne se produisent, entre autres, par des réactions de transfert β -H vers le métal M, ou de transfert à l'aluminium du cocatalyseur (étape de terminaison).

Les catalyseurs majoritairement utilisés pour des applications industrielles sont des catalyseurs hétérogènes. Ils présentent des activités élevées, mais conduisent généralement à une large répartition de la longueur des chaînes (« dispersité » \mathcal{D} élevée). Ceci est principalement dû à la formation de plusieurs sites actifs lors de l'activation par un grand excès de cocatalyseur. À l'opposé, les catalyseurs homogènes, qui sont à site unique, permettent de contrôler plus précisément la sélectivité du processus et ainsi de produire des polymères avec une microstructure bien définie et une dispersité étroite. Le contrôle du processus réside en effet dans le mode d'insertion de l'unité monomère, qui est dicté par l'environnement de la sphère de coordination du métal. Les catalyseurs homogènes originels pour la polymérisation des oléfines sont à base de complexes métallocènes du groupe IV, souvent associés à un grand excès de MAO [2]. Les cinquante

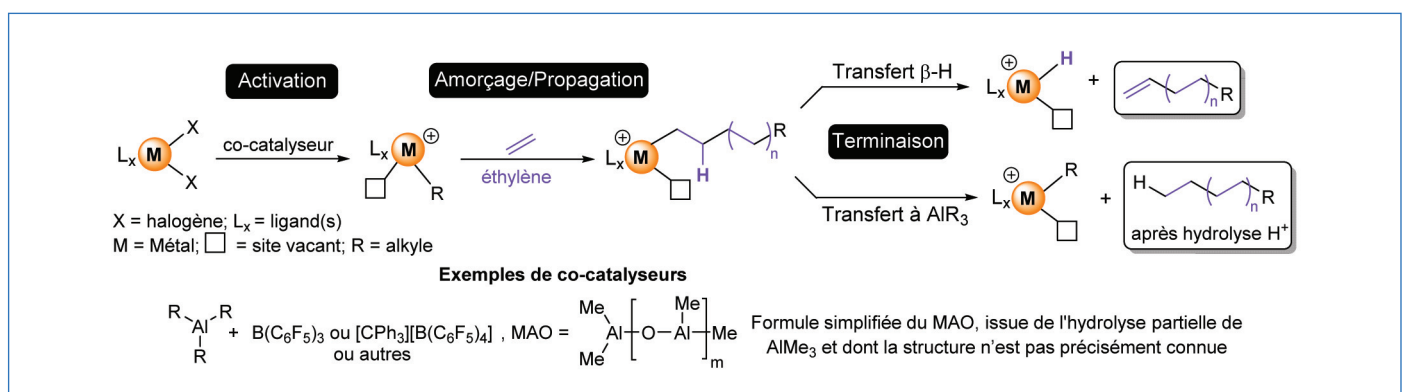


Figure 1 - Étapes élémentaires de la catalyse de la polymérisation coordinative et exemples de terminaisons de chaîne.

dernières années ont vu le développement d'un nombre considérable de complexes moléculaires de métaux (principalement éléments de transition et éléments f) impliquant un éventail de ligands de plus en plus sophistiqués. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1990 que des catalyseurs homogènes efficaces à base de fer ont émergé dans la littérature pour des applications en polymérisation.

Cet article fait le point sur ce domaine à travers la description de quelques exemples représentatifs de ces systèmes depuis la fin des années 1990. La première partie est consacrée à la catalyse de polymérisation des oléfines, avec un accent particulier sur l'éthylène. Dans une seconde partie sont présentés les résultats les plus notables selon nous pour la polymérisation des diènes conjugués. Les activités des catalyseurs sont exprimées en grammes de polymère produit par mole de catalyseur par heure de réaction, le cas échéant complétées par unité de pression. Ces activités sont classées suivant l'ordre suivant : très élevée ($\geq 10^7$ g.mol⁻¹.h⁻¹), élevée (10^7 - 10^6 g.mol⁻¹.h⁻¹), bonne (10^6 - 10^5 g.mol⁻¹.h⁻¹), modérée (10^5 - 10^4 g.mol⁻¹.h⁻¹) et faible ($\leq 10^4$ g.mol⁻¹.h⁻¹). Elles peuvent être comparées, même s'il faut garder à l'esprit que les conditions expérimentales doivent être prises en considération pour une comparaison objective.


