

Les catalyseurs de Brookhart-Gibson

Synthèse, purification et utilisation en catalyse de polymérisation

Catherine Jeunesse

Abstract Brookhart-Gibson catalysts: synthesis, purification and use in polymerization catalysis

The synthesis of Brookhart-Gibson catalysts is presented as a practical laboratory experiment for DUT-students (DUT: University technological diploma). This course combining organic and inorganic synthesis, instrumental chemistry and catalysis leads students to put into practice the theoretical knowledge acquired in catalysis, analytical and coordination chemistry.

Keywords Organometallic synthesis, molecules characterization, polymerization catalysis, homogeneous catalysis, polynorbornene, inert atmosphere, Schlenk flasks.

Mots-clés Synthèse organométallique et inorganique, caractérisation de molécules, catalyse de polymérisation, catalyse homogène, polynorbornène, atmosphère inerte, techniques de Schlenk.

Dans le cadre des enseignements de synthèse inorganique en 2^e année de DUT Chimie de l'Université Robert Schuman de Strasbourg, nous avons mis au point un TP très complet, alliant synthèse organique et inorganique, chimie instrumentale et catalyse, qui permet aux étudiants de mettre en pratique les connaissances théoriques acquises en chimie de coordination, chimie analytique et catalyse.

Le sujet proposé concerne la synthèse, la purification et la caractérisation de complexes de fer(II) ou de cobalt(II) comportant un ligand 2,6-diimino-pyridine (complexes **1-3**). Ces complexes, communément appelés catalyseurs de Brookhart-Gibson, sont réputés polymériser, après activation, des oléfines en polyoléfines dans des conditions douces (*figure 1*) [1-4].

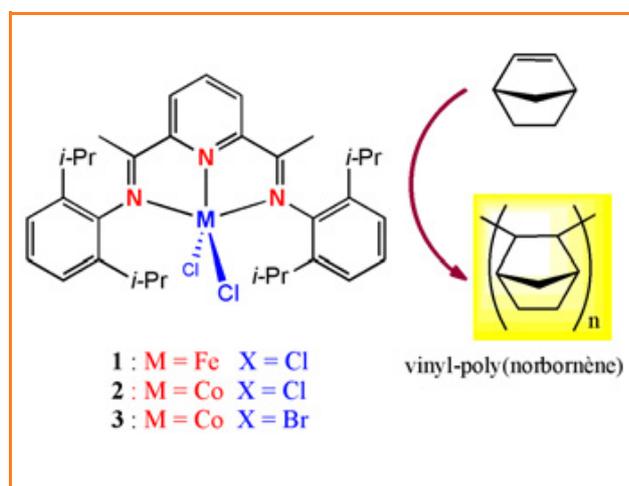


Figure 1 - Polymérisation vinylique du norbornène avec un catalyseur de type Brookhart-Gibson.

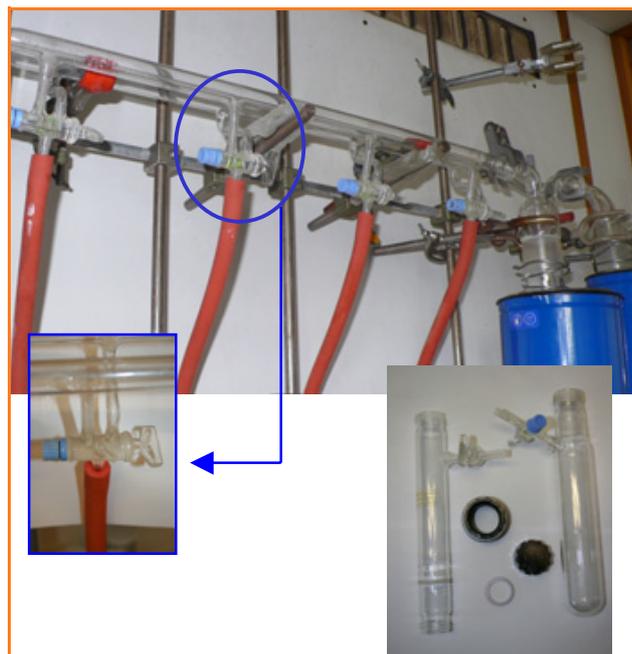


Figure 2 - Double rampe vide-azote et verrerie Schlenk.

