

Université de Montréal

**Polymérisation du lactide par des catalyseurs  $\beta$ -diketiminates de zinc et de  
magnésium**

Par

Frédéric Drouin

Département de chimie

Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Maîtrise en Science (M. Sc.)

en chimie

Août 2010

©, Frédéric Drouin, 2010

Université de Montréal  
Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé :

**Polymérisation du lactide par des catalyseurs  $\beta$ -diketiminates de zinc et de  
magnésium**

Présenté par  
Frédéric Drouin

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. William Skene	Président-rapporteur
Dr. Frank Schaper	Directeur de recherche
Dr. Garry Hanan	Membre du jury

## Résumé

Le *N,N'*-Di(*S*-phenylethyl)-2-amino-4-imino-pent-2-ène, *S,S*-nacnac<sup>CH(Me)Ph</sup>H, **2.1a**, le *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-imino-pent-2-ène, *nacnac*<sup>Bn</sup>H, **2.1b**, et le *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-chloro-ène, Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>H, réagissent avec le Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> pour former les complexes *nacnac*ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> correspondants. En réaction avec l'isopropanol, ils forment les *nacnac*ZnOiPr, **2.7a**, **2.7b** et **3.3**. Tous ces complexes sont actifs en polymérisation du *rac*-lactide par une réaction de premier ordre en lactide. Les polymères obtenus montrent une préférence hétérotactique, avec une valeur de  $P_r = 0.84 - 0.87$  (**2.7a**),  $0.65 - 0.71$  (**2.7b**) et  $0.59 - 0.65$  (**3.3**). Le changement du groupement *N*-alkyles de chiral vers achiral a permis de descendre la valeur de  $P_r$ . Cette baisse a été encore plus prononcée en présence d'un groupement électro-attracteur à l'arrière du ligand.

Un complexe analogue a été synthétisé en changeant la nature du centre métallique pour du Mg, ce qui a augmenté grandement la vitesse de réaction de polymérisation (de 1.5 h à 0.5 h pour 98 % de conv.). Le polylactide résultant (PLA) est atactique à température ambiante mais a montré une préférence isotactique à basses températures.

**Mots-clés** : Polymérisation du lactide, catalyseurs de zinc et de magnésium, ligand diiminate

## Abstract

*N,N'*-Di(*S*-phenylethyl)-2-amino-4-imino-pent-2-ene, *S,S*-nacnac<sup>CH(Me)Ph</sup>H, **2.1a**, *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-imino-pent-2-ene, *nacnac*<sup>Bn</sup>H, **2.1b**, and *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-chloro-ene, Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>H, react with Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> to form the corresponding *nacnac*ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complexes. From further reactions with isopropanol *nacnac*ZnOiPr, **2.7a**, **2.7b** and **3.3**, were obtained. All complexes were catalytically active for the polymerisation of *rac*-lactide with apparent first-order reaction rates in lactide. Obtained polymers showed heterotactic preference, with  $P_r = 0.84 - 0.87$  (**2.7a**),  $0.65 - 0.71$  (**2.7b**) and  $0.59 - 0.65$  (**3.3**). Changing *N*-alkyl substituents from chiral to achiral resulted in a drop in  $P_r$ . The value increased with an electron-poor substituant on the backbone.

The Mg analogous complex greatly increased the polymerization rate (from 1.5 h to 0.5 h for 98 % conv.). The resulting polylactide (PLA) was atactic at room temperature, but showed a slight preference for isotacticity at lower temperatures.

**Key Words** : Lactide polymerization, zinc and magnesium catalysts, diiminate

## Table des matières

<b>Résumé</b> .....	<b>iii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iv</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>v</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>vii</b>
<b>Liste des schémas</b> .....	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>x</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>xi</b>
<b>Remerciements</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Chapitre 1 – Mise en contexte</b> .....	<b>1</b>
1.1 Historique et production du polylactide .....	1
1.2 Polymérisation du lactide et tacticité du polymère .....	4
1.3 Analyse RMN du PLA .....	6
1.3.1 Les diades .....	6
1.3.2 Analyse du PLA par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .....	7
1.3.3 Analyse du PLA par RMN $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ .....	8
1.3.4 Détermination du $P_m$ et du $P_r$ .....	9
1.4 Catalyseurs les plus souvent utilisés .....	11
1.4.1 Deux mécanismes en compétition .....	11
1.4.2 Précurseurs à base d'étain .....	13
1.4.3 Catalyseurs à base d'aluminium .....	13
1.4.4 Catalyseurs de zinc et de magnésium .....	14
1.5 L'idée du projet et le défi .....	18
Bibliographie .....	21
<b>Chapitre 2 – Polymérisation du lactide par un catalyseur de zinc portant un ligand chiral diiminate</b> .....	<b>23</b>
Introduction .....	24

Article .....	25
Abstract .....	25
Introduction .....	26
Results and Discussion .....	28
Summary and Conclusions .....	45
Section expérimentale .....	47
Bibliographie .....	55
Informations supplémentaires .....	58
<b>Chapitre 3 – Polymérisation du lactide avec le <i>N,N'</i>-dibenzyl-2-amino-4- iminopent-2-chloro-ène .....</b>	<b>59</b>
3.1 Synthèse du ligand et complexation .....	60
3.2 Polymérisation du lactide .....	60
3.3 Conclusion .....	62
3.4 Section expérimentale .....	63
Bibliographie .....	65
<b>Chapitre 4 – <i>Nacnac</i><sup>Bn</sup>MgOtBu : un catalyseur pour la polymérisation du <i>rac</i>- lactide avec préférence isotactique .....</b>	<b>66</b>
Introduction .....	67
Article .....	68
Abstract .....	68
Introduction .....	68
Complex Syntheses .....	69
Lactide Polymerisation .....	72
Summary and Conclusions .....	74
Bibliographie .....	76
Informations supplémentaires .....	77
<b>Chapitre 5 – Conclusion .....</b>	<b>85</b>

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Trois stéréo-isomères possibles du lactide.....	4
<b>Figure 1.2</b> : PLA majoritairement isotactique avec stéréorreur.....	6
<b>Figure 1.3</b> : Portions <i>meso</i> et chirale de polyoléfines.....	7
<b>Figure 1.4</b> : Portion d'un spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de PLA, assignation des diades.....	8
<b>Figure 1.5</b> : Région méthine d'un spectre RMN $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ de PLA, assignation des tétrades.....	9
<b>Figure 1.6</b> : PLA isotactique avec stéréorreur par contrôle en fin de chaîne.....	12
<b>Figure 1.7</b> : PLA isotactique avec stéréorreur par contrôle du site catalytique.....	12
<b>Figure 1.8</b> : Exemple de catalyseur à base d'étain .....	13
<b>Figure 1.9</b> : Type de catalyseur à base d'aluminium.....	14
<b>Figure 1.10</b> : Complexes métalliques préparés avec le ligand <i>nacnac</i> <sup>Ar</sup> .....	15
<b>Figure 1.11</b> : Complexes de <i>nacnac</i> Zn et <i>nacnac</i> Mg tri et tétradentates .....	17
<b>Figure 1.12</b> : Exemples de phénolates de zinc .....	18
<b>Figure 1.13</b> : Ligands diimines ( <i>nacnac</i> ) étudiés .....	19
<b>Figure 1.14</b> : Changement de symétrie.....	20
<b>Figure 1.15</b> : Complexes métalliques étudiés.....	20
<b>Figure 2.1</b> : X-Ray crystal structure of <b>2.2b</b> .....	29
<b>Figure 2.2</b> : X-Ray crystal structure of <b>2.4</b> .....	34
<b>Figure 2.3</b> : X-Ray crystal structure of <b>2.6b</b> .....	36
<b>Figure 2.4</b> : X-Ray crystal structure of <b>2.7a</b> .....	38
<b>Figure 2.5</b> : Dependence of conversion and probability of alternating <i>R,R/S,S</i> - enchainment ( $P_r$ ) on polymerisation time .....	39
<b>Figure 2.6</b> : Apparent decrease of $P_r$ in PLA treated with <b>2.7a</b> , determined from decoupled $^1\text{H}$ NMR by $P_r = 2 \cdot (I_{rnr} + I_{mmr/rmm}) / (I_{total})$ , presuming the absence of <i>rr</i> - triads .....	41
<b>Figure 2.7</b> : Methine region of PLA $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra before (top) and after (bottom) treatment with 5% <b>2.7a</b> for 4 days .....	42
<b>Figure 3.1</b> : Synthèse du Cl- <i>nacnac</i> <sup>Bn</sup> ZnOiPr ( <b>3.3</b> ).....	60

<b>Figure 3.2</b> : Dépendance de la conversion et du $P_m$ en fonction du temps de polymérisation .....	61
<b>Figure 3.3</b> : Exagération de l'encombrement venant du chlorure et équilibre de rotation des substituants benzyliques .....	62
<b>Figure 4.1</b> : Crystal structure of <b>4.2</b> .....	70
<b>Figure 4.2</b> : Crystal structure of <b>4.4</b> .....	71
<b>Figure 4.3</b> : Left: Increase of stereocontrol at low temperatures. Right: Decoupled $^1\text{H}$ NMR spectra of the methine regions of PLA obtained at 0 °C and at -26 °C .....	73
<b>Figure 4.S1</b> : Logarithmic plot of relative <i>rac</i> -lactide concentration versus time.....	82
<b>Figure 4.S2</b> : Decrease of the concentration of <b>4.4</b> (blue circles) and <i>rac</i> -lactide (red squares) with time .....	82
<b>Figure 4.S3</b> : Correlation between the apparent first-order rate constants at 10, 20 and 30 min and the relative concentration of active catalytic species.....	83
<b>Figure 4.S4</b> : Variation of $P_m$ with time in two polymerisations at -17 °C and [Mg] to [lactide] ratios of 1:300 and 1:500 .....	84
<b>Figure 5.1</b> : Catalyseurs idéalisés .....	87



## Liste des schémas

<b>Schéma 1.1</b> : Formation du PLA par polymérisation par ouverture de cycle à partir de l'acide lactique.....	3
<b>Schéma 1.2</b> : Représentation de la tacticité du PLA.....	5
<b>Scheme 2.1</b> .....	27
<b>Scheme 2.2</b> .....	28
<b>Scheme 2.3</b> .....	32
<b>Scheme 2.4</b> .....	33
<b>Scheme 2.5</b> .....	33
<b>Scheme 2.6</b> .....	35
<b>Scheme 4.1</b> .....	69
<b>Scheme 4.2</b> .....	69
<b>Scheme 4.3</b> : Simplified competitive isomerisation/polymerisation mechanism under catalytic-site control.....	74

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Probabilité des tétrades basée sur les statistiques de Bernoulli.....	10
<b>Table 2.1</b> : Selected bond distances [Å] and bond angles [deg] for crystal structures of <b>2.4</b> , <b>2.6b</b> and <b>2.7a</b> .....	30
<b>Table 2.2</b> : <i>rac</i> -Lactide polymerisations with <b>2.7a</b> .....	40
<b>Table 2.3</b> : Changes in tetrad distribution of PLA after exposure to <b>2.7a</b> for 4 days	42
<b>Table 2.4</b> : <i>rac</i> -Lactide polymerisations with <b>2.7b</b> .....	43
<b>Table 2.5</b> : Influence of the presence of additional Lewis base in lactide polymerisations with <b>2.7b</b> .....	45
<b>Table 2.6</b> : Details of X-Ray diffraction studies.....	54
<b>Table 2.7</b> : Addition of additional polymer to polymerisations of lactide with <b>2.7a</b>	58
<b>Table 4.S1</b> : Lactide polymerizations with <b>4.4</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	81

## Liste des abréviations et unités

« <i>m</i> »	diade <i>meso</i>
« <i>r</i> »	diade racémique
Å	degré ångström
Ac	acétyle
Ar	aryle
Bn	benzyle
cat	catalyseur
conv	conversion
d	doublet
<i>D</i> -	énantiomère dextrogyre
dd	doublet de doublet
dipp	2,6-diisopropylphényle
equiv	équivalent
Et	éthyle
h	heure
<i>I</i> <sub>d</sub>	intégrale droite
<i>I</i> <sub>g</sub>	intégrale gauche
<i>i</i> Pr	isopropyle
<i>J</i>	constante de couplage
K	degré Kelvin
<i>L</i> -	énantiomère lévogyre
L	ligand
m	multiplet
Me	méthyle
MHz	mégahertz
min	minute
mM	millimolaire
mol	mole

$M_p/M_n$	polymolécularité d'un polymère
<i>nacnac</i>	$\beta$ -diketiminat, diiminat
<i>o</i>	position ortho
$^\circ/\text{deg}$	degré
$^\circ\text{C}$	degré Celsius
Ph	phényle
PLA	polylactide, acide polylactique
$P_m$	probabilité de générer un diade « <i>m</i> » par insertion
ppm	partie par million
$P_r$	probabilité de générer un diade « <i>r</i> » par insertion
Py	pyridine
q	quadruplet
<i>rac-</i>	mélange racémique
RMN/NMR	résonance magnétique nucléaire / nuclear magnetic resonance
s	singulet
sept	septuplet
t	triplet
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butyle
THF	tétrahydrofurane
$\delta$	déplacement chimique
$\mu$	micro

## **Remerciements**

Cher lecteur, chère lectrice,

vous qui s'apprêtez à dévorer ce mémoire, sachez que je tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de cet ouvrage.

Particulièrement, le professeur Frank Schaper pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche. Sa disponibilité, sa rigueur de travail, sa passion pour la science sont des qualités qui m'ont été transmises tout au long de ces deux années de travail.

Merci aussi à Paul O. Oguadinma et Todd Whitehorne pour leur joie de vivre ainsi que leur aide apportée à la résolution de structures cristallines.

Également un merci spécial à Boris Vabre, pour ses travaux de stage présentés dans ce mémoire au chapitre 3, sans qui l'ambiance au laboratoire n'aurait pas été la même.

Et ce brin de folie nécessaire en chimie.

# Chapitre 1 - Mise en contexte

---

---

Ces dernières décennies et particulièrement depuis la montée fulgurante et l'incessante fluctuation des prix des produits issus de l'industrie pétrolière, il a fallu chercher des alternatives viables et renouvelables pouvant remplacer ces produits non seulement à un moindre coût mais également dans une perspective plus écologique.

Une de ces alternatives est l'acide polylactique ou le polylactide (PLA) qui constitue un intéressant substitut aux polymères issus de l'industrie pétrolière par exemple les polyoléfines.<sup>1,2</sup>

## 1.1 Historique et production du polylactide

Dans le vaste monde des polymères, la grande majorité provient de l'industrie pétrochimique mais une tendance a vu le jour, suivant l'influence des prix du pétrole, celle de polymériser des unités monomériques contenues dans les plantes.<sup>3</sup> Le PLA est un de ceux-ci.

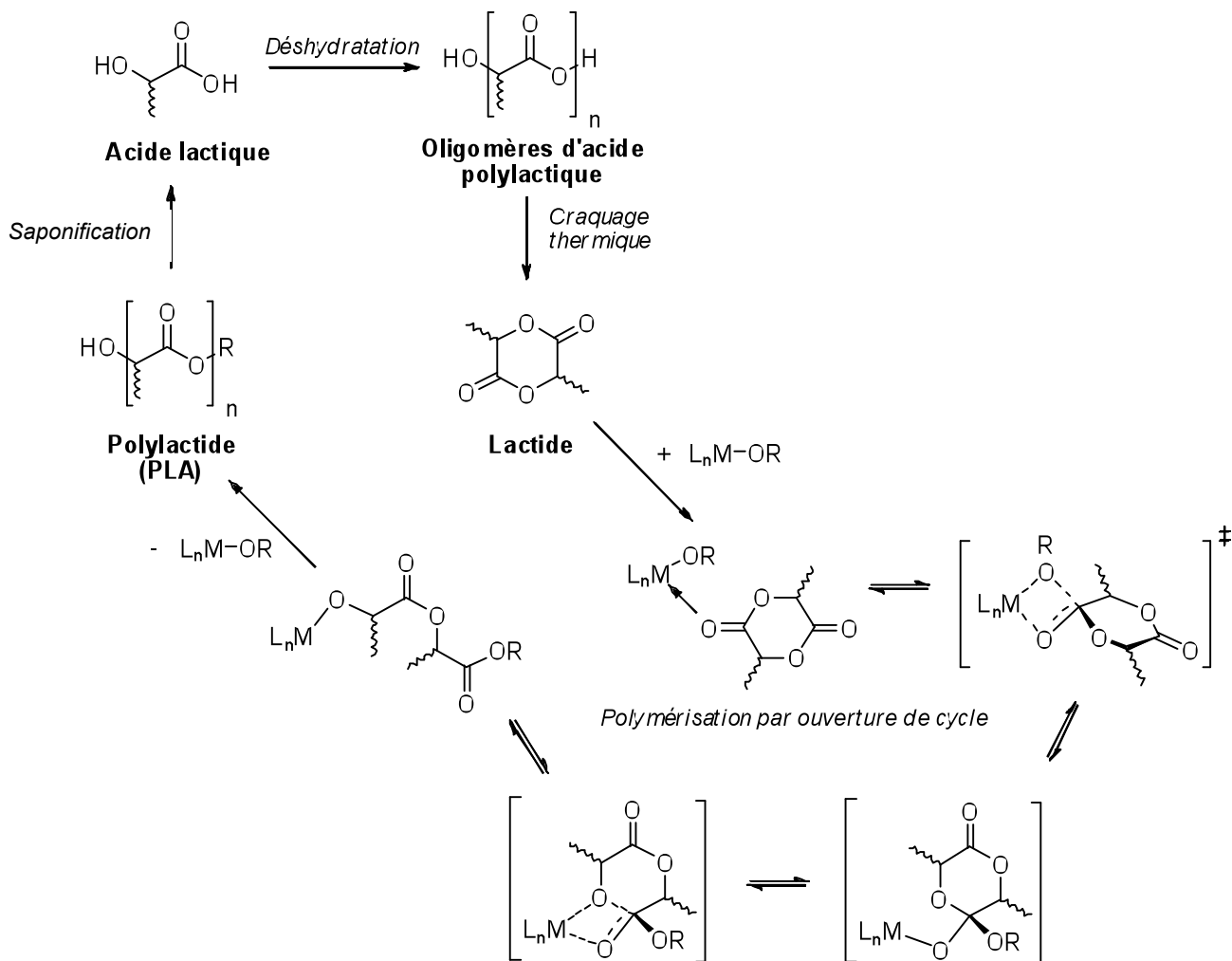
Dans la nature, l'acide lactique est obtenu par fermentation bactérienne des sucres issus majoritairement des plantes sucrières, les plus courants étant l'amidon du maïs, le sucre de la betterave ou le sucre de la canne à sucre.<sup>4</sup> Toutefois, la polymérisation directe de l'acide lactique ne tend pas vers des polymères utiles

industriellement. En effet, chaque réaction de polymérisation génère une molécule d'eau qui réagit avec les groupements esters du polymère et dégrade la chaîne polymérique formée en de toutes petites unités polymériques.<sup>5</sup> On observe alors un PLA de faible masse moléculaire. De plus, comme pour toutes polymérisations par étape, il y a un mauvais contrôle de la masse moléculaire.