Une volonté de fer : des ligands étonnamment adaptés

Les investigations menées simultanément en 1998 par les groupes de V.C. Gibson, M. Brookhart et A. Bennett ont tout d'abord mis en évidence une efficacité et une sélectivité exceptionnelle de complexes à base de FeCl₂ (ou FeBr₂) pour la polymérisation ou l'oligomérisation de l'éthylène après activation avec un excès de MAO [3] (tableau I). Les activités

catalytiques étaient supérieures aux catalyseurs hétérogènes conventionnels Ziegler-Natta (10^3 - 10^5 g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹), voire comparables aux catalyseurs homogènes du groupe IV de type métallocène/MAO (10^6 - 10^8 g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹) [4].

La caractéristique essentielle de ces complexes de fer est la présence d'un ligand neutre tridenté N[^]N[^]N[^], la bis(imino)pyridine (BIP), facilement accessible en synthèse et dont les propriétés électroniques et stériques sont aisément modifiables. Les propriétés du complexe (BIP)FeCl₂ induites par la nature/structure du ligand vont non seulement influencer l'activité du catalyseur, mais aussi aboutir à la formation de matériaux polymériques d'intérêt, tels que particulièrement les α -oléfines (les cires linéaires) et les polyéthylènes à poids moléculaire élevé. Les premiers travaux se sont focalisés sur la variation de structure des groupements *N*-aryle du ligand BIP, avec notamment l'influence stérique de substituants en position *ortho*. Ainsi, la présence de groupements isopropyle ou méthyle (tableau I, complexes **1** et **2**, respectivement) limite l'apparition de terminaisons de chaîne par transfert β -H et conduit à un polyéthylène strictement linéaire de haut poids moléculaire ($M_w > 10^5$ g.mol⁻¹) avec des activités élevées [3]. Une activité très élevée du catalyseur ($> 2 \times 10^7$ g.mol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹) peut être obtenue en introduisant un groupement méthyle supplémentaire en position *para* (complexe **3**). En revanche, la présence d'un seul substituant Me en *ortho* (complexe **4**) donne exclusivement des α -oléfines linéaires ($< C_{30}$), et un groupement ^tBu plus encombrant (complexe **5**) produit un mélange oligomère/polymère avec une dispersité large ($\mathcal{D} > 100$). Dans ces deux cas, les terminaisons de chaîne par transfert β -H sont favorisées à cause du faible encombrement stérique du métal des catalyseurs. Par ailleurs, le passage du dérivé cétimine (Me-C=N-) au dérivé aldimine (H-C=N-) entraîne une réduction du poids moléculaire du polymère d'un facteur compris entre 2 et 6, ainsi

Tableau I - Complexes de fer bis(imino)pyridine pour la polymérisation de l'éthylène.

Complexe	R ¹ /R ^{1'}	R ² /R ^{2'}	R ³ /R ^{3'}	T [°C]	Activité (x 10 ⁶) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	M _w [g.mol ⁻¹]	\mathcal{D}
1	Me	Me	H	50	9,3	242 000	25,3
2	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	H	50	5,4	611 000	9,5
3	Me	Me	Me	50	20,6	148 000	10,7
4	Me	H	H	50	1,3	700	2,1
5	^t Bu	H	H	50	3,75	Oligomère/Polymère 840/10 000	105,1
6	Cl	Cl	H	0	12,8	13 300	5,2
7	Br	Br	H	0	8,6	101 000	54,3
8	F	H	F	60	110	Oligomère < 1 000	-
9	CH(Ph) ₂ /Me	CH(Ph) ₂ /Me	Me/H	80	22,4	25 000	5,1
10	Me	Me		100	14,6	10 900	2,0

qu'une diminution de l'activité du catalyseur d'environ un ordre de grandeur pour un même groupement *N*-aryle [3].