Le cycle d'expériences décrit ci-après peut être proposé comme mini projet (six séances de huit heures). Ces travaux pratiques constituent une initiation à la chimie inorganique moléculaire et à la chimie organométallique. Au cours de ce travail, l'étudiant sera amené à utiliser des techniques modernes permettant de réaliser la synthèse de produits sensibles (travail en atmosphère inerte avec double rampe « vide-azote », utilisation de tubes de Schlenk, etc., *figure 2*), et à se familiariser avec des méthodes analytiques courantes adaptées à l'identification d'espèces moléculaires (RMN, IR, analyse élémentaire). En réalisant une réaction de

polymérisation avec l'un des complexes préparés, il pourra être sensibilisé à l'importance des complexes organométalliques en chimie industrielle [5-7].

La réalisation pratique du projet comporte trois étapes :

- **Étape préparatoire** (8 heures, en bibliothèque et en salle de TP) : elle consiste en une prise de connaissance du sujet, des recherches bibliographiques orientées par l'enseignant et une programmation des journées de manipulations (préparation et compréhension des modes opératoires, mise en place du planning de synthèse). L'étudiant devra mener une réflexion sur la partie pratique et sur les aspects théoriques du travail à réaliser : compréhension des mécanismes réactionnels, des réactions de complexation et de l'intérêt des polyoléfines en général et du polynorbornène en particulier. Il établira également la liste des mesures de sécurité à prendre pour la réalisation des synthèses.

- **Étape de synthèse et caractérisation des produits** (4,5 journées de TP) : c'est le cœur du TP. L'étudiant commencera par la synthèse des différents composés en appliquant des méthodes courantes. Dans un second temps, il caractérisera les produits obtenus, mettant ainsi à profit les connaissances théoriques acquises pendant les cours de spectroscopie et de chimie analytique (RMN ^1H et ^{13}C , spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire).

- **Présentation des résultats** : elle consiste en la rédaction concise d'un rapport du projet et une soutenance orale. Le rapport de synthèse comportera un descriptif détaillé des expériences et caractérisations effectuées selon un modèle professionnel. Il devra également mettre en valeur les avantages des synthèses mises en œuvre, et préciser les difficultés rencontrées. Enfin, l'étudiant devra préciser l'utilité des complexes décrits et de la réaction catalytique étudiée.

La réalisation au laboratoire d'une expérience de catalyse mettant en œuvre un métal de transition présente un réel intérêt pour des étudiants chimistes. En effet, le développement de l'industrie chimique est étroitement lié à celui de la catalyse. Actuellement, plus des 2/3 des produits chimiques nécessitent l'utilisation d'un catalyseur au cours de leur élaboration. La catalyse homogène par complexes de métaux de transition représente 15 % des procédés catalytiques industriels et de nombreux intermédiaires ne sont obtenus que par ce biais [7]. Les complexes préparés au cours de ce TP seront utilisés dans une réaction de polymérisation d'oléfine. Ce type de réaction n'a cessé de gagner en importance depuis les années 1950, la production globale de polymères passant d'à peine un million de tonnes en 1940 à plus d'une centaine de millions de tonnes aujourd'hui !

Au cours des dix dernières années, l'intérêt pour les polymères issus d'une classe particulière d'oléfines, les alcènes cycliques, a considérablement augmenté. En effet, ils possèdent souvent des propriétés physiques différentes de celles des polymères obtenus à partir d'un monomère acyclique. Une des oléfines cycliques très employée, notamment en raison de son faible coût, est le norbornène (bicyclo[2,2,1]hept-2-ène). Celui-ci peut être polymérisé selon trois mécanismes différents : la polymérisation par ouverture de cycle (en anglais « ring opening metathesis polymerisation », abréviation courante ROMP), la polymérisation cationique ou radicalaire et la polymérisation vinylique (figure 3) [8-13]. Nous nous intéresserons ici uniquement à cette dernière (figure 4). Elle conduit à un élastomère, le vinyl-poly(norbornène), commercialisé par Goodrich Corp. sous le nom de « Avatrel® dielectric