Une façon d'éviter la production de molécules d'eau est de dimériser préalablement l'acide lactique en un lactide cyclique qui devient le monomère de départ (Schéma 1.1). Il faut d'abord créer de petites chaînes polymériques de 4 à 20 unités d'acide lactique appelés oligomères et ensuite les dépolymériser de façon catalytique pour former le lactide. Même si cette étape génère aussi des molécules d'eau, elles peuvent être séparées avant l'étape de polymérisation.<sup>6</sup> Le lactide entre ensuite dans un cycle catalytique et le PLA est produit via une polymérisation par ouverture de cycle (Schéma 1.1). Il est alors possible d'augmenter considérablement la masse moléculaire du PLA.<sup>1</sup>

Cette polymérisation peut être décrite comme étant vivante ou non. Pour nous, la polymérisation vivante est une réaction de polymérisation dans laquelle il n'y a pas de terminaison (réaction de transfert de chaîne), et où les chaînes de polymères restent liées au catalyseur tant qu'il reste des molécules de monomères à ajouter aux chaînes.

**Schéma 1.1** : Formation du PLA par polymérisation par ouverture de cycle à partir de l'acide lactique



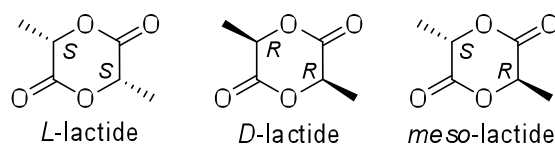
Un des grands avantages du PLA et sans doute ce qui lui vaut cet intérêt récent, est qu'il est issu de sources renouvelables et qu'il est biodégradable et biocompatible.<sup>7</sup> Sa production aiderait à réduire la consommation de ressources pétrochimiques non-renouvelables. Comme les plastiques à base de PLA conservent les propriétés physiques intéressantes des polymères traditionnels, on le retrouve dans le domaine de l'emballage. Également biocompatible, il est présent dans le domaine médical comme capsule à ingestion lente ou comme suture biodégradable.<sup>8</sup>



## 1.2 Polymérisation du lactide et tacticité du polymère

Lors du processus de dépolymérisation dans la synthèse commerciale du lactide, il en résulte une perte partielle de pureté optique de la molécule et un mélange résiduel de trois isomères possibles.<sup>9</sup> Comme le lactide a deux centres stéréogéniques, on ne peut donc retrouver que le *L*-, le *D*- et le *meso*-lactide (Figure 1.1).

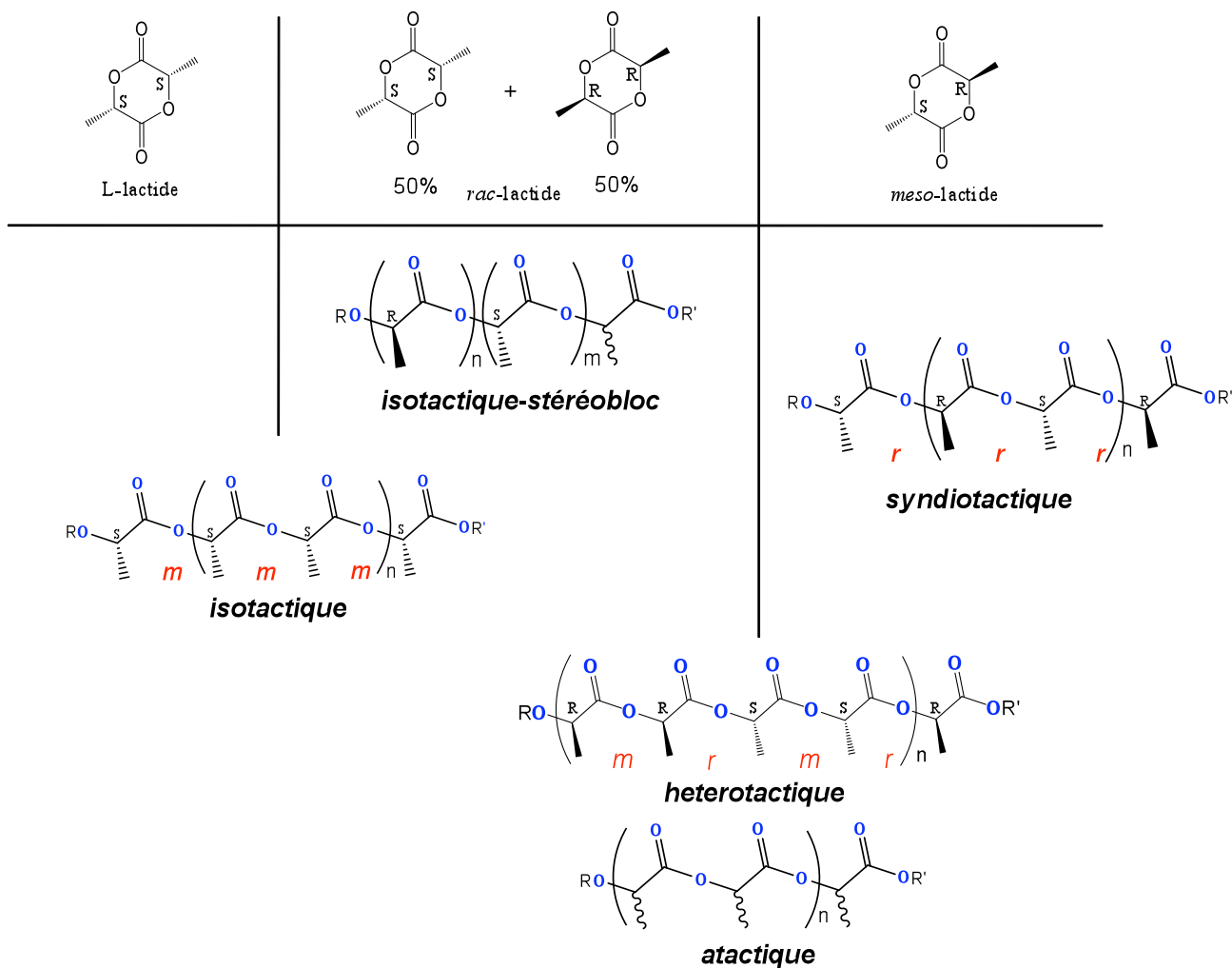
**Figure 1.1** : Trois stéréo-isomères possibles du lactide



De toute évidence, la chiralité du lactide de départ aura une influence sur celle du PLA résultant. On verra donc quatre grandes catégories de polymères classés selon leur tacticité (la fréquence d'alignement des centres chiraux) (Schéma 1.2). L'isotacticité, où tous les centres chiraux sont alignés du même côté, s'obtient le plus facilement à partir des lactides énantiopures *L*- ou *D*-. La syndiotacticité, où les centres chiraux alternent consécutivement, ne s'obtient qu'à partir du *meso*-lactide et encore faut-il que le catalyseur choisisse d'insérer sélectivement un des centres chiraux avant l'autre et toujours dans le même ordre. Si l'ordre alterne, on se retrouve avec un polymère hétérotactique, où s'enchaîne consécutivement *une paire* de centres chiraux identiques. À partir du *rac*-lactide, on obtient alternativement le PLA isotactique, si le catalyseur préfère sélectivement un énantiomère avant l'autre ou le PLA hétérotactique, si la préférence est pour une insertion alternante des

énantiomères. Pour terminer, un catalyseur sans sélectivité léguera au polymère une tacticité dite atactique où centres chiraux sont distribués au hasard.

**Schéma 1.2** : Représentation de la tacticité du PLA



Le défi à la base du projet est de faire la synthèse d'un PLA isotactique à partir d'un mélange racémique de lactide (*rac*-lactide).

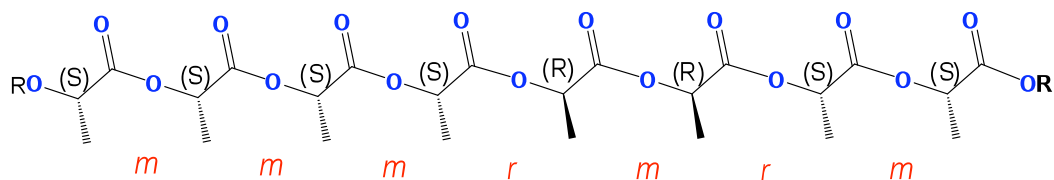
### 1.3 Analyse RMN du PLA

La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) est l'outil principal pour déterminer la tacticité des polylactides. On peut utiliser la RMN du carbone 13 ou un découplage homonucléaire en proton.

#### 1.3.1 Les diades

Les diades sont une notion importante pour caractériser le PLA et en déterminer la tacticité. Comme celui-ci contient des carbones chiraux, la régularité de leur alignement changera l'environnement chimique des carbones adjacents. Un diade représente en fait deux carbones chiraux consécutifs. Si on en considère un troisième, cet ensemble est nommé triade, un quatrième, tétrade, et ainsi de suite. Si ces deux carbones consécutifs sont de même chiralité, on appellera ce diade *meso* ou « *m* ». Dans le cas contraire, le diade est racémique ou « *r* ».<sup>10</sup> Pour donner un exemple, imaginons un PLA isotactique issu du *rac*-lactide dont une unité de l'autre énantiomère aurait été insérée par erreur (Figure 1.2). En plus du tétrade *mmm* initial, on voit alors l'apparition de quatre nouveaux tétrades différents *mmr*, *mrm*, *rmr* et *rmm*. Ces tétrades sont détectables par RMN.

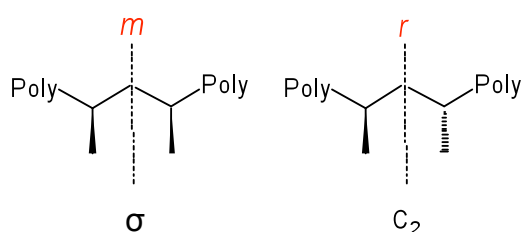
**Figure 1.2** : PLA majoritairement isotactique avec stéréoerreur



Cette nomenclature est inspirée de celle des polyoléfines comme le polypropylène, le polystyrène, etc., où deux substituants qui se suivent du même côté

de la chaîne polymérique ressemble à un composé *meso* et où deux substituants consécutifs de chaque côté de la chaîne rappelle un composé chiral avec un axe  $C_2$  (Figure 1.3).<sup>10,11</sup>

**Figure 1.3** : Portions *meso* et chirale de polyoléfines

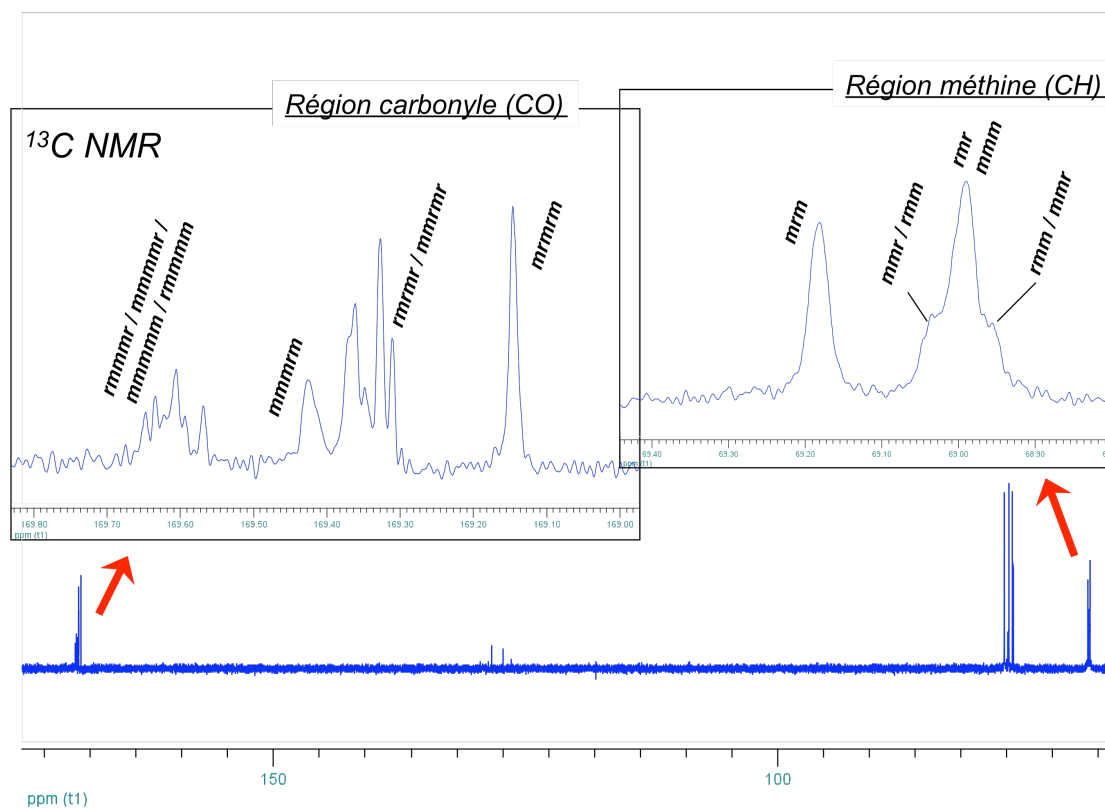


Naturellement, compte tenu de la présence du groupe ester dans le PLA au lieu du CH<sub>2</sub> comme dans les polyoléfines, ces éléments de symétrie ne sont plus présents. Quelques auteurs préfèrent donc nommer ces diades « *i* » (isotactique) et « *s* » (syndiotactique) au lieu de « *m* » et « *r* ». Pour une raison de continuité, la nomenclature choisie dans ce document est « *m* » et « *r* ».

### 1.3.2 Analyse du PLA par RMN $^{13}C\{^1H\}$

La RMN  $^{13}C\{^1H\}$  permet de détecter les trois carbones du PLA dans trois différentes régions du spectre. Le carbone du groupement méthyle apparaît vers 13 ppm, le carbone chiral (C-H) vers 69 ppm et celui du carbonyle (C=O) vers 169 ppm. Selon la tacticité du PLA, on différenciera des tétrades dans la région méthine et des sexades dans la région carbonyle ( $\delta \pm 0,5$  ppm) (Figure 1.4).<sup>12</sup>

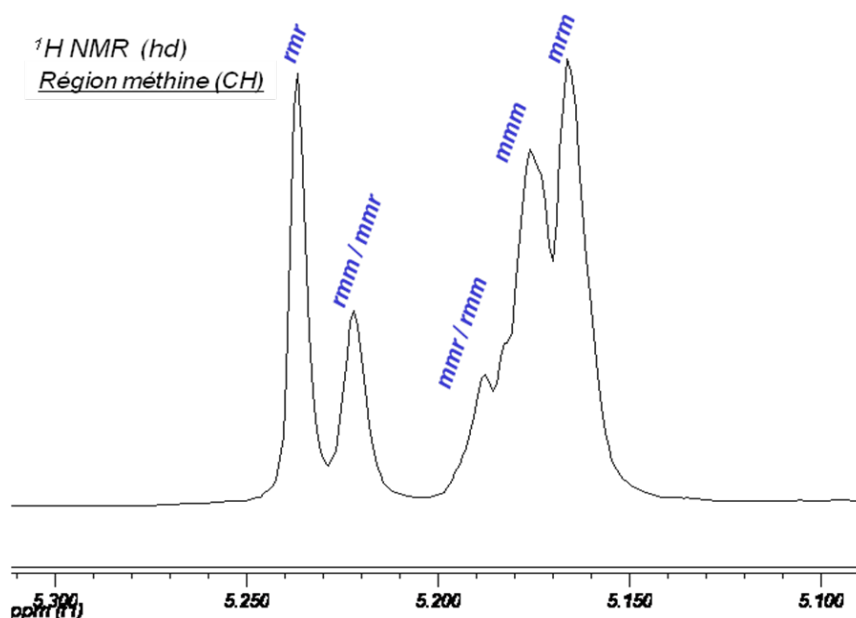
**Figure 1.4** : Portion d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de PLA, assignation des diades<sup>13</sup>



### 1.3.3 Analyse du PLA par RMN $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$

La RMN  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$  permet de simplifier les spectres protons du PLA. Elle consiste en une irradiation de l'échantillon à la même fréquence que celle des protons du groupement méthyle (autour de  $\delta = 1,59$  ppm) afin d'en atténuer complètement le signal. Du même coup, le proton méthine (C-H) ne couple plus avec les autres protons et apparaît en singulet plutôt qu'en quadruplet. Comme ce proton est dans un environnement chimique chiral, la notion de diades s'applique toujours et une série de pics sortiront dans la même région (autour de  $\delta = 5,20$  ppm).<sup>14</sup> Selon la tacticité du PLA, on différenciera des tétrades dans la région méthine (Figure 1.5).