En parallèle de ces effets stériques, l'influence des propriétés électroniques des groupements *N*-aryle a fait l'objet de plusieurs études. Par exemple, les dérivés portant des substituants chlorure ou bromure sur les positions *ortho* 2 et 6 (tableau I, complexes **6** et **7**) ont donné des activités élevées et conduisent à la formation d'un polyéthylène linéaire avec $M_w = 10^5$ - 10^6 g.mol⁻¹, contrairement au dérivé 2,6-fluoré qui mène à la production d'oligomères. Mais des activités très élevées sont quant à elles obtenues lorsque les deux substituants fluorés sont en position *ortho* et *para* (complexe **8**), mettant en avant l'influence de la densité électronique induite par le ligand sur le fer vis-à-vis de l'efficacité de la polymérisation [5].

Au cours de ces quinze dernières années, un nombre considérable de modifications du squelette BIP ont ainsi été entreprises [6]. Il faut souligner tout de même que les tentatives de modification du cycle pyridine central du ligand BIP par d'autres hétérocycles nuisent généralement à l'activité du catalyseur résultant.

Il faut battre le fer quand il est chaud

Malheureusement, les systèmes (BIP)FeCl₂/MAO se dégradent lorsque les polymérisations sont conduites à des températures supérieures à 60 °C. Ceci est un inconvénient majeur d'un point de vue industriel puisque les procédés de catalyse de polymérisation sont exothermiques et que le coût pour refroidir la réaction est élevé. Dans ce contexte, des efforts considérables ont été déployés, mutuellement par les groupes de W.-H. Sun et G.A. Solan, pour trouver des moyens de remédier à cette limitation des performances [7]. En particulier, l'introduction de substituants *N*-aryle stériquement très encombrants (tableau I, complexes **9-10**), tels qu'un groupement benzhydryle, a fait l'objet de nombreux travaux et a conduit à des résultats très encourageants. Le système catalytique **9**/MMAO (MMAO = MAO modifié, mélange de AlMe₃ et Al^{*n*}Oct₃ partiellement hydrolysé) présente une activité très élevée pour des polymérisations de l'éthylène conduites à 80 °C, produisant du polyéthylène strictement

linéaire de M_w modérée, avec une dispersité relativement élevée et sans aucune trace d'oligomère [8]. Un autre exemple très récent concerne l'introduction d'un groupement dibenzocycloheptyle en position *para*. Le complexe **10** présente une activité très élevée à 100 °C en présence de MAO et produit des polyéthylènes linéaires [9]. La stabilité thermique de ces catalyseurs a été attribuée à l'encombrement stérique imposé par les substituants *N*-aryle qui retarde les terminaisons de chaîne.

De même, une série de complexes de FeCl₂ supportés par des ligands 2,8-bis(1-aryliminoéthyl)quinoléine présentent des propriétés remarquables après activation par le MAO pour la polymérisation de l'éthylène : aucune activité n'a été observée à basse température, alors qu'une activité élevée est atteinte à des températures supérieures à 80 °C (tableau II, complexe **11**). Les polyéthylènes obtenus ont un poids moléculaire élevé avec une dispersité plutôt étroite [10]. Une autre approche développée pour améliorer la stabilité thermique des catalyseurs à base de fer a été de fusionner sur le squelette du ligand BIP un groupe cyclo-alkyle, sur un ou deux côtés de la pyridine. Par exemple, le complexe α,α' -(arylimino)-2,3:5,6-bis(pentaméthylène)pyridine de fer (tableau II, complexe **12**) a montré des activités élevées à 80 °C après activation avec le MAO. La présence de ces cycles fusionnés empêche la libre rotation des groupes *N*-aryle, ce qui accroît la stabilité thermique du catalyseur. Ce système produit principalement des polyéthylènes hautement linéaires de dispersité large, avec des groupes terminaux vinyles (CH=CH₂) provenant exclusivement d'une terminaison de chaîne par transfert β -H [11]. De tels polymères insaturés sont notamment demandés pour la production de copolymères ramifiés à longue chaîne, de polymères fonctionnels ainsi que de matériaux de revêtement. Finalement, les complexes de fer N*N*N à noyau carbocyclique fusionné ont montré une réelle applicabilité industrielle : ainsi un complexe de fer portant un ligand imino-phénanthroline (tableau II, complexe **13**) est actuellement utilisé avec succès pour fabriquer des α -oléfines (< C₄₀) dans une usine pilote de 500 tonnes exploitée par Sinopec en Chine [12].

Ces approches appliquées à un monomère de petite taille comme l'éthylène ne sont cependant pas directement

Tableau II - Modification du squelette BIP pour la polymérisation de l'éthylène.