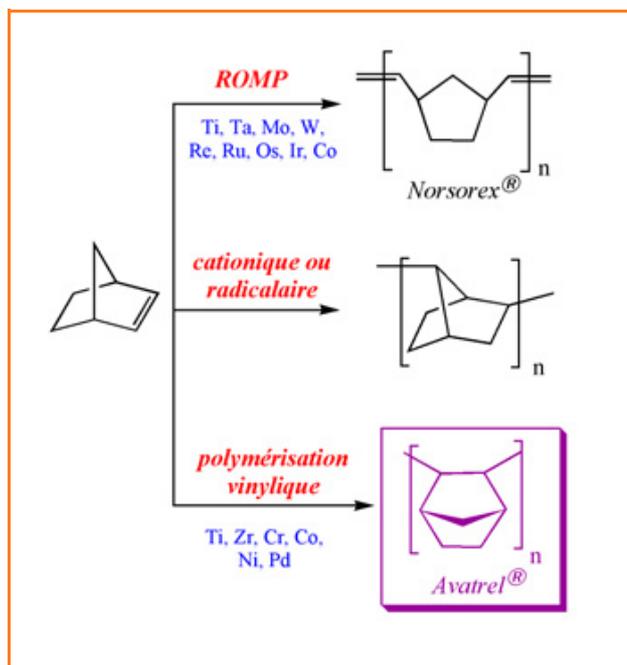


Figure 3 - Représentation schématique des trois différents types de polymérisation connus pour le norbornène.

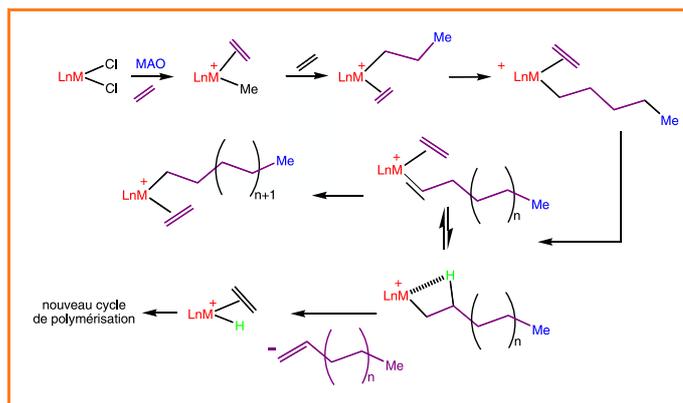
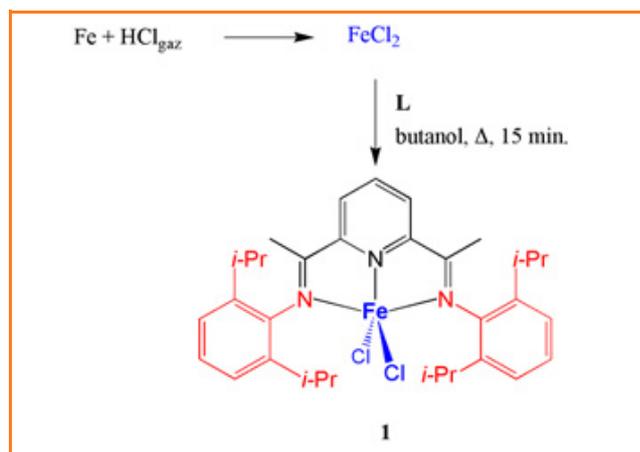


Figure 4 - Exemple de polymérisation vinylique.