**Figure 1.5** : Région méthine d'un spectre RMN  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$  de PLA, assignation des tétrades<sup>14</sup>



#### 1.3.4 Détermination du $P_m$ et du $P_r$

La lettre  $P$  représente la probabilité d'insertion d'un monomère dans une chaîne polymérique.  $P_m$  est donc la probabilité d'une insertion de deux énantiomères identiques à la suite de l'autre, ou en d'autres mots, la probabilité de générer un diade «  $m$  » par insertion.  $P_r$  suit la même logique avec les diades «  $r$  ». On détermine la valeur de  $P_m$  ou de  $P_r$  en fonction des probabilités d'apparition des tétrades selon les statistiques de Bernoulli (Tableau 1.1).<sup>15</sup> De toute évidence, le choix des tétrades est déterminé par le type de lactide de départ choisi. Un fait important est qu'à chaque insertion, le lactide ajoute deux centres stériques à la chaîne polymérique. À partir d'un lactide énantiopure ( $L$ - ou  $D$ -), on ne peut obtenir que des tétrades *mmm*. Le *rac*-lactide contient déjà un diade «  $m$  » et le *meso*-lactide un diade «  $r$  », donc le PLA issu d'un mélange racémique de lactide  $L$ - et  $D$ - aura toujours au moins 50 % de

diades « *m* », ou un diade sur deux sera « *m* », donc impossible de retrouver des tétrades *rrr*. C'est l'inverse dans le cas du *meso*-lactide où jamais deux diades « *m* » ne se suivront et un sur deux sera « *r* ».

**Tableau 1.1** : Probabilité des tétrades basée sur les statistiques de Bernoulli<sup>15</sup>

tétrade	Probabilité	
	<i>rac</i> -lactide	<i>meso</i> -lactide
[ <i>mmm</i> ]	$P_m^2 + P_r P_m/2$	0
[ <i>mmr</i> ]	$P_r P_m/2$	0
[ <i>rmm</i> ]	$P_r P_m/2$	0
[ <i>rmr</i> ]	$P_r^2/2$	$(P_m^2 + P_r P_m)/2$
[ <i>rrr</i> ]	0	$P_r^2 + P_r P_m/2$
[ <i>rrm</i> ]	0	$P_r P_m/2$
[ <i>mrr</i> ]	0	$P_r P_m/2$
[ <i>mr m</i> ]	$(P_r^2 + P_r P_m)/2$	$P_m^2/2$

Maintenant, pour calculer le  $P_r$  du PLA obtenu, on se fie au spectre RMN  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$  (exemple Figure 1.5) d'un PLA obtenu à partir du *rac*-lactide où ont été identifiés les pics correspondants aux différents tétrades. Deux parties sont facilement intégrables, celle de gauche ( $I_g$ ) où les tétrades *rmr* et *mmr/rmm* (on ne peut pas distinguer *mmr* de *rmm*) apparaissent et celle de droite ( $I_d$ ) montrant les *rmm/mmr*, *mmm* et *mr m*. En se fiant au Tableau 1.1, on assigne les probabilités correspondantes donc le ratio de  $I_g$  sera

$$\frac{I_g}{I_g + I_d} = \frac{P_r^2/2 + P_r P_m/2}{1}$$

Sachant que  $P_m = 1 - P_r$ , l'expression se simplifie en

$$\frac{I_g}{I_g + I_d} = \frac{P_r}{2}$$

## 1.4 Catalyseurs les plus souvent utilisés

Un catalyseur idéal en polymérisation aurait une haute activité catalytique, pourrait produire un polymère avec une haute masse moléculaire mais une faible polymolécularité et contrôlerait l'insertion de façon stéréosélective. Il doit aussi être peu toxique, abordable et préférentiellement incolore et inodore. Durant la dernière décennie, de nombreux systèmes catalytiques répondant aux critères ont été recensés.<sup>16</sup> Également, un vaste réseau de ligands a été employé laissant la porte ouverte à une bibliothèque complète de catalyseurs. Ces ligands donnent la possibilité de varier l'environnement stérique autour du site catalytique ainsi que son acidité de Lewis.<sup>17</sup>

Dans cette section, on ne présentera que quatre familles de catalyseurs qui ont laissé leurs traces. Elles sont classées selon la nature du centre métallique, les catalyseurs d'étain, d'aluminium, de zinc et de magnésium.

### 1.4.1 Deux mécanismes en compétition

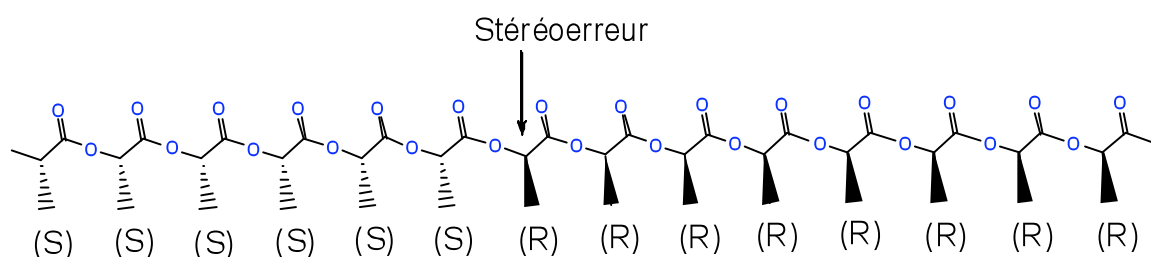
Plusieurs de ces systèmes catalytiques qui présentent un bon contrôle stéréosélectif ont révélé deux mécanismes en compétition lors de l'insertion du monomère : un contrôle en fin de chaîne et un contrôle venant du site catalytique.<sup>18</sup> Ce sont deux concepts qui ont permis de mieux comprendre l'interaction métal-lactide lors de la polymérisation et ont grandement influencé la structure et la forme de nouveaux ligands. En définition,



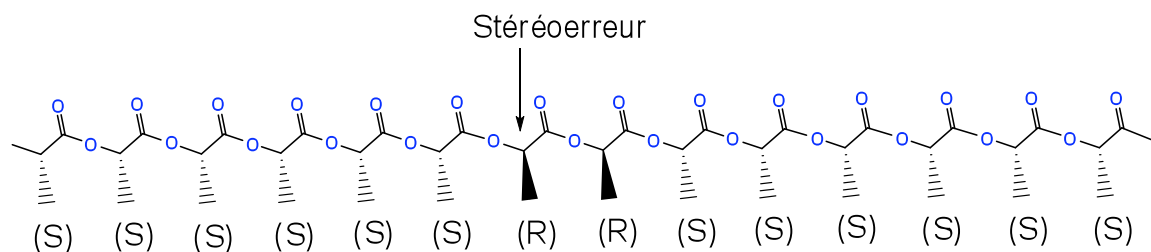
- 1) Contrôle en fin de chaîne survient quand la stéréochimie de la dernière unité monomérique insérée influence la stéréochimie de l'insertion subséquente. Ce type de contrôle est observé régulièrement dans des systèmes exploitant de spacieux ligands encombrant stériquement le site actif ;
- 2) Contrôle du site catalytique ne dépend que de l'environnement imposé par le ligand. Dans ce cas, le catalyseur devient celui qui impose le choix de la stéréosélectivité à cause des interactions stériques entre le monomère et la structure du catalyseur.

Pour donner un exemple concret de la tacticité que pourrait avoir un PLA issu de ces deux types de contrôle avec une stéréoerreur, voici deux possibilités (Figures 1.6, 1.7).

**Figure 1.6** : PLA isotactique avec stéréoerreur par contrôle en fin de chaîne



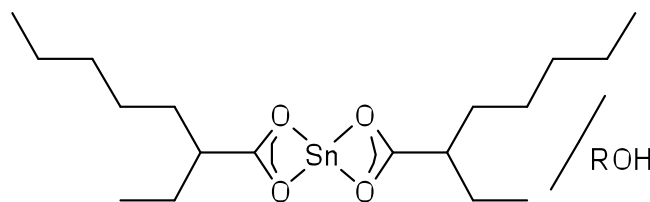
**Figure 1.7** : PLA isotactique avec stéréoerreur par contrôle du site catalytique



### 1.4.2 Précurseurs à base d'étain

Les systèmes catalytiques à base d'étain sont pour la majorité des complexes de Sn(II). Les pionniers ont été ceux arborant des ligands 2-éthylhexanoate (octoate)

**Figure 1.8** : Exemple de catalyseur à base d'étain



mis en présence d'un alcool comme co-initiateur (Figure

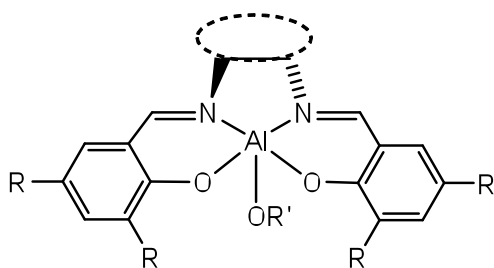
1.8).<sup>19,20</sup> L'activité catalytique de ce type de composé est de faible à moyenne (140 °C, 24 h)

pour une conversion > 85 % de lactide mais le problème majeur est qu'il y a peu de contrôle stéréosélectif sur l'insertion des monomères. D'autres catalyseurs de Sn(II) plus récents arborant des ligands *o*-aminophenolate substitués et un groupement initiateur NR<sub>2</sub> ont été développés et donnent un PLA à légère préférence hétérotactique ( $P_r = 0.62-0.65$ ).<sup>21</sup>

### 1.4.3 Catalyseurs à base d'aluminium

On retrouve dans la littérature une sélection de catalyseurs à base d'aluminium utilisés pour la polymérisation des lactides par ouverture de cycle mais les plus étudiés ont été les alkoxydes d'aluminium portant des ligands de type SALEN (*N,N'*-bis(salicylaldimine)-1,2-éthylènediamine) (Figure 1.9).<sup>22</sup> Par exemple, Coates, Feijen et Nomura ont montré que d'excellents niveaux de contrôle stéréosélectif pouvaient être atteints pour la polymérisation du *rac*-lactide.<sup>23,24,25</sup> En effet, en chauffant à 70 °C, un PLA de  $P_m > 0,90$  et de polymolécularité de 1,1 a été obtenu lorsque le squelette est achiral par mécanisme en fin de chaîne. Il est possible

**Figure 1.9** : Type de catalyseur à base d'aluminium



d'induire un environnement chiral au complexe selon la nature du ligand. La chiralité induite par le ligand *R,R*-SALEN, par exemple, permet une sélectivité de 70:30 résiduelle entre le *L*- et le *D*-lactide d'un mélange racémique et on obtient une

microstructure du PLA avec un minimum de 80 % de tétrades *mmm*.<sup>26</sup> Curieusement, un PLA partiellement isotactique a été aussi obtenu avec un ligand SALEN achiral. Donc, les deux mécanismes, contrôle en fin de chaîne et contrôle du site catalytique, sont présents en même temps pour ces catalyseurs. C'est également avec l'aluminium que l'on trouve des catalyseurs chiraux de type (*R*)-SalBinap capables d'engendrer un PLA syndiotactique avec une sélectivité de 96 % à partir du *meso*-lactide.<sup>27</sup> Étonnamment, si on utilise un mélange racémique de ces mêmes catalyseurs (*rac*-SalBinap), on retrouve un PLA hétérotactique à partir du *meso*-lactide. Les auteurs expliquent ce mécanisme par un *échange de polymère avant l'insertion*.<sup>24</sup> Ces ligands ont permis d'approfondir le mécanisme de coordination réversible du lactide au complexe métallique. Toutefois, les polymérisations atteignent > 95 % de conversion du lactide en plus de 14 h et il est nécessaire de chauffer autour de 60 °C.<sup>23-27</sup> C'est une activité trop basse pour une application industrielle.

#### 1.4.4 Catalyseurs de zinc et de magnésium

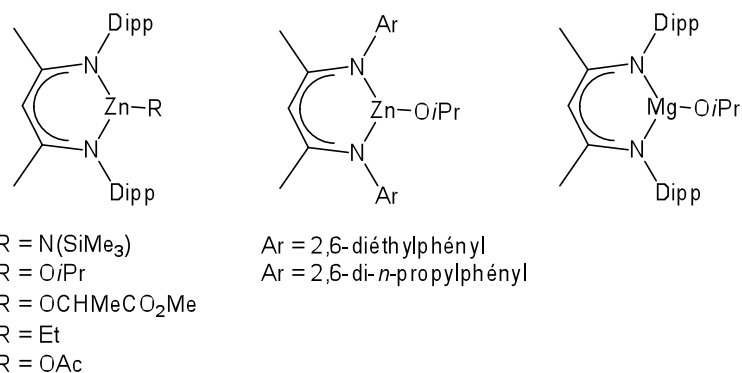
Les catalyseurs à base de zinc et de magnésium sont les plus prometteurs pour des applications industrielles compte tenu de leur faible coût, leur grande activité

catalytique et leur toxicité minimale. Une vaste gamme de ligands a été testée avec ces centres métalliques, en voici quelques-uns.

### Le ligand $\beta$ -diiminate

Un rapport émis par Coates *et al.* propose le ligand *nacnac*<sup>dipp</sup> (dipp = 2,6-diisopropylphényl, Figure 1.10) qui une fois coordonné à un alcoxyde de Zn(II) engendre une polymérisation stéréosélective du *rac*-lactide via un contrôle en fin de chaîne.<sup>28</sup> Ce dernier est élaboré en deux étapes, on coordonne d'abord le ligand en déprotonant le  $\text{Zn}[(\text{NSiMe}_3)_2]_2$  formant l'intermédiaire amide que l'on fait ensuite réagir avec un alcool pour former l'alcoxyde. Le  $[\text{nacnac}^{\text{dipp}}\text{ZnOiPr}]_2$ , présenté sous forme de dimère ponté, s'est avéré très actif pour la polymérisation du *rac*-lactide à 20 °C avec un taux de conversion de 98 % en 20 min. Le PLA obtenu a montré une polymolécularité fine ( $M_p/M_n = 1,10$ ) et un  $P_r = 0,90$ , déterminé par un contrôle en fin de chaîne, donc hautement hétérotactique.<sup>29</sup> Un fait intéressant, la stéréorégularité est augmentée à basse température et un  $P_r = 0,94$  est atteint à 0 °C. Depuis ce temps, une série de complexes de Zn(II) portant des ligands avec un squelette diiminate a été étudiée avec intérêt. **Erreur ! Signet non défini.**

**Figure 1.10** : Complexes métalliques préparés avec le ligand *nacnac*<sup>Ar</sup>



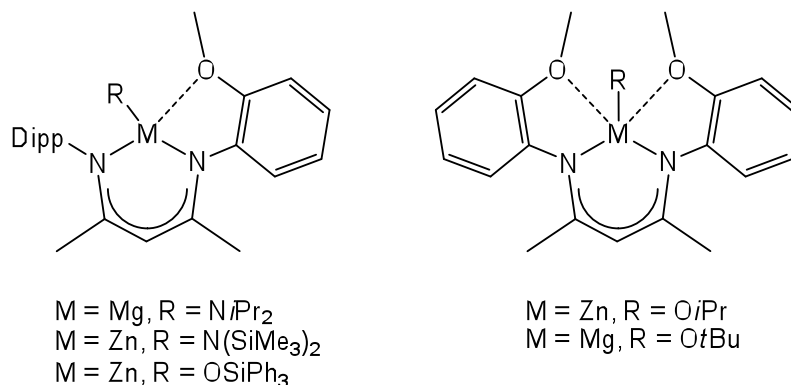
On a effectué des changements sur le ligand du complexe métallique ainsi qu'au groupement initiateur lui-même (Figure 1.10). Les auteurs ont remarqué un accroissement dans l'activité catalytique dépendamment de la nature du groupement initiateur. L'utilisation de groupements alcoxydes s'est avérée être la plus efficace étant donné qu'ils s'apparentent à l'alcoxyde terminal de la chaîne polymérique. Le lactate de méthyle n'a pas montré de changement d'activité significatif alors que l'amide et l'alkyle l'ont diminuée clairement, de même que l'acétate qui a été encore pire. Ils ont aussi établi que le fait de réduire la taille des substituants sur l'azote (Ar = 2,6-diéthylphényl, 2,6-di-*n*-propylphényl) du ligand atténue le contrôle stéréosélectif supportant la proposition du mécanisme régi en fin de chaîne.<sup>15,29,30</sup>

Un complexe dimérique d'alcoxyde de magnésium (Figure 1.10) a attiré l'attention dans cette étude étant plus actif que son analogue de zinc, donnant une conversion totale du *rac*-lactide dans les mêmes conditions en deux minutes.<sup>15</sup> Toutefois, la microstructure du PLA résultante est atactique et la polymolécularité est moins étroite. ( $M_p/M_n = 1,59$ ). Tout porte à croire que l'augmentation de l'activité vient au dépend de la masse moléculaire et du contrôle stéréosélectif.<sup>17</sup> Chisholm *et al.* ont également eu l'idée de solvater un complexe de *tert*-butoxyde de magnésium avec du THF afin de bloquer un site de coordination.<sup>31,32</sup> Le plus intéressant est le résultat sur l'influence des solvants sur la stéréosélectivité, où le précurseur de magnésium a généré un PLA à 90 % hétérotactique dans le THF à partir du *rac*-lactide et atactique dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Amélioration du ligand $\beta$ -diiminate

Le ligand  $\beta$ -diiminate a ouvert la voie à une vaste gamme de modifications de structure basées sur le squelette  $RN=CR-CR=CR-NR$  et vers de nouvelles façons d'améliorer les systèmes catalytiques *nacnac*MX. Une stratégie émergente a été de fixer un ou deux groupements éthers sur l'azote et ainsi former une nouvelle famille de ligands tri et tétradentates élaborés par Gibson et Chisholm (Figure 1.11).<sup>33,34</sup> C'était anticipé que la partie étherée semi-labile servirait à modérer la réactivité de ces complexes par coordination au centre métallique. Cette stratégie s'est avérée efficace seulement pour les complexes de magnésium, la réactivité des homologues de zinc est restée constante.