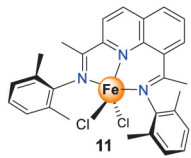
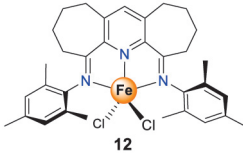
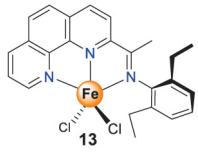
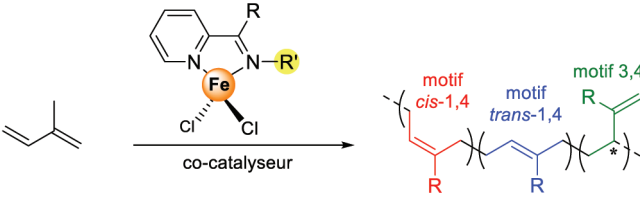
Complexe	T [°C]	Activité (x 10 ⁶) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	M _w [g.mol ⁻¹]	Đ
	100	7,6	> 100 000	2,8
	80	9,8	12 700	13,7
	50	20,6	Oligomère < 1 000	-

Tableau III - Complexes de fer iminopyridine pour la polymérisation de l'isoprène.



Complexe	R	R'	Activité (x 10 ³) [g.mol ⁻¹ .h ⁻¹ .bar ⁻¹]	Sélectivité cis-1,4/trans-1,4/3,4	M _n [g.mol ⁻¹]	Đ
14		^t Octyl	34	1/91/18	125 000 ^a	1,7
15	H	2,4,6-(Ph) ₃ C ₆ H ₂	68	66/1/33	150 000 ^a	1,9
16^a		2,6-(ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃	1 600	46/30/24	84 000 ^b	1,5
17^a		2,6-(Me) ₂ C ₆ H ₃	1 800	55/24/21	101 00 ^b	2,7
18^a		2,6-(ⁱ Pr) ₂ C ₆ H ₃	85	16/74/10	44 000 ^b	1,5
19^a	Me	2,6-(Me) ₂ C ₆ H ₃	850	22/67/11	44 000 ^b	1,7
20^a		3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	> 20 000	0/54/46	382 000 ^b	1,8
21^a		C ₆ F ₅	> 20 000	0/59/41	513 000 ^b	2,4

^a Isoprène/Fe/AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] = 500/1/10/1 ; ^b isoprène/Fe/AlR₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] = 1 000/1/3/1.

transposables à la polymérisation d'oléfines supérieures, probablement en raison de la répulsion stérique entre le monomère entrant et la sphère de coordination de l'espèce active; ceci pourrait être une raison pour laquelle moins d'attention a été accordée à d'autres oléfines. Quelques succès ont néanmoins été enregistrés avec le propylène et le 1-hexène [13].

Du fer pour le caoutchouc : les polymères de diènes conjugués ou polydiènes

Les polydiènes synthétiques font partie des principaux matériaux utilisés dans l'industrie des élastomères et dans la fabrication des pneus. Ces polymères sont obtenus par polymérisation (ou copolymérisation) de diènes conjugués, des monomères 1,3-diéniques tels que par exemple le butadiène ou l'isoprène. Cette famille de polymères comprend par ailleurs le caoutchouc naturel qui est souvent utilisé sous forme de mélange avec les caoutchoucs synthétiques. Les propriétés physico-chimiques des polydiènes sont intimement liées à la microstructure de la chaîne de polymère, qui peut adopter une large gamme de configurations telles que des arrangements *cis*-1,4, *trans*-1,4, *iso*-, *syndio*-, *atactiques*-3,4 et 1,2 vinyliques, ou sous forme de mélange de ces motifs.

En ce qui concerne les catalyseurs à base de fer, la polymérisation des diènes conjugués a suscité peu d'attention en comparaison à la polymérisation de l'éthylène. Des travaux antérieurs à 2010 ont été essentiellement menés par le groupe de G. Ricci à l'aide de combinaisons de précurseurs de fer(II) (FeCl₂ ou FeEt₂) avec des ligands aromatiques azotés en présence d'un excès de cocatalyseur MAO ou d'alkyle d'aluminium. Les systèmes catalytiques basés sur la bipyridine produisent essentiellement, avec des activités très élevées (> 50 x 10⁶ g.mol⁻¹.h⁻¹), des polymères syndio-enrichis 1,2-polybutadiène (identique pour la phénanthroline) et 3,4-polyisoprène dont les microstructures contiennent des unités *cis*-1,4/1,2 et *cis*-1,4/3,4 = 33/67, respectivement [14].