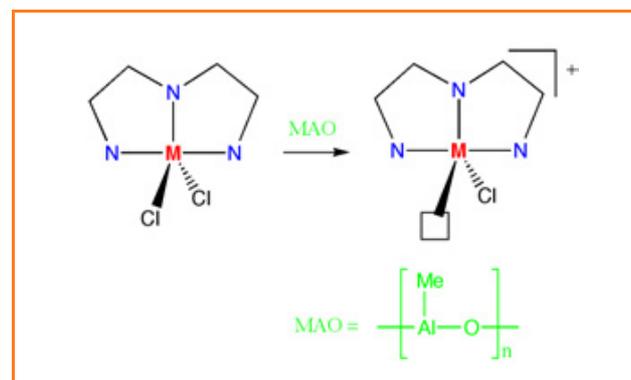
polymer ». Ce polymère de spécialité est apprécié pour ses propriétés physiques – en particulier sa grande résistivité à haute température, son excellente solubilité dans les solvants organiques et sa grande transparence –, qui conduisent à des applications très variées. Le vinyl-poly(norbornène) peut par exemple être utilisé comme film de protection pour des écrans à cristaux liquides, comme condensateur et/ou comme isolant [4, 13-15].

Le projet de synthèse [2-3]

La synthèse des catalyseurs comprend deux étapes à partir de la 2,6-diacétylpyridine. La première consiste en une condensation iminique (équation 1) qui se fait sans complication et peut se décliner sur plusieurs composés aminés (nous avons choisi la 2,6-diisopropylaniline). La caractérisation du ligand est effectuée par RMN ^1H et ^{13}C (figure 5).



Équation 1.



Équation 2.

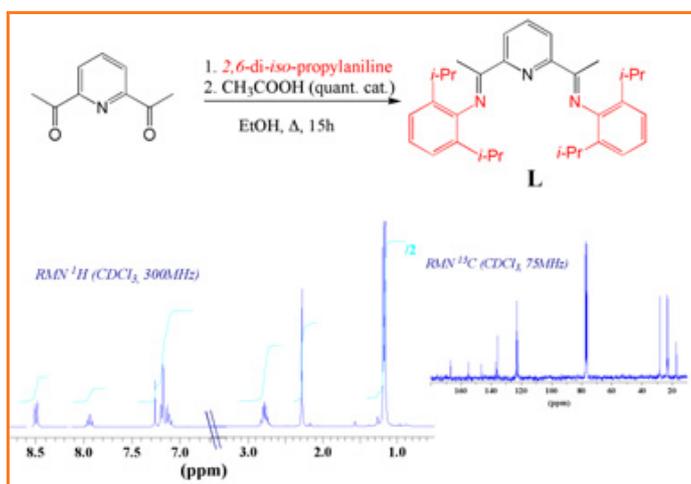


Figure 5 - Synthèse et caractérisation du ligand L.

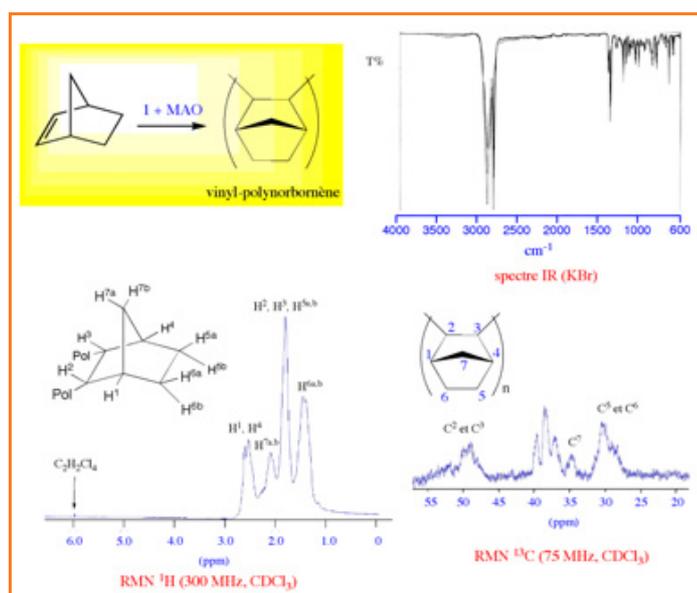


Figure 6 - Caractérisation du vinyl-poly(norbornène).