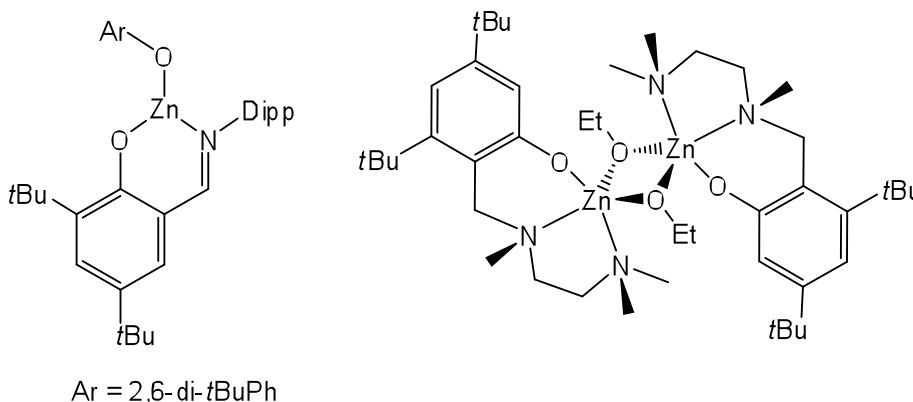
**Figure 1.11** : Complexes de *nacnac*Zn et *nacnac*Mg tri et tétradentates



Une autre stratégie a été d'utiliser des ligands phénolates munis d'un bras aminé (ou ligand monoimine) et leurs nombreux analogues. Ces ligands ont l'avantage de stabiliser les complexes d'amide et d'alcoxyde de zinc et de magnésium. Des complexes de zinc arborant un ligand de type base de Schiff ayant comme groupements initiateurs le bis(trimethylsilyl)amide et le 2,6-*tert*-butylphenoxyde ont été recensés (Figure 1.12).<sup>35</sup> Ces espèces se sont montrées actives en polymérisation d'ouverture de cycle du *L*- et du *rac*-lactide mais plus lente

que celles mentionnées ci-haut (3 et 72 h respectivement pour 90 % de conversion) et n'ont montré aucune préférence stéréosélective. D'autres chercheurs comme Hillmyer et Tolman ont poussé l'étude plus loin en greffant en position *ortho* du groupement phénoxy un bras éthylènediamine rajoutant des sites de coordination au ligand (Figure 1.12).<sup>36</sup> Lorsque coordonné au zinc, le complexe mononucléaire ainsi créé a démontré une surprenante activité catalytique —à une concentration de catalyseur de 0,067 %, 93 % de conversion en 18 minutes— pour la polymérisation du *rac*-lactide et une polymolécularité de  $M_p/M_n = 1,34-1,42$ , mais comme les autres il manque de contrôle stéréosélectif. La diamine « balante » (Figure 1.12) joue un rôle dans l'activité de ce type de catalyseur puisqu'un récent article de Mehrkhodavandi relate une perte considérable de sélectivité et d'activité si l'on change l'éthylènediamine par la cyclohexyldiamine.<sup>37</sup>

**Figure 1.12** : Exemples de phénolates de zinc



### 1.5 L'idée du projet et le défi

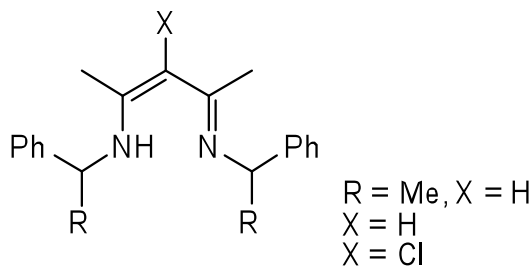
Après avoir fait un court survol des différents précurseurs de polymérisation du lactide disponibles et des possibilités d'amélioration du ligand, nous avons décidé

d'investiguer du côté des précurseurs à base de zinc et de magnésium. Ce sont pour l'instant les plus actifs et ils présentent un bon contrôle stéréosélectif.<sup>16</sup>

Le défi à relever est de préparer du PLA isotactique ou iso-stéréobloc à partir du *rac*-lactide. Pour ce faire, il faudrait un catalyseur qui soit assez sélectif pour insérer seulement un énantiomère ou du moins qu'il ait une tendance à insérer le même énantiomère de façon répétitive. Nous savons que les complexes de *nacnac*Zn-OR sont assez sélectifs pour donner un PLA majoritairement hétérotactique à partir du *rac*-lactide par contrôle en fin de chaîne.

À partir de cette idée, nous avons utilisé deux nouveaux ligands  $\beta$ -diiminates où les groupements aryles sur l'azote sont remplacés par des chaînes alkyles. Le *N,N'*-di(*S*-phényléthyl)-2-amino-4-iminopent-2-ène est chiral et le *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-ène est achiral. Un troisième ligand a été synthétisé, le *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-chloro-ène, où l'on a substitué l'hydrogène du C-H du squelette par un chlorure (Figure 1.13).<sup>38</sup> L'encombrement stérique et les répulsions électroniques de ce dernier repoussent les substituants vers le centre actif

**Figure 1.13** : Ligands diiminates (*nacnac*) étudiés



et obstruent le site de coordination en même temps qu'ils rendent le ligand moins basique.

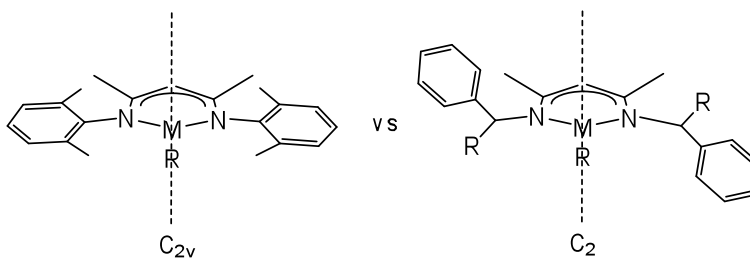
La synthèse de ces ligands a pour but premier de réduire ces complexes

vers une symétrie  $C_2$  plutôt que  $C_{2v}$  avec les aryles et d'introduire un contrôle

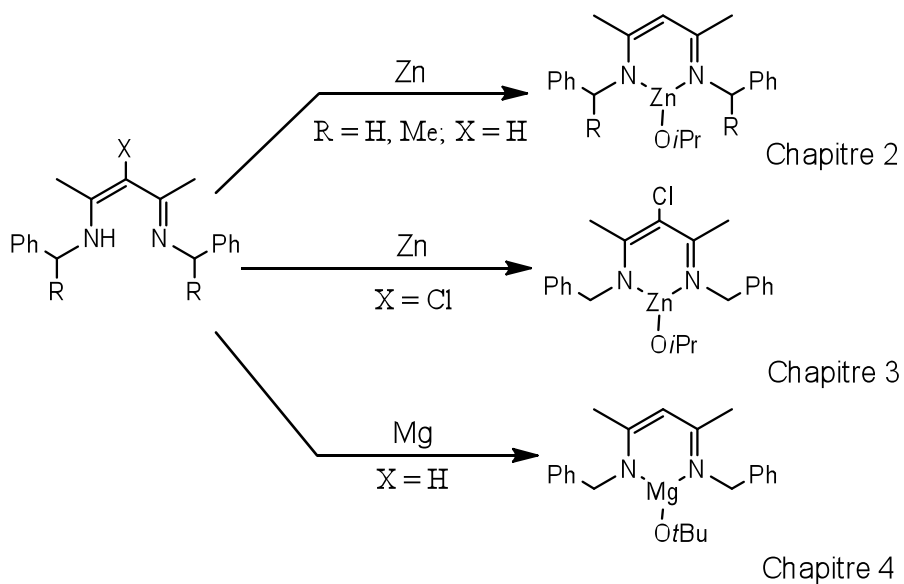


provenant du site catalytique et non pas seulement en fin de chaîne (Figure 1.14). Ils ont été ensuite coordonnés aux métaux (Schéma 1.15) et seront présentés comme suit dans le corps du mémoire.

**Figure 1.14** : Changement de symétrie



**Schéma 1.15** : Complexes métalliques étudiés



## Bibliographie

---

- (1) R. E. Drumright, P. R. Gruber and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1841–1846.
- (2) J. R. Dorgan, B. Braun, J. R. Wegner and D. M. Knauss, *ACS Symposium Series*, Vol. 939, Chapter 7, pp 102–125.
- (3) *Bioplastics Magazine*, Allemagne, <http://www.teamburg.de/bioplastics>, dernier accès: 15/08/2010
- (4) A. N. Vaidya, R. A. Pandey, S. Mudliar, M. S. Kumar, T. Chakrabarti and S. Devotta, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2005, **35**, 429–467.
- (5) M. Biron, in *Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users*, Elsevier Ltd., 1st edn., 2003, ch. 2, p. 32.
- (6) (a) K. Enomoto, M. Ajioka and A. Yamaguchi, *US Pat.*, 5 310 865, 1995; (b) T. Kashima, T. Kameoka, M. Ajioka and A. Yamaguchi, *US Pat.*, 5 428 126, 1995.
- (7) K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, *Bioresource Technology*, 2010, 8493-8501.
- (8) Y. Ikada and H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.*, 2000, **21**, 117–132.
- (9) (a) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 142 023, 1992; (b) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 247 058, 1992; (c) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 247 059, 1993; (d) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 258 488, 1993; (e) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 274 073, 1993; (f) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 357 035, 1994; (g) P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, *US Pat.*, 5 484 881, 1996.
- (10) R.J. Young, *Introduction to Polymers*, ISBN 0412221705.
- (11) R. Paukkeri, T. Vaananen and A. Lehtinen, *Polymer*, 1993, **34**, 2488.
- (12) M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T Kean, M. A. Hillmyer and E. J. Munson, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7700-7707.
- (13) J. E. Kasperczyk, *Macromolecules*, 1995, **28**, 3937-3939.
- (14) G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **121**, 11583-11584.
- (15) B. M. Chamberlain and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3229-3238.
- (16) (a) B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer and W. B. Tolman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2215–2224; (b) J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen and C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 602–626; (c) R. H. Platel, L. M. Hodgson and C. K. Williams, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 11–63.
- (17) C. A. Wheaton, P. G. Hayes and B. J. Ireland, *Dalton Trans.*, 2009, 4832–4846.
- (18) M. H. Chisholm, N. J. Patmore and Z. Zhou, *Chem. Commun.*, 2005, 127–129.
- (19) J. W. Leenslag and A. J. Pennings, *Makromol. Chem.*, 1997, **188**, 1809.

- 
- (20) G. Scwach, J. Coudane, R. Engel and M. Vert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, **35**, 3431-3440.
- (21) N. Nimitsiriwat, V. C. Gibson, E. L. Marshall and M. R. J. Elsegood, *Dalton Trans.*, 2009, 3710-3715.
- (22) P. Hormnirun, E. L. Marshall, V. C. Gibson, R. I. Pugh and A. J. P. White, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**, 15343-15348.
- (23) N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto and T. Kondo, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 4433-4451.
- (24) T. M. Ovitt and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1316-1326.
- (25) Z. Zhong, P. J. Dijkstra and J. Feijen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 4510-4513.
- (26) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, K. T. Quisenberry and Z. Zhou, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2613-2624.
- (27) T. M. Ovitt and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121** (16), pp 4072-4073.
- (28) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11583-11584.
- (29) M. H. Chisholm, S. S. Iyer, M. E. Matison, D. G. McCollum and M. Pagel, *Chem. Commun.*, 1997, 1999-2000.
- (30) M. H. Chisholm, S. S. Iyer, M. E. Matison, D. G. McCollum, M. Pagel and U. Werner-Zwanziger, *Macromolecules*, 1999, **32**, 963-973.
- (31) M. H. Chisholm, J. C. Huffman and K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 222-224.
- (32) M. H. Chisholm, J. Gallucci and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2785-2794.
- (33) A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2004, 570-578.
- (34) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8004-8010.
- (35) M. H. Chisholm, J. C. Gallucci, H. Zhen and J. C. Huffman, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5051-5054.
- (36) C. K. Williams, L. E. Breyfogle, S. K. Choi, W. Nam, V. G. Young, Jr., M. A. Hillmyer and W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11350-11359.
- (37) G. Labourdette, D. J. Lee, B. O. Patrick, M. B. Ezhova and P. Mehrkhodavandi, *Organometallics*, 2009, **28**, 1309-1319.
- (38) B. Vabre, Rapport de stage M2, été 2009.

## Chapitre 2

---

---

# Lactide Polymerization with Chiral $\beta$ - Diketiminato Zinc Complexes

Article reproduit avec la permission d'American Chemical Society.

Copyright 2010.

American Chemical Society, *Organometallics*, 2010, **29**, 2139-2147.

**Frédéric Drouin, Paul O. Oguadinma, Todd J. J. Whitehorne, Robert E.  
Prud'homme and Frank Schaper**

Département de chimie, Université de Montréal, 2900 Boul. E.-Montpetit,  
Montréal, QC, H3T 1J4, Canada

## Chapitre 2 - Polymérisation du lactide par un catalyseur de zinc portant un ligand chiral diiminate

---

---

Ce chapitre est consacré à la première partie du projet qui consiste en la synthèse des ligands organiques *nacnac*<sup>Bn</sup>H et *S,S-nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H ainsi qu'à leur coordination sur un complexe d'isopropanolate de zinc. Les deux catalyseurs résultants, l'un achiral et l'autre chiral, ont été testés en polymérisation du *rac*-lactide afin de voir si l'on pouvait y ajouter un contrôle stéréosélectif provenant du site catalytique.

Les résultats ont fait l'objet d'un article complet qui a été publié dans le journal *Organometallics* le 15 avril 2010 et sont présentés dans ce document en format adapté. Les contributions des auteurs sont attribuées comme suit :

- 1) Contribution personnelle : Toutes les synthèses en laboratoire, travaux d'isolation et analyses RMN du PLA. Rédaction en collaboration avec M. Schaper.
- 2) Contribution des co-auteurs : Oguadinma, Whitehorne – résolution des structures rayons-X. Prud'homme – collaboration pour la détermination des caractéristiques du polymère.

### Abstract

*N,N'*-Di(*S*-phenylethyl)-2-amino-4-imino-pent-2-ene, *S,S*-*nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H, **2.1a**, and *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-imino-pent-2-ene, *nacnac*<sup>Bn</sup>H, **2.1b**, react with ZnEt<sub>2</sub> to form the corresponding *nacnac*ZnEt complexes **2.2a** and **2.2b**. Neither complex is reactive with isopropanol nor methyl lactate to produce the corresponding alkoxide complexes. In reactions with **2.2b**, ligand redistribution occurs and *nacnac*<sup>Bn</sup><sub>2</sub>Zn was obtained. Reaction of **2.1a** and **2.1b** with Zn(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> yielded *nacnac*ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2.6a** and **2.6b**. From further reactions with isopropanol *nacnac*ZnOiPr, **2.7a** and **2.7b**, were obtained. Both complexes were catalytically active for polymerisation of *rac*-lactide with apparent first-order rate constants of  $k_{app} = 0.013 - 0.019 \text{ min}^{-1}$  and  $0.019 - 0.038 \text{ min}^{-1}$  for **2.7a** and **2.7b**, respectively. Obtained polymers were highly heterotactic, with  $P_r = 0.84 - 0.87$  (**2.7a**) and  $0.65 - 0.71$  (**2.7b**). Analysis of remaining monomer after 75% conversion showed negligible ee and indicates that chiral **2.7a** does not show enantioselectivity in *rac*-lactide polymerisation. Complex **2.7a**, but not **2.7b**, catalyzes unselective transesterification of the polymer during and after polymerisation. PLA microstructures in polymerisations with **2.7b** were independent of temperature (23 °C or 0 °C) or monomer/catalyst ratio (100/1 – 400/1). However, slightly higher  $P_r$  values were obtained in the presence of 10-100 equiv MeCN or pyridine. Complexes *nacnac*<sup>Bn</sup><sub>2</sub>Zn, **2.2b**, **2.6b**, and **2.7a** were characterized by an X-ray diffraction study.

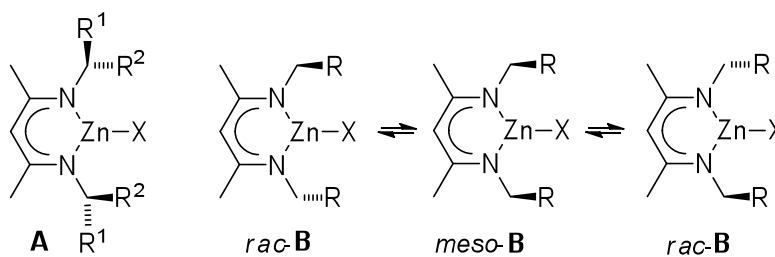
## Introduction

Poly(lactide) (PLA) finds increasing use as a commodity polymer due to its biodegradability and the possibility of deriving the monomer from renewable resources. Numerous catalyst systems for the polymerisation of lactide to PLA have been developed.<sup>1</sup> There is, however, still a remarkable lack of highly active catalyst systems capable of polymerising *rac*-lactide, the racemic mixture of *R,R*- and *S,S*-lactide, to isotactic PLA, which is the tacticity of highest commercial interest. Typically, Sn-based catalysts display high activities, but no stereoselectivity.<sup>2</sup> At most, a slight preference for heterotacticity was observed with diketiminate tin complexes.<sup>3</sup> Chiral SALEN-based aluminum catalysts give rise to isotactic (or block-isotactic) PLA, but only with low to moderate activity.<sup>4,5</sup> Mehrkhodavandi and coworkers recently reported a more active indium system which polymerizes *rac*-lactide with modest isoselectivity ( $P_m = 0.53 - 0.65$ ).<sup>6</sup> Zinc-based catalysts are generally more active than those based on aluminum, but obtaining isotactic enantiopure or stereoblock polymers from *rac*-lactide with these catalysts remains a challenge.