En 2012, le groupe de Ritter a décrit la polymérisation quasi stéréo-sélective de l'isoprène, avec des activités catalytiques

modérées, à l'aide de complexes chlorure de fer(II) supportés par des ligands de type aldiminopyridine (tableau III) [15]. On peut considérer ces ligands comme une déclinaison moins encombrée du ligand BIP, par l'absence d'un des bras imino. Dans cette étude, les auteurs ont constaté qu'une inversion de la sélectivité de la polymérisation pouvait être atteinte en fonction de la nature du substituant attaché au groupement imino. En utilisant un complexe de fer aldiminopyridine avec un groupement octyle (complexe **14**), un polyisoprène majoritairement *trans*-1,4 a été obtenu après activation avec AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]. C'est un polyisoprène comportant principalement des séquences *cis*-1,4 qui a été en revanche produit à 23 °C avec un substituant 2,4,6-triphénylbenzyl (complexe **15**).

Notre équipe a récemment contribué à l'étude de la polymérisation de l'isoprène avec des catalyseurs au fer supportés par des ligands aldimino- et cétimino-pyridine comportant différents groupements *N*-aryle, afin d'identifier l'influence des propriétés électroniques et stériques du ligand sur la sélectivité et l'activité de ces catalyseurs après activation avec AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (tableau III, complexes **16-21**) [16]. Nous avons pu observer que l'activité du système catalytique à température ambiante est clairement liée à la densité électronique sur le fer. Les complexes supportés par des ligands cétimino (complexes **18** et **19**) se sont révélés moins actifs que ceux comportant les ligands aldimino pour un même groupement *N*-aryle (complexes **16** et **17**), tandis que l'introduction de substituants fluorés sur le groupement *N*-aryle conduit à des catalyseurs extrêmement actifs (complexes **20** et **21**) produisant un polyisoprène de masse molaire élevée (> 200 000 g/mol), mais avec une dispersité large, soulignant ainsi le caractère moins contrôlé du processus. Ces systèmes s'avèrent relativement peu stéréosélectifs mais peuvent conduire à des polyisoprènes avec une variété de séquences *cis*-1,4/*trans*-1,4/3,4.

Polymérisation coordinative par transfert de chaîne

Dans le but de contrôler précisément les paramètres moléculaires du polymère résultant, des procédés basés sur la

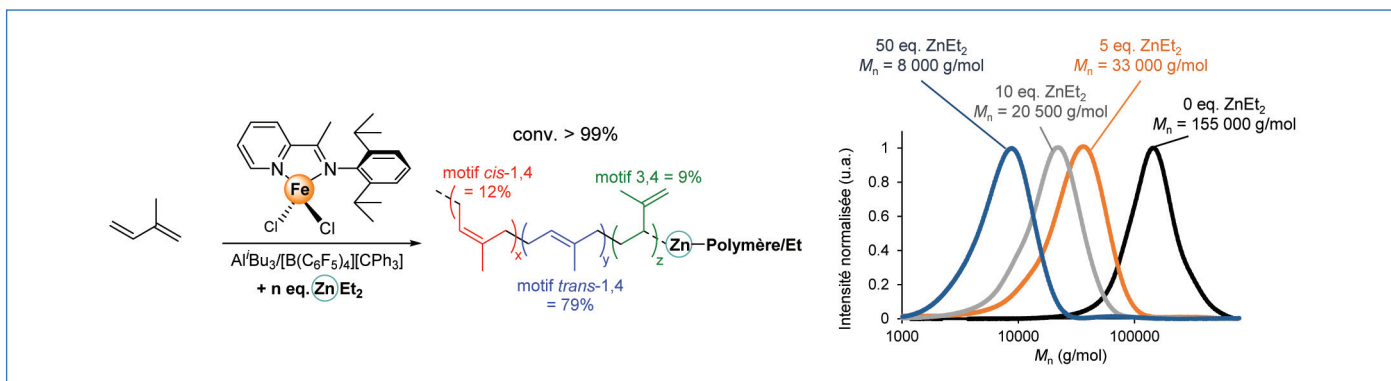


Figure 2 - Polymérisation coordinative par transfert de chaîne de l'isoprène en présence de **18**/AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/ZnEt₂.