Les complexes **1-3** sont ensuite synthétisés (avec de bons rendements) par traitement des précurseurs métalliques MX_2 anhydres ($\text{M} = \text{Fe}$ ou Co , $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) avec le ligand **1** dans le butanol à haute température. Les complexes formés sont des complexes pentacoordinés de stéréochimie « bipyramide trigonale » (équation 1).

Le précurseur métallique FeCl_2 est obtenu par oxydation de poudre de fer par HCl gazeux généré *in situ*. CoCl_2 et CoBr_2 sont obtenus à partir de CoCO_3 , respectivement par addition de solutions aqueuses concentrées de HCl et HBr .

En fin de projet, le complexe **1** sera utilisé pour la réaction de polymérisation vinylique du norbornène. L'amorçage de cette réaction requiert l'utilisation de méthylaluminosane {MAO, $(-\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n$ }, composé pyrophorique à manipuler avec précaution. Son rôle est d'alkyler le catalyseur et de créer un site vacant sur le centre métallique (le complexe est cationique); il permet aussi d'éliminer des impuretés présentes dans le norbornène et éventuellement dans le solvant (toluène, équation 2). Le polymère sera analysé par RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et IR. Ces mesures permettront d'observer la disparition de la liaison double dans le bicyclic (figure 6).

Travail expérimental réalisé par les étudiants

Les différentes manipulations doivent être réalisées sous atmosphère inerte à l'aide d'une double rampe « vide-

azote ». Pour la verrerie, il conviendra d'utiliser des tubes de Schlenk. Le diéthyléther et le toluène sont préalablement séchés et distillés sur un lit de sodium.

Matériel et produits utilisés

Double rampe vide-azote, tubes de Schlenk (4 de 150 mL), verres frittés types Schlenk (2), agitateur magnétique chauffant, barreau aimanté, ampoule de coulée à compensation, condenseur à boule, raccords pour tubes Schlenk, CoCO_3 , HBr (36 %), HCl (37 %), poudre de fer de bonne qualité, H_2SO_4 concentré, NH_4Cl , 2-6-diacétylpyridine, 2-6-diisopropylaniline, MAO, toluène, diéthyléther, norbornène (produits commerciaux). La toxicité des produits doit figurer sur les étiquettes. À cet égard, le site de l'INRS pourra également être consulté [16].

Synthèse et caractérisation d'un ligand 2,6-bis(imino)pyridine : exemple de la synthèse de L

Dans un ballon muni d'un condenseur à boules, sont introduits successivement les réactifs suivants : 2,6-diacétylpyridine (0,400 g, 2,45 mmol), éthanol absolu (15 mL), 2,6-diisopropylaniline (0,870 g, 4,90 mmol), quelques gouttes d'acide acétique glacial. Après 15 h de

réaction à la température de reflux de l'éthanol, la suspension obtenue est ramenée à température ambiante et filtrée. Le solide récupéré est lavé à l'éthanol froid, puis séché sous vide. Le rendement obtenu est proche de 80 %. Le coordinat **L** ($C_{43}H_{43}N_3$, $Mr = 481,34$) est caractérisé par RMN 1H ($CDCl_3$) : δ 8,52 (d, 2H, $^3J(HH) = 7,8$ Hz, Py-Hm), 7,94 (t, 1H, $^3J(HH) = 5,6$ Hz, Py-Hp), 7,1 (m, 6H, Ar-H), 2,78 (sept, 4H, $^3J(HH) = 5,6$ Hz, CHMe₂), 2,28 (s, 6H, N = CMe), 1,18 (d, 24H, $^3J(HH) = 5,6$ Hz, CHMe₂). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : δ 167,04 (N = C), 155,25 (Py-C_{ortho}), 146,25 (Ar-Cip), 135,69 (Ar-C_{ortho}), 123,75 (Ar-C_{para}), 123,02 (Py-C_{para}), 122,57 (Py-C_{meta}), 122,30 (ArC), 28,32 (N = C-Me), 23,21 (CHMe), 17,15 (CHMe). Le produit sera caractérisé par analyse élémentaire. Anal. ($C_{43}H_{43}N_3$) calculée : C, 82,28 ; H, 9,00 ; N, 8,72. Mesurée : C, 82,11 ; H, 8,91 ; N, 8,69.