In their seminal work on  $\beta$ -diketiminate zinc complexes, Coates and coworkers obtained highly stereoregular heterotactic PLA<sup>7</sup> from *rac*-lactide by a chain-end control mechanism, which favours alternating insertion of lactide enantiomers.<sup>8</sup> In subsequent works, numerous groups varied substitution patterns, denticity and the metal center (Zn or Mg) of  $\beta$ -diketiminate-based catalysts,<sup>9-15</sup> but stayed close to the “traditional” framework of a diketiminate ligand with aromatic *N*-substituents. In general, heterotactic PLAs with different degrees of stereocontrol were obtained. In

an attempt to gain access to  $C_1$ - or  $C_2$ -symmetric catalysts and to overcome chain-end controlled monomer enchainment with a catalytic-site control mechanism, Chisholm *et al.* investigated diketiminato zinc and magnesium complexes with mono-substituted aryl  $N$ -substituents.<sup>11,15</sup> While isomerisation around the  $N$ -aryl bond was slow compared to polymerisation, the  $C_s$ -symmetric *meso* rotamer proved to be the most active and led to heterotactic PLA. Similar studies of Dove *et al.* using a  $C_1$ -symmetric ligand yielded nearly atactic PLA.<sup>12</sup> Mehrkhodavandi and coworkers incorporated the chiral cyclohexyldiamine-framework, used successfully on indium as the central metal, in tetrahedral zinc complexes, but obtained only low activities and isotacticities.<sup>16</sup>

We recently became interested in derivatives of diketiminate ligands with aliphatic  $N$ -substituents. In contrast to  $N$ -aryl diketiminates, these ligands lend themselves more easily to generate a  $C_2$ -symmetric environment and we were able to prepare a chiral derivative from chiral amines and the respective copper and zirconium complexes.<sup>17-19</sup> Use of diketiminate ligands with aliphatic substituents on nitrogen offers access to complexes which are either inherently chiral (Scheme 2.1, **A**) or which form chiral rotamers (Scheme 2.1, **B**). We will present here the synthesis of two examples for **A** and **B** and their performance in the polymerisation of *rac*-lactide.

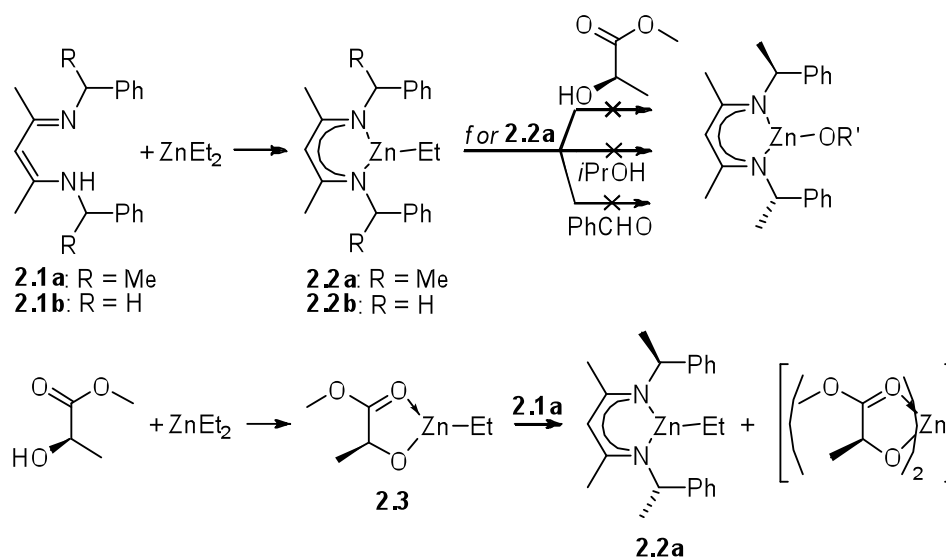


**Scheme 2.1**



## Results and Discussion

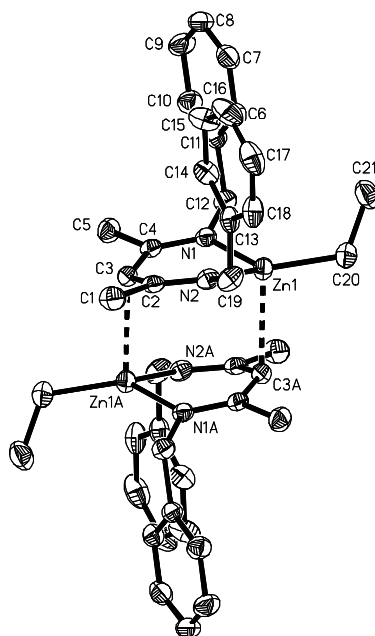
***nacnac*ZnEt complexes.**<sup>20</sup> Following a protocol reported for *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnEt,<sup>21</sup> reaction of diketimines *S,S-nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H, **2.1a**, and *nacnac*<sup>Bn</sup>H, **2.1b**, with ZnEt<sub>2</sub> yielded the corresponding zinc ethyl complexes **2.2a** and **2.2b** in 86% and 95% yield, respectively (Scheme 2.2). Both complexes display similar NMR spectra: a C<sub>2</sub>/C<sub>2v</sub>-symmetric set of resonances for the diketiminate ligand, a triplet at 1.1-1.3 ppm for ZnCH<sub>2</sub>Me and a quartet at 0.3-0.4 ppm for ZnCH<sub>2</sub>Me. As in most asymmetric zinc ethyl complexes, the two diastereotopic ZnCH<sub>2</sub> hydrogen atoms in **2.2a** are not differentiated and appear as a single quartet.



Scheme 2.2

In contrast to other diketimine zinc alkyl complexes, **2.2b** forms a dimer in the solid state (Figure 2.1, only one of two independent molecules is shown). The compound is present as its *meso*-rotamer, with the *N*-benzyl substituents in a *syn*-orientation on the same side of the ligand mean plane. This allows the approach of a

second molecule of *meso*-**2.2b**, which is related to the first by a crystallographic inversion center and coordinates with the central carbon atom in the ligand backbone (C3 or C33) to Zn. Such a close approach of the two ligand mean planes (3.1 Å) is not possible with *N*-aryl substituents for steric reasons. Consequently, *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnR complexes display either three-coordinated Zn centers<sup>12, 22-24</sup> or coordination of an additional donor ligand (RCN, Py) to Zn.<sup>25</sup> Zn-C distances (Table 2.1) are at the higher end of the range observed for *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnEt complexes (1.95 – 1.99 Å).<sup>12, 22, 24, 25</sup> While clearly present, coordination of the backbone carbon atom C3/C33 to Zn is weak (Zn-C: 2.582(2) and 2.539(2) Å) and the Zn atom is only slightly distorted from its trigonal planar coordination with C3/33-Zn-C<sub>Et</sub>/N angles of 96 – 106°, the sum of the N-Zn-N/C<sub>Et</sub> close to 360° (349 and 353°), and displacements of Zn out of the N/N/C<sub>Et</sub> plane of less than 0.4 Å.



**Figure 2.1** : X-ray crystal structure of **2.2b**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. The second independent molecule in the unit cell (Zn2, N3, N4, C31-C51) of essentially identical geometry is not shown. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Table 2.1** : Selected bond distances [ $\text{\AA}$ ] and bond angles [deg] for crystal structures of **2.4**, **2.6b** and **2.7a**

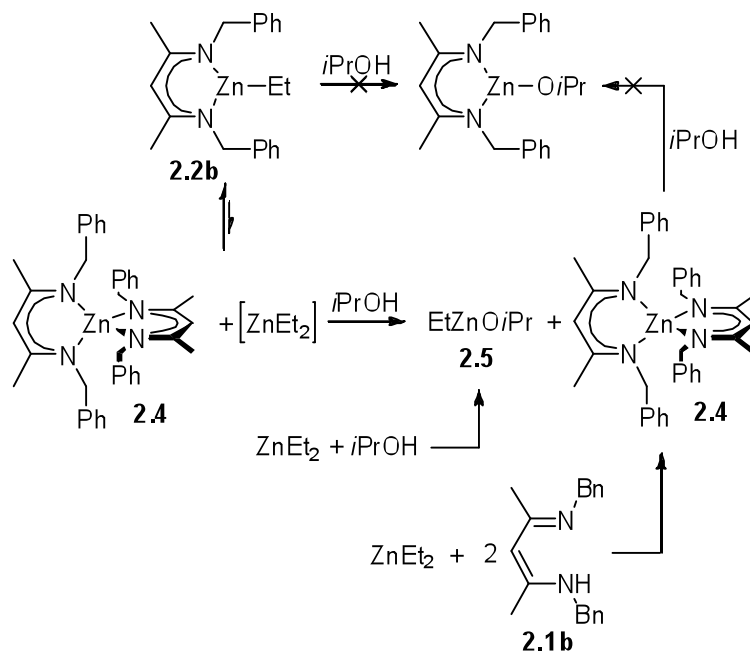
	<b>2.2b</b>	<b>2.4</b>	<b>2.6b</b>	<b>2.7a</b>
Zn1-N1/Zn2-N3	1.990(1) / 2.005(1)	1.983(1)	1.942(2)	1.984(2) / 1.988(2)
Zn1-N2/Zn2-N4	1.988(1) / 1.996(1)	1.989(1)	1.940(2)	2.007(2) / 1.993(2)
Zn-X <sup>a</sup>	1.984(2) / 1.982(3)		1.890(2)	1.971(2) – 2.023(2)
N-Zn-N <sup>b</sup>	95.06(6), 95.28(6)	97.93(7), 98.27(7)	99.61(7)	99.21(8), 99.68(8)
N-Zn-X <sup>c</sup>	119.8(1) – 132.8(1)	114.80(5), 116.08(5)	129.99(7), 130.39(7)	108.91(8) – 130.32(8)
O1-Zn-O2				82.52(6), 82.43(6)

<sup>a</sup> **2.2b**: Zn1-C20, Zn2-C50a; **2.6b**: Zn1-N3; **2.7a**: Zn1/2-O1/2. <sup>b</sup> diketiminate bite angle, **2.2b**: N1-Zn1-N2, N3-Zn2-N4; **2.4**: N1-Zn1-N1A, N2-Zn1-N2A; **2.6b**: N1-Zn1-N2; **2.7a**: N1-Zn1-N2, N3-Zn2-N4. <sup>c</sup> **2.2b**: X = C20, C50a; **2.4**: N1-Zn1-N2; **2.6b**: N1-Zn1-N3, N2-Zn1-N3; **2.7a**: X = O1, O2.

Since *nacnac*ZnEt complexes have been shown to be slow initiators of lactide polymerisation,<sup>9</sup> we attempted to replace the ethyl group by alkoxide. Reaction of **2.2a** or **2.2b** with either isopropanol, methanol or *S*-methyl lactate did not yield the respective *nacnac*ZnOR complexes in a variety of solvents (toluene, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, hexane, THF), at –80 °C or room temperature, or with varying order of reagent addition. For **2.2a**, heating or prolonged reaction times yielded the free ligand **2.1a** as the only diketimine-containing species next to unreacted starting material. Complex **2.2a** proved also to be unreactive towards insertion of benzaldehyde (60 °C, 2 h, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). In an attempt to reverse the order of ligand coordination, we reacted **2.3**, prepared from *S*-methyl lactate and ZnEt<sub>2</sub>, with **2.1a** (Scheme 2.2). Only starting material was

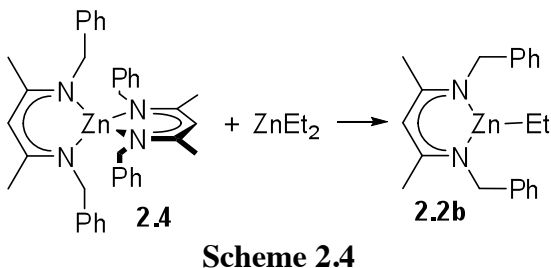
observed after 24 h of reaction in toluene at room temperature, accompanied by small amounts (5%) of **2.2a**. Following the reaction at 65 °C for 24 h by NMR spectroscopy showed slowly increasing amounts of **2.2a** together with some insoluble precipitate, but no indication for the formation of the desired diketiminate zinc lactate complex. Complex **2.2a** is most likely formed by a ligand redistribution of **2.3** to give the, probably insoluble, zinc bislactate and  $\text{ZnEt}_2$ , which in turn reacts with diketimine **2.1a**.

$^1\text{H}$  NMR spectra of the reaction of **2.2b** with isopropanol displayed several new signals, which could by independent synthesis be assigned to the bis(*nacnac*) zinc complex **2.4** and to ethyl zinc isopropanolate, **2.5**,<sup>26</sup> (Scheme 2.3). Again, no formation of  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}\text{ZnOiPr}$  was observed under a variety of reaction conditions. Formation of a homoleptic bis(*nacnac*) complex was only observed with  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}$ , but not in reactions with  $\text{nacnac}^{\text{CH(Me)Ph}}$ , which can be attributed to the sterically more demanding nature of the latter ligand. Indeed, attempts to prepare  $(\text{nacnac}^{\text{CH(Me)Ph}})_2\text{Zn}$  analogous to **2.4** from  $\text{ZnEt}_2$  and excess **2.1a**, yielded only the heteroleptic complex **2.2a**, next to unreacted diketimine.

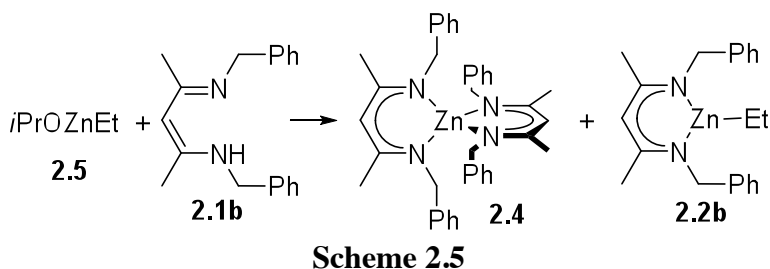


Scheme 2.3

Formation of homoleptic  $\text{L}_2\text{Zn}$  complexes upon reaction of  $\text{LZnEt}$  with alcohol has been reported previously for sterically undemanding *nacnac*<sup>Ar</sup> and tris(pyrazolyl)borate ligands.<sup>14, 22, 27</sup> A possible mechanism is protonation of the diketiminate ligand by isopropanol to form **2.5** and trapping of *nacnac*<sup>Bn</sup>H by **2.2b** to yield **2.4**. Alternatively, **2.2b** might undergo reversible ligand redistribution to **2.4** and  $\text{ZnEt}_2$ , the latter irreversibly reacting with isopropanol to form **2.5**. Since a solution of  $\text{ZnEt}_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  reacted completely with **2.4** in less than 30 min to the heteroleptic complex **2.2b** (Scheme 2.4), the inverse reaction, i. e. the ligand redistribution of **2.2b**, seems feasible. Given the fact that protonation of the diketiminate ligand in **2.2a** by isopropanol occurred only partially and upon heating, we believe the latter mechanism to be responsible for the observed reaction products (Scheme 2.3).<sup>28</sup>

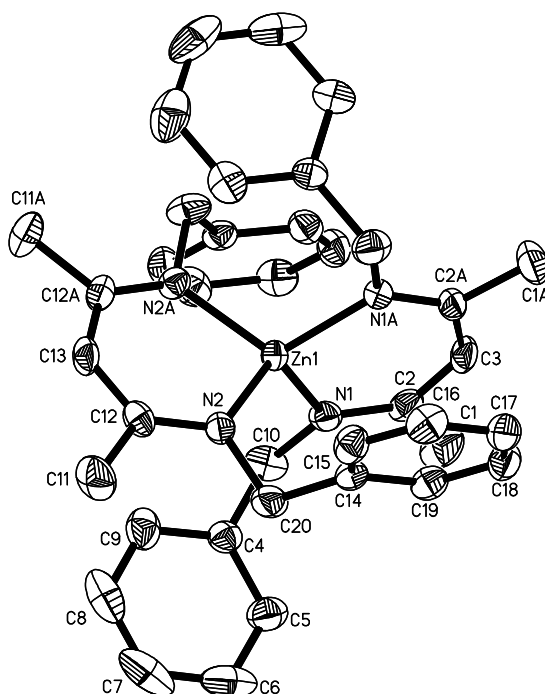


$^1\text{H}$  NMR spectra of reactions of **2.1b** with  $i\text{PrOZnEt}$  showed mixtures indicative of ligand exchange reactions, which contained **2.1b**, **2.2b**, **2.4**, and an insoluble product, most likely  $\text{Zn}(\text{OiPr})_2$ , in varying amounts, but no evidence for  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}\text{ZnOiPr}$  (Scheme 2.5). Attempted protonation of **2.4** with  $i\text{PrOH}$  yielded only mixtures of **2.4** and small amounts of the protonated ligand **2.1b**.