polymérisation coordinative par transfert de chaîne (PCTC) ont été développés, où la chaîne polymère en croissance est transférée de manière réversible d'un centre métallique actif à un agent de transfert de chaîne (ATC) dormant [17]. Cette méthodologie a été appliquée avec succès dans le cas de la polymérisation de l'éthylène avec le système catalytique **1**/MAO en présence d'un excès de ZnEt₂ comme ATC, comme un rare exemple de PCTC rapide et totalement réversible basée sur un complexe de fer (dans ce cas, avec 100 % d'efficacité de transfert, on parle de croissance de chaîne catalysée) [18].

Récemment, notre équipe a mis en évidence, pour la première fois, la PCTC de l'isoprène à l'aide du système catalytique **18**/AlⁱBu₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/ZnEt₂ (figure 2) [19]. Une tendance caractéristique est observée dans la diminution des M_n parallèlement à l'augmentation de la quantité de ZnEt₂, tout en préservant la sélectivité *cis*-1,4/*trans*-1,4/3,4 du catalyseur. Bien que nous ayons pu montrer le caractère réversible du processus, la vitesse de transfert de chaîne est ici loin d'être idéale puisque les masses molaires sont plus élevées que prévues, soulignant ainsi certaines limites de ce système.

Une fer-me idée de son efficacité

En résumé, le domaine de la catalyse de polymérisation de l'éthylène par coordination-insertion à l'aide de complexes moléculaires de fer bien définis commence à être largement étudié. Malgré des avancées significatives d'un point de vue académique, l'application industrielle de tels systèmes demeure encore limitée, avec à notre connaissance seulement un exemple de catalyseur utilisé avec succès sur une usine pilote pour la préparation d' α -oléfines. Les structures catalytiques récurrentes reposent sur des ligands comportant un système π conjugué à base d'imine et pyridine (ou dérivés), qui agissent en tant que réservoirs d'électrons et dont la modularité peut être facilement ajustée en termes de propriétés électroniques et stériques. Ces systèmes catalytiques ont non seulement atteint des activités élevées, mais satisfont également au critère de thermostabilité demandé par l'industrie pour la polymérisation de l'éthylène, par le biais de l'incorporation de substituants volumineux au sein de la sphère de coordination du fer, ou en rigidifiant la structure du catalyseur. La suppression d'un bras imino du squelette du ligand BIP a par ailleurs permis de concevoir des catalyseurs efficaces pour la polymérisation des diènes conjugués. Néanmoins, malgré ces avancées récentes, le manque de sélectivité de ces catalyseurs ne se prête pas encore à une application industrielle à court terme.