Synthèse et caractérisation de $FeCl_2$ anhydre (figure 7) [17]

De la poudre de fer de bonne qualité (1,000 g, Aldrich, 17,9 mmol) et du THF (50 mL) sont introduits dans un tube de Schlenk. La suspension, maintenue à 5 °C, est traitée avec HCl_{gaz} (anhydre). Ce dernier est obtenu par addition goutte à goutte de H_2SO_4 concentré sur NH_4Cl solide. Après passage du gaz pendant une heure, un solide blanc apparaît. La réaction est complète au bout de 4 h. Un courant d'azote est alors passé au travers de la suspension THF- $FeCl_2$ pendant quelques minutes afin d'éliminer les traces de HCl_{gaz} . Le solide est filtré sous azote et lavé avec du THF légèrement refroidi. Le produit ainsi obtenu, $FeCl_2 \cdot 1,5THF$, est séché pendant 2 h à 40 °C sous vide à l'aide d'une pompe à palette. Le séchage conduit à $FeCl_2$, un composé de couleur beige (rendement 90 %). Il sera caractérisé par analyse élémentaire. Anal. ($FeCl_2$) calculée : Fe, 44,06 ; Cl, 55,94. Mesurée : Fe, 43,08 ; Cl, 56,1.

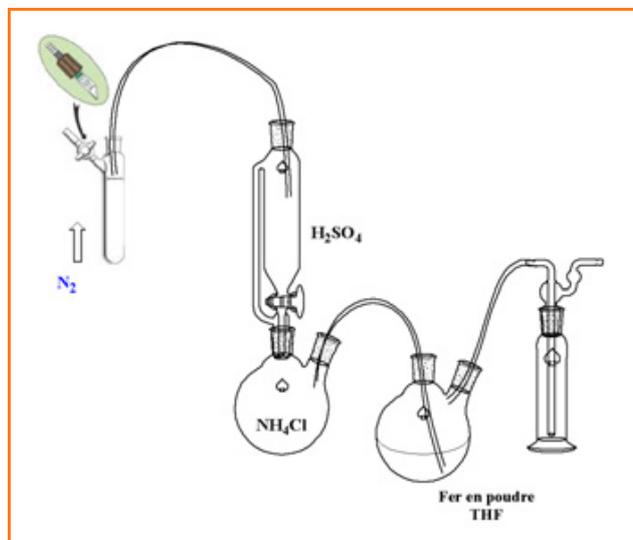


Figure 7 - Synthèse de $FeCl_2$ anhydre sous azote.

Synthèse et caractérisation de $CoBr_2$ anhydre

Dans un ballon rodé de 250 mL, on introduit $CoCO_3$ (8,08 g, 67,9 mmol) et HBr à 37 % (15 mL). Le mélange réactionnel est chauffé jusqu'à la fin de l'effervescence. Après addition de 30 mL d'eau distillée, le mélange est filtré à chaud afin d'éliminer les impuretés dues aux sels de cobalt

qui n'ont pas réagi. Le filtrat est ensuite évaporé à sec (veiller à récupérer le solvant au moyen d'un piège de garde). Le solide obtenu, maintenu à 60 °C, est déshydraté sous vide avec une pompe à palette pendant une nuit. $CoBr_2$ anhydre est obtenu avec un rendement supérieur à 80 %. Il sera caractérisé par analyse élémentaire. Anal. ($CoBr_2$) calculée : Co, 26,94 ; Br, 73,06. Mesurée : Co, 26,82 ; Br, 72,95.