Crystals suitable for an X-ray diffraction study were obtained for **2.4** (Figure 2.2, Table 2.1). The structure of **2.4**, which crystallizes on a crystallographic  $C_2$ -axis, is close to  $S_4$ -symmetry with the benzyl substituents oriented in a *rac*-conformation on opposing sides of the ligand mean plane (cf. the *meso*-conformation observed in **2.2a**, Figure 2.1). The phenyl rings are positioned above the benzylic  $\text{CH}_2$  group of the opposite ligand in a close  $\text{CH}-\pi$  interaction (2.8 Å). Short intermolecular  $\pi-\pi$  interactions (3.6 Å) are observed between the C14-C19 rings of adjacent molecules. In contrast to  $\text{nacnac}^{\text{Ar}}_2\text{Zn}$  complexes,<sup>22,29</sup> which show the typical boat-like distortion of diketiminate metal complexes as a consequence of steric congestion, the Zn atom

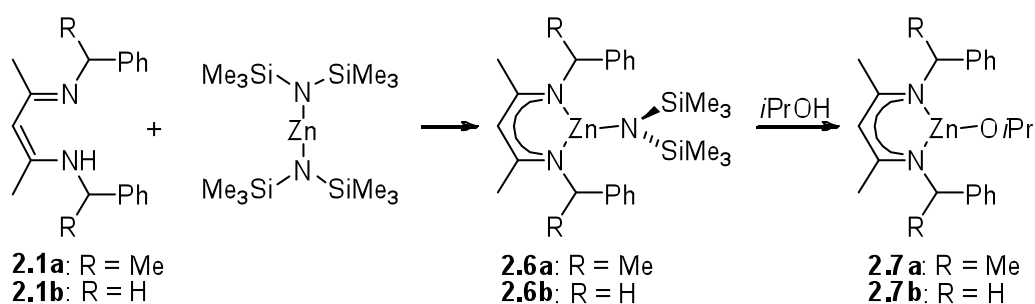
in **2.4** is located in the mean plane of the diketimate ligands. This is in line with observations for *nacnac*<sup>Bn</sup>Cu complexes: diketimate ligands with primary alkyl substituents on nitrogen are sterically less demanding than their counterparts with *N*-aryl substituents.<sup>30</sup> In agreement with this, Zn-N distances (1.983(1) and 1.989(1) Å) are shorter and the coordination geometry around nitrogen is more symmetric (differences in N-Zn-N angles, where N<sub>A</sub> and N<sub>B</sub> are of a different diketimate ligands:  $\Delta(\text{N}_A\text{-Zn-N}_B) < 2^\circ$ ) than in *nacnac*<sup>Ar</sup><sub>2</sub>Zn complexes (Zn-N: 1.99-2.04 Å,  $\Delta(\text{N}_A\text{-Zn-N}_B) = 12\text{-}26^\circ$ ).<sup>22, 29</sup>



**Figure 2.2** : X-ray crystal structure of **2.4**. Hydrogen atoms have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

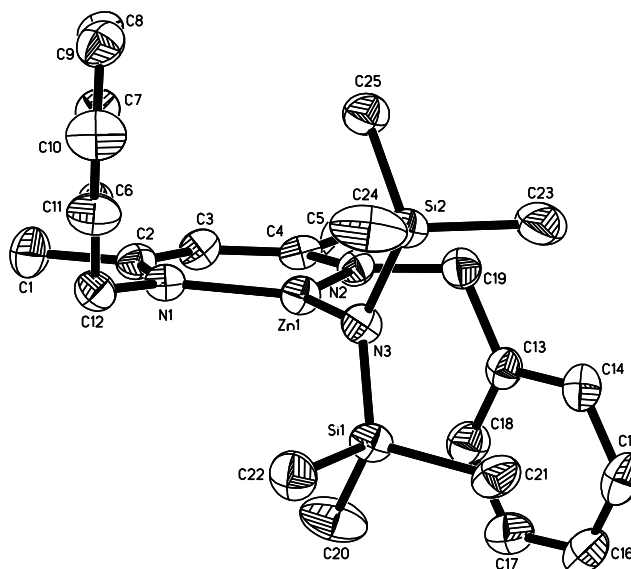
Isopropanol has been reported not to react (or to react only to a minor extent) with the Zn-Et group in *nacnac*<sup>dipp</sup>ZnEt (dipp = 2,6-diisopropylphenyl),<sup>22</sup> (NNO)ZnEt (NNO = diaminophenol),<sup>16</sup> or even in *i*PrOZnEt.<sup>26</sup> Labourdette *et al.* reported that protonation of (NNO)ZnEt was possible with phenols,<sup>16</sup> but given the slow initiation of lactide polymerisation by [Zn]OAr, we did not pursue this pathway further.

***nacnac*Zn(amide) and *nacnac*Zn*i*Pr complexes.** Following the protocol established by Coates and coworkers,<sup>8</sup> we attempted the synthesis of the targeted complexes by protonation of the respective zinc amides. Reaction of Zn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> with ligands **2.1a** and **2.1b** afforded the amide complexes **2.6a** and **2.6b** in good yields (Scheme 2.6). Complex **2.6a** was obtained as a highly viscous oil and could not be purified. The impurities, mainly HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and unreacted **2.1a**, did not interfere in the subsequent reaction with isopropanol. The crystal structure of **2.6b** (Figure 2.3, Table 2.1) shows again a more symmetric complex, when compared to its *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> analogues ( $\Delta(\text{Zn-N1/2})$  : **2.6b**, <0.01 Å; *nacnac*<sup>Ar</sup>, 0.02-0.04 Å.  $\Delta(\text{N-Zn-N3})$  : **2.6b**, <0.5°; *nacnac*<sup>Ar</sup>, 2-8°).<sup>12,15,22</sup> The Zn-N3 bond is found in the mean plane of the diketiminate ligand, without the boat-like distortion observed in *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>12,15,22</sup> The N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-fragment is nearly perpendicular (82°) to the mean ligand plane, indicating only small interactions between the *anti*-orientated benzyl ligands and the trimethylsilyl substituents.



**Scheme 2.6**



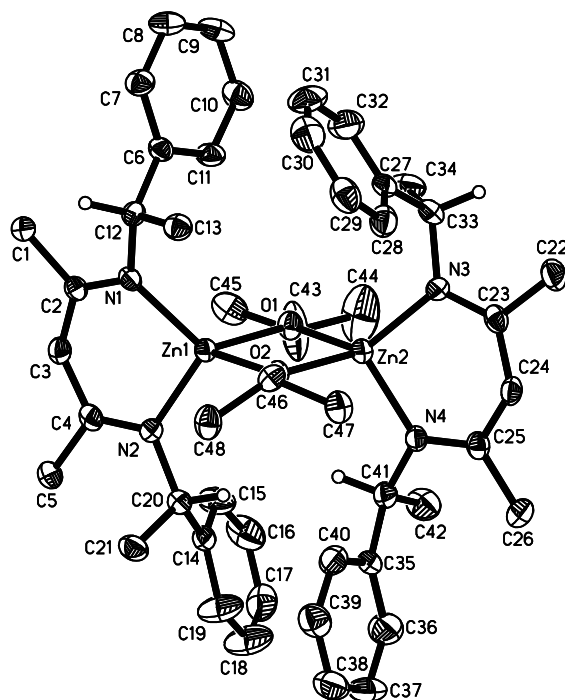


**Figure 2.3** : X-ray crystal structure of **2.6b**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Reaction of **2.6a** or **2.6b** with isopropanol cleanly generated the corresponding alkoxide complexes **2.7a** and **2.7b**, respectively (Scheme 2.6). The presence of the chiral ligand in **2.7a** is now visible in the slight splitting of the isopropyl methyl groups into two signals in  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. Complex **2.7b**, on the other hand, showed NMR spectra of apparent  $C_{2v}$ -symmetry: one singlet is observed for the  $\text{NCH}_2\text{Ph}$  hydrogen atoms in  $^1\text{H}$  NMR and the methyl groups of the *OiPr* ligand appear as one doublet in  $^1\text{H}$  and one resonance in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. Rotation around the N-Bn bond is thus fast on the NMR time scale for **2.7b**. Barriers of rotation around the N-C bond seem to be strongly dependent on the steric demand of the substituent. A mixture of *rac* and *meso*-rotamers have been observed in NMR spectra of *nacnac*<sup>Ar</sup>ZnX complexes with mono-*t*Bu-substituted aryl substituents,<sup>11</sup> while fast rotation was observed for their mono-methoxy-substituted analogues.<sup>15</sup> Despite the tendency of **2.2b** to form the homoleptic complex **2.4** in the presence of alcohol,

solutions of **2.7b** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> showed no evidence of ligand redistribution over a period of 7 days at room temperature.

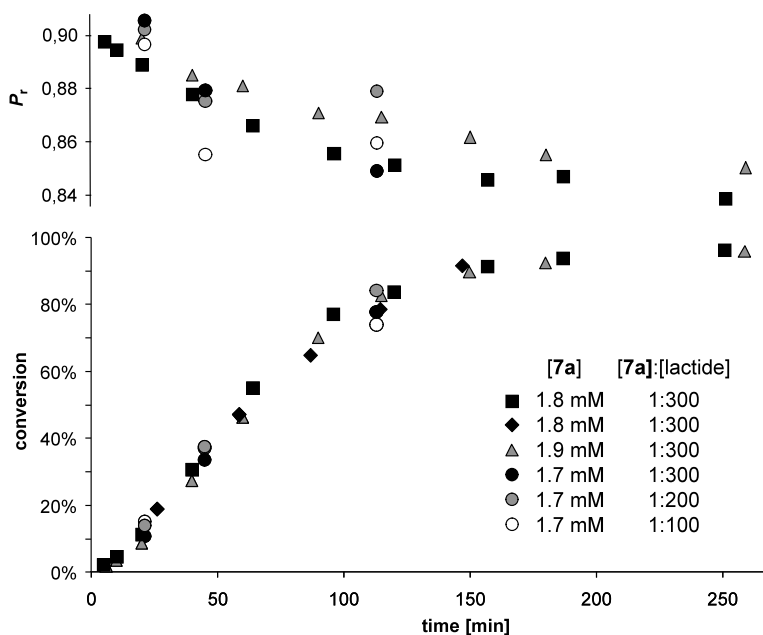
The crystal structure of **2.7a** displays a dimeric zinc complex with bridging isopropanolate ligands. Formation of a dimeric complex introduces significant steric strain and the secondary alkyl substituent seems to be too bulky to accommodate the formation of the dimer in its lowest energy conformation, i. e. with the phenyl groups in an *anti* conformation and the CH(Me)Ph hydrogen atoms oriented towards the ligand backbone. Instead, rotations around the N2-C20 and the N4-C41 bonds orient the CH(Me)Ph hydrogen atoms toward each other and lead to a *syn* conformation of the phenyl groups on the same side of the ligand mean plane. Accordingly, the dimer distorts to accommodate the CH(Me)Ph groups in their normal conformation with a N1-N3 distance of 6.0 Å, while the rotated CH(Me)Ph groups allow a closer approach of the two ligands with  $d(\text{N2-N4}) = 5.1 \text{ \AA}$ . Zn-N and Zn-O bond lengths are comparable to those observed in analogous complexes with *nacnac*<sup>Ar</sup> ligands, while N-Zn-N angles are slightly larger (Table 2.1, *nacnac*<sup>Ar</sup>: Zn-N: 2.00-2.07 Å, Zn-O: 1.95-2.02 Å, N-Zn-N: 94.8-96.0°).<sup>8,9,31</sup> As a consequence of its distorted structure, **2.7a** displays a high variation in Zn-O bond lengths ( $\Delta(\text{Zn-O}) = 0.05 \text{ \AA}$ , *nacnac*<sup>Ar</sup>:  $\Delta(\text{Zn-O}) = 0-0.06 \text{ \AA}$ ). While there was no evidence for the rotation of a secondary alkyl substituent around the N-C bond in planar *nacnac*<sup>R</sup>CuL (R = *i*Pr, CH(Me)Ph)<sup>18,32</sup> or *nacnac*<sup>*i*Pr</sup>PdX (X = *nacnac*<sup>*i*Pr</sup>, allyl)<sup>33</sup> complexes, it was previously observed in octahedral *nacnac*<sup>R</sup><sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (R = Cy, CH(Me)Ph)<sup>19</sup> and square-pyramidal *nacnac*<sup>*i*Pr</sup>TiX<sub>3</sub> complexes.<sup>34</sup>



**Figure 2.4** : X-ray crystal structure of **2.7a**. Most hydrogen atoms are omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Lactide polymerisation.** Both complexes, **2.7a** and **2.7b**, were active for the polymerisation of *rac*-lactide in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>35</sup> Complete conversion was achieved after 3 h and 1.5 h, respectively ( $> 95\%$ ,  $[\text{7}]/\text{lactide} = 1/300$ ,  $[\text{7}] = 1.5 - 2.0 \text{ mM}$ ,  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Analyses of the polymer microstructure revealed that both complexes exhibit a strong preference for alternating insertion of *RR*- and *SS*-enantiomers leading to predominantly heterotactic PLA ( $P_r = 0.84 - 0.87$  and  $0.65 - 0.71$  for **2.7a** and **2.7b**, respectively, where  $P_r$  is the probability of forming a *r*-dyad by insertion).<sup>7</sup> Similar preferences with  $C_s$ -symmetric diketiminate zinc complexes have been attributed to chain-end control.<sup>8</sup> Narrow polydispersities of  $M_w/M_n = 1.1$  for selected samples are consistent with a living polymerisation mechanism, as expected for this catalyst system. Polymer molecular weights are slightly higher than expected (5-25%), probably due to catalyst decomposition. Determination of reaction kinetics with **2.7a** and **2.7b** showed the expected first-order dependence on monomer concentration.

Pseudo-first-order rate constants of  $k_{\text{app}} = 0.019 - 0.038 \text{ min}^{-1}$  were found for **2.7b**, which are comparable to  $k_{\text{app}} = 0.054 \text{ min}^{-1}$  observed for *rac*- $\text{nacnac}^{\text{dipp}}\text{ZnOiPr}$  under comparable conditions ( $[\text{Zn}]/\text{lactide} = 1/490$ ,  $[\text{Zn}] = 2.1 \text{ mM}$ ).<sup>9</sup> The sterically more congested **2.7a** displays a reduced polymerisation rate constant of  $k_{\text{app}} = 0.013 - 0.019 \text{ min}^{-1}$  (Table 2.2) and possesses a short induction period of appr. 10 min (Figure 2.5).



**Figure 2.5** : Dependence of conversion and probability of alternating *R,R/S,S*-enchainment ( $P_r$ ) on polymerisation time.

Samples were taken in regular intervals from polymerisations with **2.7a** and the microstructure of the polymer analysed. As expected, the obtained polymer microstructure is independent from the **2.7a**/lactide ratio (Table 2.2, **2.7a**/lactide = 1/100 – 1/300). The value of  $P_r$ , determined from decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra (Table 2.2), decreased from around  $P_r \approx 0.90$  at 10% conversion to  $P_r = 0.84\text{-}0.86$  at 95% conversion (Figure 2.5). Partial kinetic resolution by enantioselective polymerisation cannot explain the gradual decrease of  $P_r$  during polymerisation. Nevertheless, we analysed the remaining *rac*-lactide monomer after 75-77% conversion (**2.7a**/lactide =

1/300) by polarimetry and found negligible enantiomeric excesses of less than 1%. There is thus no preferential insertion of one enantiomer and the chiral N-substituent in **2.7a** does not impart any enantioselectivity in the polymerisation of *rac*-lactide.

**Table 2.2** : *rac*-Lactide polymerisations with **2.7a**

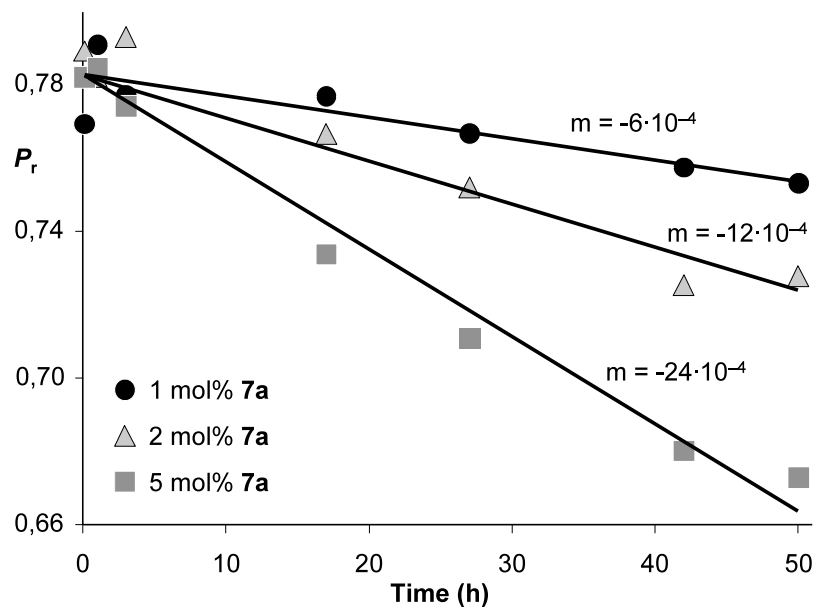
	[Zn] (mM)	[Zn] / [lactide]	T (°C)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$P_r$ <sup>a</sup>
#1	1.8	1/300	23	0.019(2)	0.85
#2	1.8	1/300	23	0.015(1)	0.85 <sup>b</sup>
#3	1.9	1/300	23	0.016(1)	0.87 <sup>c</sup>
#4	1.7	1/300	23	0.016(1)	0.85 <sup>d</sup>
#5	1.7	1/200	23		0.84
#6	1.7	1/200	23	0.019(2)	0.88 <sup>d</sup>
#7	1.7	1/100	23	0.013(1)	0.86 <sup>d</sup>

Conditions: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ambient temperature (23 °C). <sup>a</sup> Determined after complete conversion of monomer from decoupled <sup>1</sup>H NMR by  $P_r = 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , with  $I_1 = 5.20 - 5.25$  ppm (*rmr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13 - 5.20$  ppm (*mmr/rmm*, *mmm*, *mrm*). <sup>b</sup>  $M_n = 53\,000$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ . <sup>c</sup>  $M_n = 58\,200$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ . <sup>d</sup> after 75-85% conversion.

If a second batch of 200 equiv monomer is added to polymerisations of lactide with **2.7a** (CDCl<sub>3</sub>, **2.7a**/lactide = 1/200) either after 2 or 4 h, the monomer is consumed with essentially identical activity  $k_{app}$  and stereoselectivity  $P_r$  (see supp. info.). Decomposition of **2.7a** during polymerisation to an active, but unselective species can thus also be excluded as a reason for the apparent decrease of  $P_r$ .