- [1] V. Monteil, C. Boisson, Les polyoléfines, « what else ? », *L'Act. Chim.*, **2020-2021**, 456-458, p. 64-68.
 [2] R. Spitz, C. Boisson, Catalyse de polymérisation : les métallocènes et au-delà, *L'Act. Chim.*, **2002**, 257, p. 54-58.
 [3] G.J.P. Britovsek *et al.*, Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt, *Chem. Commun.*, **1998**, p. 849-850; B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennet, Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 7143-44; G.J.P. Britovsek *et al.*, Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 8728-40; G.J.P. Britovsek *et al.*, Oligomerisation of ethylene by bis(imino)pyridyliron and -cobalt complexes, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 2221-31.
 [4] W. Kaminsky, A. Laban, Metallocene catalysis, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 222, p. 47-61; V.C. Gibson, S.K. Spitzmesser, Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, p. 283-316.
 [5] Y. Chen, C. Qian, J. Sun, Fluoro-substituted 2,6-bis(imino)pyridyl iron and cobalt complexes: high-activity ethylene oligomerization catalysts, *Organometallics*, **2003**, 22, p. 1231-36; Y. Chen, R. Chen, C. Qian, X. Dong, J. Sun, Halogen-substituted 2,6-bis(imino)pyridyl iron and cobalt complexes: highly active catalysts for polymerization and oligomerization of ethylene, *Organometallics*, **2003**, 22, p. 4312-21.
 [6] C. Bianchini *et al.*, Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, p. 1391-418; V.C. Gibson, C. Redshaw, G.A. Solan, Bis(imino)pyridines: surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1745-76; T. Xiao, W. Zhang, J. Lai, W.-H. Sun, Iron-oriented ethylene oligomerization and polymerization: the iron age or a flash in the pan, *C.R. Chimie*, **2011**, 14, p. 851-855; A. Boudier, P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, Ethylene oligomerization using iron complexes: beyond the discovery of bis(imino)pyridine ligands, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 1398-407; B. Burcher, P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, Iron-catalyzed oligomerization and polymerization reactions, *Top. Organomet. Chem.*, **2015**, 50, p. 217-257.
 [7] Z. Wang, G.A. Solan, W. Zhang, W.-H. Sun, Carbocyclic-fused N, N, N-pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-/polymerization, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 363, p. 92-108.
 [8] J. Yu, H. Liu, W. Zhang, X. Hao, W.-H. Sun, Access to highly active and thermally stable iron precatalysts using bulky 2-[1-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenylimino)ethyl]-6-[1-(arylimino)ethyl]pyridine ligands, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 3257-59.
 [9] L. Guo *et al.*, Remote dibenzocycloheptyl substitution on a bis(arylimino)pyridyl-iron ethylene polymerization catalyst: enhanced thermal stability and unexpected effects on polymer properties, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, p. 4214-25.
 [10] S. Zhang, W.-H. Sun, T. Xiao, X. Hao, Ferrous and cobaltous chlorides bearing 2,8-bis(imino)quinolines: highly active catalysts for ethylene polymerization at high temperature, *Organometallics*, **2010**, 29, p. 1168-73.
 [11] S. Du *et al.*, A practical ethylene polymerization for vinyl-polyethylenes: synthesis, characterization and catalytic behavior of α , α' -bisimino-2,3:5,6-bis(pentamethylene)pyridyliron chlorides, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, p. 4188-97.
 [12] W. Zhang, W.-H. Sun, C. Redshaw, Tailoring iron complexes for ethylene oligomerization and/or polymerization, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, p. 8988-97; W.-H. Sun *et al.*, Iron complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthroline ligands as highly active catalysts for ethylene oligomerization, *Organometallics*, **2006**, 25, p. 666-677.
 [13] Y. Champouret, O.H. Hashmi, M. Visseaux, Discrete iron-based complexes: applications in homogeneous coordination-insertion polymerization catalysis, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 390, p. 127-170.
 [14] G. Ricci *et al.*, Well-defined transition metal complexes with phosphorus and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, p. 661-676.
 [15] J. Raynaud, J.Y. Wu, T. Ritter, Iron-catalyzed polymerization of isoprene and other 1,3-dienes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11805-808.
 [16] O.H. Hashmi, Y. Champouret, M. Visseaux, Highly active iminopyridyl iron-based catalysts for the polymerization of isoprene, *Molecules*, **2019**, 24, p. 3024.
 [17] A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, P. Zinck, Coordinative chain transfer polymerization, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, p. 3836-57; F. D'Agosto, Polymérisation catalytique : vers des architectures macromoléculaires à blocs polaires, *L'Act. Chim.*, **2007**, 311, p. 27-35.
 [18] G.J.P. Britovsek, S.A. Cohen, V.C. Gibson, P.J. Maddox, M. van Meurs, Iron-catalyzed polyethylene chain growth on zinc: linear α -olefins with a poisson distribution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, p. 489-491; M. van Meurs, G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, S.A. Cohen, Polyethylene chain growth on zinc catalyzed by olefin polymerization catalysts: a comparative investigation of highly active catalyst systems across the transition series, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, p. 9913-23.
 [19] O.H. Hashmi, M. Visseaux, Y. Champouret, Evidence of coordinative chain transfer polymerization of isoprene using iron iminopyridine/ZnEt₂ catalytic systems, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, p. 4626-31.

Yohan CHAMPOURET*, chargé de recherche au CNRS, et **Marc VISSEAU**, professeur, Université de Lille, Centrale Lille, Université d'Artois, Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS-UMR 8181), Lille.

* yohan.champouret@univ-lille.fr