Synthèse et caractérisation de $CoCl_2$ anhydre

Dans un ballon rodé de 250 mL, on introduit $CoCO_3$ (7,5 g, 63,0 mmol) et une solution commerciale de HCl à 37 % (15 mL). Le mélange est chauffé jusqu'à l'arrêt de l'effervescence. Après addition de 30 mL d'eau distillée, le mélange réactionnel est filtré à chaud afin d'éliminer le cobalt qui n'a pas réagi. Le filtrat est ensuite évaporé à sec (utiliser un piège de garde). Le solide obtenu est déshydraté sous vide pendant une nuit, à 60 °C. $CoCl_2$ anhydre, bleu, est obtenu avec un rendement supérieur à 80 %. Il sera caractérisé par analyse élémentaire (6,5 g, 50,5 mmol). Anal. ($CoCl_2$) calculée : C, 45,39 ; Cl, 54,61. Mesurée : Co, 45,18 ; Cl, 54,41.

Méthode générale de synthèse des complexes 1-3

Une solution du ligand (0,2 g, 0,416 mmol) dans 20 mL de *n*-butanol fraîchement distillé est introduite dans un tube de Schlenk de 100 mL surmonté d'une ampoule de coulée à compensation. Le mélange est porté à 80 °C. Une suspension de MX_2 ($M = Fe$ ou Co et $X = Cl$ ou Br , 1 équivalent, 0,416 mmol) dans 10 mL de *n*-butanol est alors ajoutée goutte à goutte pendant 5 mn. Après 15 mn de chauffage à 80 °C, le mélange réactionnel est refroidi. La solution est concentrée sous vide (volume ramené à 1 mL) et 15 mL d'éther diéthylique froid sont ajoutés. Un précipité apparaît. Après filtration et lavages successifs, sous azote, avec de l'éther froid, on obtient les complexes purs avec des rendements supérieurs à 60 %. En raison du caractère paramagnétique des complexes formés, les spectres RMN montrent des signaux larges dans les trois cas.

Le complexe $FeCl_2L$ (**1**) est obtenu avec un rendement de 80 %. La poudre de couleur bleu nuit sera caractérisée par analyse élémentaire. Anal. ($C_{33}H_{43}N_3FeCl_2$) calculée : C, 65,14 ; H, 7,12 ; N, 6,91. Mesurée : C, 65,01 ; H, 6,99 ; N, 6,91.

Le complexe $CoCl_2L$ (**2**) est obtenu sous forme de poudre marron avec un rendement de 60 %. RMN 1H (CD_2Cl_2 , signaux larges) : δ 117,1 (2H, Py-Hm), 49,91 (1H, Py-Hp), 10,07 (4H, Ar-Hm), 4,56 (6H, N = CCH₃), - 8,75 (2H, Ar-Hp), - 17,51 (12H, *iPr*-Me), - 18,51 (12H, *iPr*-Me), - 84,36 (6H, *iPr*-CH). Anal. ($C_{33}H_{43}N_3CoCl_2$) calculée : C, 64,81 ; H, 7,09 ; N, 6,87. Mesurée : C, 64,91 ; H, 7,05 ; N, 6,80.

Le complexe $CoBr_2L$ (**3**) est obtenu sous forme de poudre beige avec un rendement de 65 %. Ce composé sera caractérisé par analyse élémentaire. Anal. ($C_{33}H_{43}N_3CoBr_2$) calculée : C, 56,59 ; H, 6,19 ; N, 6,00. Mesurée : C, 56,55 ; H, 6,20 ; N, 6,01.

Test de polymérisation (exemple avec le catalyseur 2)

À une solution de norbornène (2,000 g, 21,2 mmol) dans 10 mL de toluène, on ajoute successivement le complexe **2** (0,005 g, $\approx 6 \mu mol$), puis du méthylaluminoxane (0,089 g, 1,80 mmol). Le mélange réactionnel est agité pendant une

nuit à température ambiante. L'addition d'un mélange MeOH/HCl (1/1, v/v, HCl 37 %, 10 mL) conduit à la précipitation d'un solide blanc qui est alors filtré sur Buchner ($\approx 1,9$ g). La caractérisation du vinyl-poly(norbornène) se fait par RMN ^1H , ^{13}C et IR (figure 6).