An apparent decrease in  $P_r$  was also observed when samples of precipitated and washed PLA were combined with 1, 2 or 5 mol% **2.7a** (relative to mol monomer in PLA) and followed for several days by NMR (CDCl<sub>3</sub>, room temperature). The change in  $P_r$  correlated reasonably with the amount of **2.7a** added (Figure 2.6).

Analyses of the carbonyl and methine regions in  $^{13}\text{C}$  NMR spectra showed a decrease in *mrm* and *rmr* tetrads and an increase in *mmm* tetrads (Table 2.3). At the same time, resonances associated with *rrr* and *rrm/mrr* tetrads were observed, which cannot be obtained from polymerisations of *rac*-lactide (Figure 2.7). The overall content of *m*-dyads declined from 61% in the original PLA to 60% after exposure to 1 mol% **2.7a** for 4 days and to 59% for 5 mol% (Table 2.3). The observed apparent decrease in  $P_r$  during polymerisations with **2.7a** can thus be attributed to an unselective transesterification of PLA, catalysed by **2.7a**. The appearance of *rr*-triads, which overlap in the decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra, employed for the determination of  $P_r$ , with the *mmm* and *mrm* resonances, is responsible for the apparent increase in isotacticity.

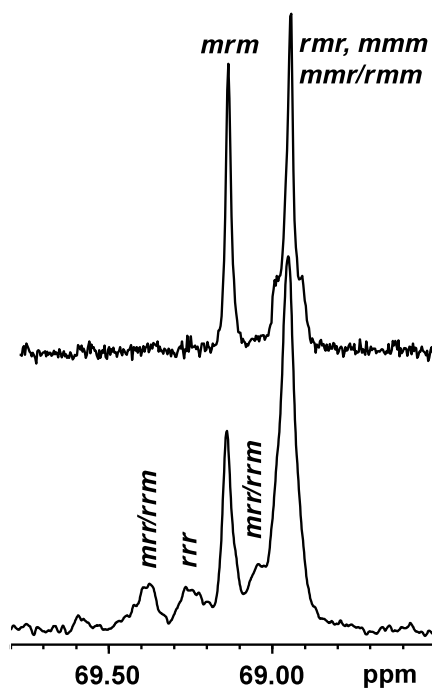


**Figure 2.6** : Apparent decrease of  $P_r$  in PLA treated with **2.7a**, determined from decoupled  $^1\text{H}$  NMR by  $P_r = 2 \cdot (I_{rmr} + I_{mrm/rmm}) / (I_{total})$ , presuming the absence of *rr*-triads.

**Table 2.3** : Changes in tetrad distribution of PLA after exposure to **2.7a** for 4 days (determined from  $^{13}\text{C}$  NMR spectra).

	PLA	1 mol% <b>7a</b>	5 mol% <b>7a</b>
$P_r^a$	0.78	0.72	0.55
%mmm	13	16	25
%mmr + rmm <sup>b</sup>	17	18	17
%mrm	39	32	20
%rmr	30	29	13
%mrr + rrm <sup>b</sup>	0	3	17
%rrr	0	2	8
%m	61	60	59

<sup>a</sup>  $P_r$  calculated from decoupled  $^1\text{H}$  spectra, presuming the absence of *rr*-triads. <sup>b</sup> Both tetrads were assumed to have equal intensity



**Figure 2.7** : Methine region of PLA  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra before (top) and after (bottom) treatment with 5% **2.7a** for 4 days.

Polymerisations with **2.7b** did not show the time-dependent change in  $P_r$  observed for **2.7a**, but displayed in general lower  $P_r$  values (Table 2.4). The reduced stereocontrol with **2.7b** might be due to an increased tendency to stereoerrors with a less bulky ligand, due to a preference for isotactic monomer enchainment by the chiral rotamers of **2.7b**, or due to the formation of  $\text{Zn}(\text{OiPr})_2$  by ligand redistribution of **2.7b** into **2.4** and  $\text{Zn}(\text{OiPr})_2$  (c. f. Scheme 2.3). Zinc diisopropanolate is an active, but unselective catalyst for the polymerisation of *rac*-lactide ( $P_r = 0.5$ ).<sup>36</sup> Since mixtures of **2.7b** and 50 equiv *rac*-lactide in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , followed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, showed only traces of **2.4** appearing several hours after polymerisation was completed, we doubt that ligand redistribution to **2.4** and  $\text{Zn}(\text{OiPr})_2$  occurs to any significant extent during polymerisations with **2.7b**.

**Table 2.4** : *rac*-Lactide polymerisations with **2.7b**

	[Zn] (mM)	[Zn] / [lactide]	T (°C)	$k_{\text{app}}$ (min <sup>-1</sup> )	$P_r$ <sup>a</sup>
#1	1.9	1/100	23	0.025(1)	0.65-0.68 <sup>b</sup>
#2	1.7	1/200	23	0.038(1)	0.66
#3	1.9	1/200	23	0.024(5)	0.67-0.68 <sup>b,c</sup>
#4	2.0	1/300	23	0.035(3)	0.68 <sup>d</sup>
#5	1.9	1/400	23	0.019(5)	0.68-0.71 <sup>b</sup>
#6	1.7	1/300	0		0.68

Conditions:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>a</sup> Determined from decoupled  $^1\text{H}$  NMR by  $P_r = 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , with  $I_1 = 5.20 - 5.25$  ppm (*rmr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13 - 5.20$  ppm (*mmr/rmm*, *mmm*, *mr*). <sup>b</sup> Polymer samples precipitated after 12, 30 and 65 min. <sup>c</sup>  $M_n = 35\,900$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ . <sup>d</sup>  $M_n = 45\,500$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ .

Polymerisation at 0 °C yielded  $P_r = 0.68$  (Table 2.4, #6), which is within the margin of error indistinguishable from values of  $P_r = 0.65-0.71$  obtained at room temperature and indicates that lower  $P_r$  values for **2.7b** might not be simply assigned



to an increased tendency to stereoerrors. On the other hand, parallel polymerisations with **2.7b**/lactide ratios of 1/100, 1/200 and 1/400 under otherwise identical conditions (Table 2.4, #1, #3 and #5) showed  $P_r$  values between 0.65 and 0.71, independent of conversion or the **2.7b**/lactide ratio, and rule out a simple competition of chain propagation and isomerisation between rotamers as factors influencing the polymer microstructure. The exact mechanism of lactide polymerisation with **2.7b** thus remains unclear at the moment.

Polymerisations with **2.7b** were also indifferent to the presence of THF and comparable activities were obtained in the presence of 0, 10, 100 or 1000 equiv THF (Table 2.5). In the presence of MeCN or pyridine, polymerisation activity also decreased only slightly with Lewis base concentration. The value of  $P_r$ , however, increased upon addition of Lewis base. A comparable increase in stereoselectivity by chain-end control has been reported for  $C_S$ -symmetric magnesium and zinc diketiminate systems when the reaction solvent was switched from dichloromethane to THF.<sup>10, 14</sup> While the reasons for this increase are unclear in our case (and might be related simply to changes in solvent polarity), chain-end control on the polymer microstructure could not be diminished by preventing the coordination of the pending polymer chain with an additional Lewis base.

**Table 2.5** : Influence of the presence of additional Lewis base in lactide polymerisations with **2.7b** (CDCl<sub>3</sub>, [**2.7b**] = 1.9 mM, **2.7b**/lactide = 1/300, ambient temperature).

L	L/Zn	$k_{app}$ <sup>a</sup> (min <sup>-1</sup> )	$P_r$ <sup>b</sup>
THF	0	0.03	0.63
	10	0.03	0.63
	100	0.03	0.64
	1000	0.02	0.70
MeCN	0	0.03	0.63 – 0.64
	1	0.03	0.63
	10	0.02	0.63 – 0.64
	100	0.01	0.65 – 0.67
Pyridine	0	0.03	0.63 – 0.64
	1	0.03	0.64 – 0.65
	10	0.03	0.70 – 0.71
	100	no reaction	

<sup>a</sup>  $k_{app}$  was estimated from conversions after 5-10, 60-90 and 120-140 min. <sup>b</sup> Determined after 5-10, 60-90 and 120-140 min from decoupled <sup>1</sup>H NMR by  $P_r = 2 \cdot I(rmr + mmr/rmm) / I(total)$ .

## Summary and Conclusions

The use of aliphatic substituents on nitrogen allowed the synthesis of  $C_2$ -symmetric zinc diketimate complexes which were active initiators for the polymerisation of *rac*-lactide. Alternating *R,R/S,S*-enchainment by chain-end control, previously observed for  $C_{2v}$ -symmetric diketimate zinc complexes,<sup>8</sup> still prevails for these complexes and heterotactic PLA is obtained with **2.7a** and **2.7b**. The two chiral substituents in **2.7a** do not induce enantioselectivity in polymerisation, which – judging from the facile rotation around the N-C bond found in the crystal structure of

**2.7a** – indicates that the ligand framework is not sufficiently rigid and that its role is limited to provide sufficient steric bulk for heterotactic chain-end control.

For **2.7b**, reasons for the lack of isotactic enchainment remain unclear: fast isomerisation, higher activity of the *meso*-isomer or insufficient catalytic-site control might be responsible. We are currently investigating if we can stabilize the lifetime of chiral rotamers and increase the steric differentiation in complexes comparable to **2.7b**.

## Experimental Section

**General.** All reactions, except ligand synthesis, were carried out under an inert atmosphere using Schlenk and glove box techniques under nitrogen atmosphere.  $\text{Zn}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ ,<sup>37</sup>  $S,S$ -*nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H,<sup>18, 38</sup> and *nacnac*<sup>Bn</sup>H<sup>30, 38</sup> were prepared according to literature procedures. Solvents were dried by passage through activated aluminum oxide (MBraun SPS) and de-oxygenated by repeated extraction with nitrogen.  $\text{C}_6\text{D}_6$  was dried over sodium and degassed by three freeze-pump-thaw cycles.  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  were dried over 4 Å molecular sieves. *rac*-Lactide (98%) was purchased from Sigma-Aldrich, kept at 5 °C and used as received. All other chemicals were purchased from common commercial suppliers and used without further purification. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were acquired on Bruker AMX 300, AV 400 or Avance 700 spectrometers. Chemical shifts were referenced to the residual signals of the deuterated solvents ( $\text{C}_6\text{D}_6$ : <sup>1</sup>H: δ 7.16 ppm, <sup>13</sup>C: δ 128.38 ppm,  $\text{CDCl}_3$ : <sup>1</sup>H: δ 7.26 ppm). Elemental analyses were performed by the Laboratoire d'analyse élémentaire (Université de Montréal). Molecular weight analyses were performed on a Waters 1525 gel permeation chromatograph equipped with three Phenomenex columns and a refractive index detector at 35 °C. Chloroform was used as the eluant at a flow rate of 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, and polystyrene standards (Sigma-Aldrich, 1.5 mg/mL, prepared and filtered (0.2 μm) directly prior to injection) were used for calibration.

***S,S*-*nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>ZnEt, 2.2a.** *S,S*-*nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H, **2.1a**, (250 mg, 0.82 mmol) and  $\text{ZnEt}_2$  (136 mg, 1.1 mmol) were dissolved in toluene (8 mL) and stirred for 15 h at room temperature. Evaporation of the solvent and drying under fine vacuum yielded

a yellow oil (86% yield), which contained less than 5% impurities according to NMR and was used without further purification.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  7.26 (d,  $J = 8$  Hz, 4H, Ph), 7.14 (t,  $J = 8$  Hz, 4H, Ph), 7.03 (t,  $J = 8$  Hz, 2H, Ph), 4.70 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 4.59 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 1.81 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 1.52 (d,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 1.08 (t,  $J = 9$  Hz, 3H,  $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), 0.25 (q,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  166.2 (C=N), 146.7 (*ipso* Ph), 128.7 (Ph), 126.7, 126.6, 96.1 ( $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 57.9 ( $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 24.3 ( $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 22.9 ( $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ ), 12.0 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), 5.57 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ).

***nacnac*<sup>Bn</sup>ZnEt, 2.2b.** Diketimine **2.1b** (250 mg, 0.90 mmol) and  $\text{ZnEt}_2$  (153 mg, 1.24 mmol) were dissolved in toluene (10 mL) and stirred for 15 h. The solvent was evaporated and the obtained yellow powder recrystallized from hexane at  $-30$  °C (319 mg, 95 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  7.10-7.14 (m, 8H, Ph), 7.00-7.05 (m, 2H, Ph), 4.67 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 4.51 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 1.28 (t,  $J = 9$  Hz, 3H,  $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), 0.36 (q,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{ZnCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  168.1 (C=N), 142.0 (*ipso* Ph), 128.8 (Ph), 127.1, 126.9, 96.8 ( $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 55.0 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 21.9 ( $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 13.1 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), -1.93 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{ZnN}_2$ : C, 67.38; H, 7.05; N, 7.54. Found: C, 67.96; H, 6.95; N, 7.50.

***S*-MeO<sub>2</sub>CC(H)(Me)OZnEt, 2.3.**  $\text{ZnEt}_2$  (204 mg, 1.63 mmol) and *S*-methyl lactate (169 mg, 1.63 mmol) were dissolved in toluene (10 mL) and stirred at room temperature for 15 min. Evaporation of the solvent and drying under vacuum yielded uncoloured, wax-like **2.3** (258 mg, 80%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  4.75 (q,  $J = 7$  Hz, 1H,  $\text{OCHMe}$ ), 3.29 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.67 (d,  $J = 7$  Hz, 3H,  $-\text{OCHMe}$ ), 1.49 (t,  $J = 8$  Hz, 3H,  $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), 0.48 (q,  $J = 8$  Hz, 2H,  $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101 MHz, 298 K):  $\delta$  178.1 (C=O), 70.4 ( $\text{OCHMe}$ ), 52.0 ( $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 22.5 ( $\text{OCHMe}$ ), 13.0 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ), 0.05 ( $\text{ZnCH}_2\text{Me}$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Zn}$ : C, 36.48; H, 6.12. Found: C, 36.28; H, 6.12.

***nacnac*<sup>Bn</sup> $_2\text{Zn}$ , 2.4.** Diketimine **2.1b** (250 mg, 0.900 mmol) and  $\text{ZnEt}_2$  (56 mg, 0.45 mmol) were reacted in hexane (8 mL) for 15 h at room temperature. The residue obtained after evaporation of the solvent was washed with hexane and dried under vacuum to yield a colorless powder of **2.4** (113 mg, 41%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.10-7.14 (d,  $J = 7$  Hz, 4H, Ph), 7.04-7.10 (t,  $J = 7$  Hz, 4H, Ph), 6.96-7.03 (t,  $J = 7$  Hz, 2H, Ph), 4.43 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 4.14 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 1.71 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  167.9 (C=N), 142.1 (*ipso* Ph), 128.3 (Ph), 127.5, 126.3, 94.2 ( $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 54.2 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 22.0 ( $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Zn}$ : C, 73.60; H, 6.83; N, 9.04. Found: C, 73.37; H, 6.64; N, 8.96.

***iPrOZnEt*, 2.5.**<sup>26</sup>  $\text{ZnEt}_2$  (50 mg, 0.40 mmol) and dry isopropanol (24 mg, 0.39 mmol) were reacted in toluene (1.5 mL) for 12 h. The colorless powder obtained after evaporation of the solvent is used without further purification in subsequent reactions (46 mg, 85%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  3.99 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 1.53 (t,  $J = 9$  Hz, 3H,  $\text{MeCH}_2\text{Zn}$ ), 1.18 (d,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 0.55 (q,  $J = 9$  Hz, 2H,  $\text{MeCH}_2\text{Zn}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  68.7 ( $\text{OCHMe}_2$ ), 27.1 (2C,  $\text{OCHMe}_2$ ), 12.8 ( $\text{MeCH}_2\text{Zn}$ ), 1.61 ( $\text{MeCH}_2\text{Zn}$ ).

*S,S-nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2.6a**. Zn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (993 mg, 2.57 mmol) and **2.1a** (750 mg, 2.45 mmol) were dissolved in hexane and stirred at room temperature for 24 h. Evaporation of the solvent yielded an orange, highly air-sensitive oil (989 mg, 76 %) in 85-90% purity, which was used in subsequent reactions without further purification.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz, 298 K): δ 7.25 (d, *J* = 7 Hz, 4H, Ph), 7.17 (t, *J* = 7 Hz, 4H, Ph), 7.04 (t, *J* = 7 Hz, 2H, Ph), 4.89 (q, *J* = 8 Hz, 2H, CH(Me)Ph), 4.55 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 1.84 (d, *J* = 8 Hz, 6H, CH(Me)Ph), 1.69 (s, 6H, Me(C=N)), 0.16 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz, 298 K): δ 169.3 (C=N), 145.8 (*ipso* Ph), 128.8 (Ph), 126.5, 96.8 (CH(C=N)<sub>2</sub>), 58.4 (CH(Me)Ph), 25.0 (Me), 24.0 (Me), 5.7 (SiMe<sub>3</sub>). Anal. Calcd for C<sub>27</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>ZnSi<sub>2</sub>: C, 61.00; H, 8.10; N, 7.90. Found: C, 63.33; H, 7.90; N, 6.92.

*nacnac*<sup>Bn</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **2.6b**. Zn{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (1.50 g, 3.88 mmol) and **2.1b** (1.08 g, 3.88 mmol) were dissolved in hexane (20 mL) and stirred for 12 h at room temperature. Evaporation of the solvent afforded an off-white powder, which was recrystallized from hexane (1.73 g, 89 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 298 K): δ 7.00-7.34 (m, 10H, Ph), 4.80 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 4.72 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 2.04 (s, 6H, Me(C=N)), -0.20 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>).  
<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 298 K): δ 7.13-7.16 (m, 8H, Ph), 7.11-7.12 (m, 2H, Ph), 4.68 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 1.71 (s, 6H, Me(C=N)), 0.13 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>).  
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75 MHz, 298 K): δ 170.2 (C=N), 141.0 (*ipso* Ph), 128.9 (Ph), 127.1, 126.9, 96.5 (CH(C=N)<sub>2</sub>), 54.0 (PhCH<sub>2</sub>), 22.1 (Me(C=N)), 5.2 (SiMe<sub>3</sub>). Anal.