Questions de réflexions pour les étudiants

- Stéréochimie autour du métal, calcul du nombre d'électrons du métal dans les complexes.
- Interprétation des spectres RMN ^1H et ^{13}C , IR.
- Compréhension du mécanisme de polymérisation.
- Formation du polymère après étape de β -élimination.
- Intérêt industriel de la polymérisation en général, de celle du norbornène en particulier.

Remerciements

L'auteur remercie tout particulièrement S. Lobstein (maître de conférence à l'IUT Robert Schuman), D. Sémeril (chargé de recherche au Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, Strasbourg) et D. Matt (directeur de ce laboratoire) pour toutes les discussions qui ont permis d'élaborer ce TP.

Références

- [1] Small B.L., Brookhart M., *Macromolecules*, **1999**, 32, p. 2120.
 [2] Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J.P., Williams D.J., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 849.

- [3] Britovsek G.J.P., Bruce M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Strömberg S., White A.J.P., Williams D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 8728.
 [4] Gibson V.C., Redshaw C., Solan G.A., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 1745.
 [5] Commereuc D., *Techniques de l'Ingénieur*, **1998**, J 1 220, p. 1.
 [6] Commereuc D., *Techniques de l'Ingénieur*, **1998**, J 1 221, p. 1-16.
 [7] Senninger T., *Techniques de l'Ingénieur*, **1998**, J 1 260, p. 1.
 [8] Astruc D., *L'Act. Chim.*, **2004**, 273, p. 3.
 [9] Ivin K.J., Mol J.C., *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, **1997**, p. 407-410.
 [10] Grubbs R.H., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, 499, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
 [11] Kennedy J.P., Makowski H.S., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1967**, A1, p. 345.
 [12] Gaylord N.G., Mandal B.M., Martan M., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 14, p. 555.
 [13] Janiak C., Lassahn P.-G., *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, 22, p. 479.
 [14] Sato Y., Nakayama Y., Yasuda H., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, p. 744.
 [15] Janiak C., Lassahn P.-G., Lozan V., *Macromol. Symp.*, **2006**, 236, p. 88.
 [16] <http://www.inrs.fr>
 [17] Aresta M., Nobile C.F., Petruzzelli D., *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, p. 1817.



Catherine Jeunesse

est maître de conférence au Département Chimie, IUT Robert Schuman¹, et effectue ses recherches au Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire² (Université de Strasbourg).

¹ Département Chimie, IUT Robert Schuman, 72 route du Rhin, 67400 Illkirch-Graffenstaden.

² Laboratoire de Chimie Inorganique Moléculaire, Institut de Chimie, UMR CNRS 7513, Université de Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.
 Courriel : jeunesse@chimie.u-strasbg.fr



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Institut de Chimie des Substances Naturelles

L'Institut de Chimie des Substances Naturelles, l'ICSN, fondé en 1959 est implanté sur le campus CNRS de Gif-sur-Yvette. C'est le plus gros laboratoire public de recherche en chimie de France. Dans ses bâtiments de 9000 m², travaillent près de 300 personnes, sur des thématiques se rattachant à quatre domaines :

- Chimie organique des molécules complexes, Produits naturels et chimie médicinale,
- Chimie et biologie structurales, Chimie et biologie de cibles thérapeutiques.

Il accueille chaque année plus d'une vingtaine de nouveaux étudiants en thèse dont beaucoup sont financées sur ses ressources propres.

La recherche à l'ICSN a conduit, en collaboration avec deux sociétés pharmaceutiques, à la mise au point de deux médicaments antitumoraux, la Navelbine® et le Taxotère®, qui sont distribués dans le monde entier.

Les cibles actuelles sont principalement : le cancer, le diabète, les maladies neurodégénératives et les affections parasitaires (paludisme). L'ICSN s'appuie aussi sur de nombreuses collaborations industrielles et avec des pays du tiers-monde.



CNRS-UPR2301
 Institut de Chimie des Substances Naturelles
 1, avenue de la terrasse - Bâtiment 27
 91198 Gif-sur-Yvette cedex FRANCE
 Tél. : 01 69 82 30 89 - Fax : 01 69 07 77 52