Calcd for  $C_{25}H_{39}N_3ZnSi_2$ : C, 59.68; H, 7.81; N, 8.35. Found: C, 60.33; H, 7.71; N, 8.22.

***S,S-nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>ZnOiPr, 2.7a.** Complex **2.6a** (200 mg, 0.38 mmol) was reacted with isopropanol (23 mg, 0.38 mmol) in hexane (10 mL) for 20 h at room temperature. The solvent is reduced until the onset of precipitation. The solution is slightly warmed to re-dissolve any precipitate formed and kept for 24 h at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  to yield colorless crystals of **2.7a** (90 mg, 55%).

$^1\text{H}$  NMR ( $C_6D_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.40 (d,  $J = 8$  Hz, 4H, Ph), 7.19 (t,  $J = 8$  Hz, 4H, Ph), 7.06 (t,  $J = 8$  Hz, 2H, Ph), 5.05 (q,  $J = 7$  Hz, 2H, CH(Me)Ph), 4.48 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 4.20 (sept,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.68 (d,  $J = 6$  Hz, 6H, CH(Me)Ph), 1.67 (s, 6H, Me(C=N)) , 1.275 (d,  $J = 7$  Hz, 3H, OCHMe<sub>2</sub>) , 1.27 (d,  $J = 7$  Hz, 3H, OCHMe<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $C_6D_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  168.8 (C=N), 147.0 (*ipso* Ph), 128.4 (Ph), 126.6 (Ph), 126.2 (Ph), 96.2 (CH(C=N)<sub>2</sub>), 66.0 (OCHMe<sub>2</sub>), 57.8 (CH(Me)Ph), 28.96 (OCHMe<sub>2</sub>), 28.91 (OCHMe<sub>2</sub>), 24.8 (Me), 24.2 (Me). Anal. Calcd for  $C_{24}H_{32}N_2ZnO$ : C, 67.00; H, 7.50; N, 6.50. Found: C, 66.64; H, 7.40; N, 6.42.

***nacnac*<sup>Bn</sup>ZnOiPr, 2.7b.** Complex **2.6b** (1.00 g, 1.99 mmol) was dissolved in toluene (15 mL) and reacted with isopropanol (152  $\mu\text{L}$ , 1.99 mmol) for 12 h at room temperature, during which some white precipitate appeared. The solvent is evaporated to a quarter of its volume and the obtained precipitate isolated by filtration. Recrystallization from hexane yielded colorless crystals (544 mg, 70 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  7.05-7.24 (m, 10H, Ph), 4.45 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 4.39 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 3.63 (sept,  $J = 7$  Hz, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.81 (s, 6H, Me(C=N)), 0.77 (d,  $J = 7$  Hz, 6H, OCHMe<sub>2</sub>). ( $C_6D_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.24 (d,  $J =$



7 Hz, 4H, Ph), 7.18 (t,  $J = 7$  Hz, 4H, Ph), 7.08 (t,  $J = 7$  Hz, 2H, Ph), 4.57 (s, 4H, PhCH<sub>2</sub>), 4.52 (s, 1H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 3.95 (sept,  $J = 6$  Hz, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.71 (s, 6H, Me(C=N)), 1.08 (d,  $J = 6$  Hz, 6H, OCHMe<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz, 298 K):  $\delta$  169.5 (C=N), 141.9 (*ipso* Ph), 128.5 (Ph), 127.0, 126.5, 94.3 (CH(C=N)<sub>2</sub>), 66.5 (OCHMe<sub>2</sub>), 54.1 (PhCH<sub>2</sub>), 28.4 (OCHMe<sub>2</sub>) 21.9 (Me(C=N)). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>ZnO: C, 65.75; H, 7.02; N, 6.97. Found: C, 65.85; H, 7.04; N, 6.88.

**Typical lactide polymerisation conditions. (A) Glovebox:** In a glove box, a solution of the desired catalyst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 – 2 mL) was added to a solution of *rac*-lactide in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 – 10 mL). Typical conditions: [Zn] = 1.7 – 2.0 mM, Zn/lactide = 1/100 – 1/400, total volume: 6 – 12 mL. After stirring at ambient temperature (23 °C) for the desired time, the reaction or a reaction sample was quenched with 2 equiv of AcOH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, removed from the glove box and freed from solvent immediately under vacuum. The obtained colorless PLA was either washed with EtOH to remove remaining monomer or dried without further treatment under vacuum and analyzed as polymer/monomer mixture (determination of conversion).

**(B) Schlenk-line:** In a Schlenk flask, a solution of the desired catalyst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was added via canula to a solution of lactide in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 - 1000 mg, 10 mL). The resulting solution was stirred for the desired time and reaction samples or final product were isolated as described above. For polymerisations at 0 °C, both solutions were cooled to 0 °C prior to addition.

**(C) J.-Young tube:** In a J.-Young tube, a solution of **2.7b** in CDCl<sub>3</sub> (26 mM, 75  $\mu$ L, 1.9  $\mu$ mol) was added by micropipette to a solution containing *rac*-lactide (75 – 82 mg), Lewis base (< 40  $\mu$ L) and CDCl<sub>3</sub> (1 mL). After short mixing, the tube was

kept at ambient temperature and the reaction followed by NMR in the required intervals.

**Microstructure analysis.**  $P_r$ -values were determined from the integration of the methine region in homonuclear decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra and calculated according to  $P_r = 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , with  $I_1 = 5.20 - 5.25$  ppm (*rmr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13 - 5.20$  ppm (*mmr/rmm*, *mmm*, *mrm*).<sup>9</sup> Resonances in  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spectra were assigned according to literature.<sup>39</sup>

**X-ray crystallography.** Diffraction data were collected on a Bruker SMART 6000 with Montel 200 monochromator, equipped with a rotating anode source for Cu  $K\alpha$  radiation. Cell refinement and data reduction were done using APEX2.<sup>40</sup> Absorption corrections were applied using SADABS.<sup>40</sup> Structures were solved by direct methods using SHELXS97 and refined on  $F^2$  by full-matrix least squares using SHELXL97.<sup>41</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined isotropic on calculated positions using a riding model. Further experimental details are listed in Table 2.6 and given in the supporting information.

**Table 2.6** : Details of X-ray Diffraction Studies

	<b>2.2a</b>	<b>2.4</b>	<b>2.6b</b>	<b>2.7a</b>
Formula	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Zn	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub> Zn	C <sub>25</sub> H <sub>39</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> Zn	C <sub>48</sub> H <sub>64</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
<i>Mw</i> (g/mol); <i>d</i> <sub>calcd.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	371.81; 1.314	620.13; 1.287	503.14; 1.219	859.77; 1.286
<i>T</i> (K); <i>F</i> (000)	150; 784	150; 1312	150; 536	150; 1824
Crystal System	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space Group	P-1	C2/c	P-1	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit Cell: <i>a</i> (Å)	9.4077(6)	14.8210(3)	8.1588(2)	12.9219(3)
<i>b</i> (Å)	9.4416(6)	15.1994(3)	11.0074(2)	18.4221(4)
<i>c</i> (Å)	21.4629(14)	14.2091(3)	15.8174(3)	18.6609(4)
<i>α</i> (°)	92.702(2)	90	90.658(1)	90
<i>β</i> (°)	93.216(2)	90.010(1)	98.133(1)	90
<i>γ</i> (°)	98.523(2)	90	102.576(1)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> ); <i>Z</i>	1879.4(2); 4	3200.89(11); 4	1371.18(5); 2	4442.20(17); 4
<i>θ</i> range (°); completeness	2.1 – 72.6; 0.96	4.2 – 72.5; 0.99	2.8 – 63.5; 0.97	3.4 – 63.4; 1.00
collected refl.; <i>R</i> <sub>sigma</sub>	24585; 0.017	20811; 0.021	18435; 0.035	59422; 0.040
independent refl.; <i>R</i> <sub>int</sub>	7173; 0.026	3143; 0.033	4362; 0.038	7216; 0.052
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	1.818; multi- scan	1.303; multi- scan	2.191; multi-scan	1.642; multi-scan
<i>R</i> 1( <i>F</i> ); <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ); GoF( <i>F</i> <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	0.037; 0.098; 1.07	0.031; 0.090; 1.09	0.032; 0.082; 0.97	0.029; 0.065; 0.97
Residual electron density	0.46; -0.72	0.30; -0.28	0.26; -0.32	0.22; -0.38

<sup>a</sup> *R*1(*F*) based on observed reflections with *I* > 2σ(*I*), *wR*(*F*<sup>2</sup>) and GoF(*F*<sup>2</sup>) based on all data.

**Acknowledgements.** We thank Dr. Minh Tan Phan Viet and Sylvie Bilodeau for assistance with polymer NMR spectroscopy, Dr. Michel Simard for help with the structure of **2.2a**, Pierre Ménard-Tremblay for assistance with the molecular weight determinations and Dr. Carole Fraschini for helpful discussions.

**Supporting Information.** Details of the crystal structure determinations (CIF).

### References

- (1) Stanford, M. J.; Dove, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486. Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832. Chisholm, M. H.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3081. Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- (2) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11
- (3) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2001**, 283
- (4) Spassky, N.; Wisniewski, M.; Pluta, C.; Le Borgne, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2627. Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552. Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4686. Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316.
- (5) Isotactic PLA was also obtained in some cases with achiral aluminum catalysts, albeit normally with less stereocontrol. Depending on the ligand, chain-end control for aluminum-based catalysts varies between preferred isotactic and, more rarely, preferred syndiotactic enchainement. Wisniewski, M.; Le Borgne, A.; Spassky, N. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1227. Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938. Hornmnrn, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688.
- (6) Douglas, A. F.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2290.
- (7) Since the monomer already contains two stereocenters with identical stereochemistry, i. e. an *m*-dyad, it is not possible to obtain syndiotactic PLA from *rac*-lactide. Polymerization with preference for alternating *R,R/S,S* enchainements affords heterotactic PLA with alternating *m*- and *r*-dyads (*mr*)<sub>n</sub>.
- (8) Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- (9) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- (10) Chisholm, M. H.; Huffman, J. C.; Phomphrai, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 222. Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785.
- (11) Chisholm, M. H.; Phomphrai, K. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 121.

- (12) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570.
- (13) Yu, K.; Jones, C. W. *J. Catal.* **2004**, 222, 558. Sanchez-Barba, L. F.; Hughes, D. L.; Humphrey, S. M.; Bochmann, M. *Organometallics* **2006**, 25, 1012. Ayala, C. N.; Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Krempner, C. *Dalton Trans.* **2009**, 9237
- (14) Chen, H.-Y.; Huang, B.-H.; Lin, C.-C. *Macromolecules* **2005**, 38, 5400.
- (15) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8004.
- (16) Labourdette, G.; Lee, D. J.; Patrick, B. O.; Ezhova, M. B.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, 28, 1309.
- (17) Buch, F.; Harder, S. Z. *Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2008**, 63, 169.
- (18) Oguadinma, P. O.; Schaper, F. *Organometallics* **2009**, 28, 4089.
- (19) El-Zoghbi, I.; Latreche, S.; Schaper, F. *Organometallics* **2010**, 29, 1551.
- (20) Diketimate zinc complexes might exist as monomers or dimers in the solid state or in solution. For the sake of simplicity, all complexes are described in monomeric form.
- (21) Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018.
- (22) Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- (23) Prust, J.; Stasch, A.; Zheng, W.; Roesky, H. W.; Alexopoulos, E.; Uson, I.; Bohler, D.; Schuchardt, T. *Organometallics* **2001**, 20, 3825.
- (24) Cole, S. C.; Coles, M. P.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **2004**, 23, 5159. Piesik, D. F. J.; Range, S.; Harder, S. *Organometallics* **2008**, 27, 6178.
- (25) Allen, S. D.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137. Lee, S. Y.; Na, S. J.; Kwon, H. Y.; Lee, B. Y.; Kang, S. O. *Organometallics* **2004**, 23, 5382.
- (26) Herolds, R. J.; Aggarwal, L.; Neff, V. *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 1368.
- (27) Looney, A.; Han, R.; Gorrell, I. B.; Cornebise, M.; Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **2002**, 14, 274.
- (28) Formation of **4** was observed in some cases when solutions of **2b** are kept for extended periods of time. Varying amounts of **4** indicate that **2b** is not inherently prone to disproportionation and that in the absence of alcohol protic impurities might be required to remove ZnEt<sub>2</sub> from the equilibrium.
- (29) Peng, Y.-L.; Hsueh, M.-L.; Lin, C.-C. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, 63, m2388.
- (30) Oguadinma, P. O.; Schaper, F. *Organometallics* **2009**, 28, 6721.
- (31) Marsh, R. E.; Clemente, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 4017.
- (32) Oguadinma, P. O.; Schaper, F. *Can. J. Chem.* **2010**, 88, 472.
- (33) Tian, X.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. *Organometallics* **2006**, 25, 5854.
- (34) Nikiforov, G. B.; Roesky, H. W.; Magull, J.; Labahn, T.; Vidovic, D.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Hosmane, N. S. *Polyhedron* **2003**, 22, 2669.
- (35) Only complexes **2.7a** and **2.7b** were investigated in detail. Amide complex **2.6b** polymerized *rac*-lactide with lower activity ( $k_{app}$  smaller by a factor of six), but identical stereoselectivity compared to **2.7b**. Since **2.6a** was not obtained in pure form, it was not tested for polymerisation.

- (36) Claverie, J., *Personal Communication* Université de Québec à Montréal, Canada, 2009.
- (37) Rivillo, D.; Gulyás, H.; Benet-Buchholz, J.; Escudero-Adán, Eduardo C.; Freixa, Z.; van Leeuwen, Piet W. N. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247.
- (38) El-Zoghbi, I.; Ased, A.; Oguadinma, P. O.; Tchirioua, E.; Schaper, F. *Can. J. Chem.* **2010**, *88*, 1040.
- (39) Kasperczyk, J. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3937. Kasperczyk, J. E. *Polymer* **1999**, *40*, 5455. Zell, M. T.; Padden, B. E.; Paterick, A. J.; Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Hillmyer, M. A.; Munson, E. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700.
- (40) *APEX2*, Release 2.1-0; Bruker AXS Inc.: Madison, USA, 2006.
- (41) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

### Supporting Information

**Table 2.7** : Addition of additional polymer to polymerisations of lactide with **2.7a** (CDCl<sub>3</sub>, ambient temperature, [Zn] = 1.7 mM)

	$k_{\text{app}}$ (min <sup>-1</sup> )	$P_r$ <sup>a</sup>
1 <sup>st</sup> 200 equiv.	0.022(2)	0.78
+ 200 equiv after 2 h	0.018(1)	0.80
+ 200 equiv after 4 h	0.016(1)	0.79

<sup>a</sup> Probability of syndiotactic enchainment, determined after complete conversion of monomer from decoupled <sup>1</sup>H NMR by  $P_r = 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , with  $I_1 = 5.20 - 5.25$  ppm (*rmr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13 - 5.20$  ppm (*mmr/rmm*, *mmm*, *mr**m*).





# Chapitre 3 – Polymérisation du lactide avec le *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-chloro-ène

---

---

L'utilisation de ligands de type diiminate (*nacnac*) sur les catalyseurs métalliques en polymérisation du lactide permet une grande possibilité de modification de structures des complexes métalliques. Ces différentes architectures jouent un rôle important dans la détermination de la tacticité du PLA résultant.

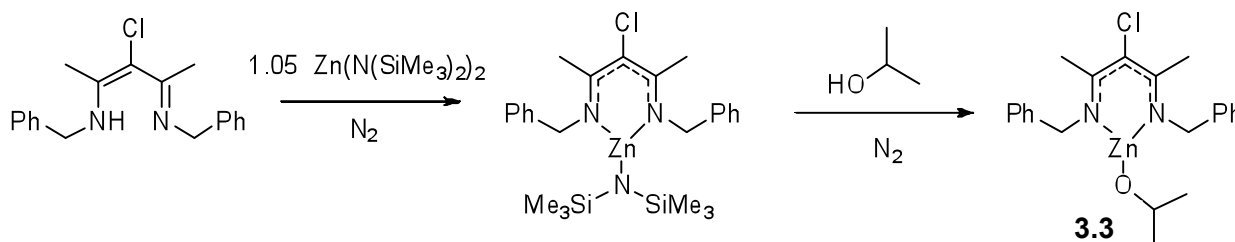
Au chapitre précédent, j'ai présenté les résultats obtenus avec des complexes de zinc portant des ligands *nacnac* où l'on a modifié les substituants sur l'azote. Dans ce chapitre, je présente un exemple de complexe de zinc où la modification de structure est sur le squelette du *nacnac*, c'est-à-dire sur les carbones de la chaîne pentène en arrière-plan et non pas aux extrémités du ligand. Il décrit la synthèse du *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-iminopent-2-chloro-ène (*Cl-nacnac*<sup>Bn</sup>ZnO*i*Pr, **3.3**), sa coordination à un complexe de zinc ainsi que des études de catalyse en polymérisation du *rac*-lactide.

Au moment de rédaction de ce mémoire, ces résultats n'ont pas encore été publiés et n'ont pu être inclus dans la publication correspondant au chapitre 2. Pour cette raison et non pas par soucis d'emphase, ils font l'objet d'un chapitre complet en complément au chapitre précédent.

### 3.1 Synthèse du ligand et complexation

Toute la partie synthèse de ce chapitre incluant la synthèse du ligand et du complexe de zinc correspondant est issue des travaux de Boris Vabre ayant effectué un stage d'été dans le groupe de recherche du Pr Schaper.<sup>39</sup> (Voir section 3.4 pour plus de détails)

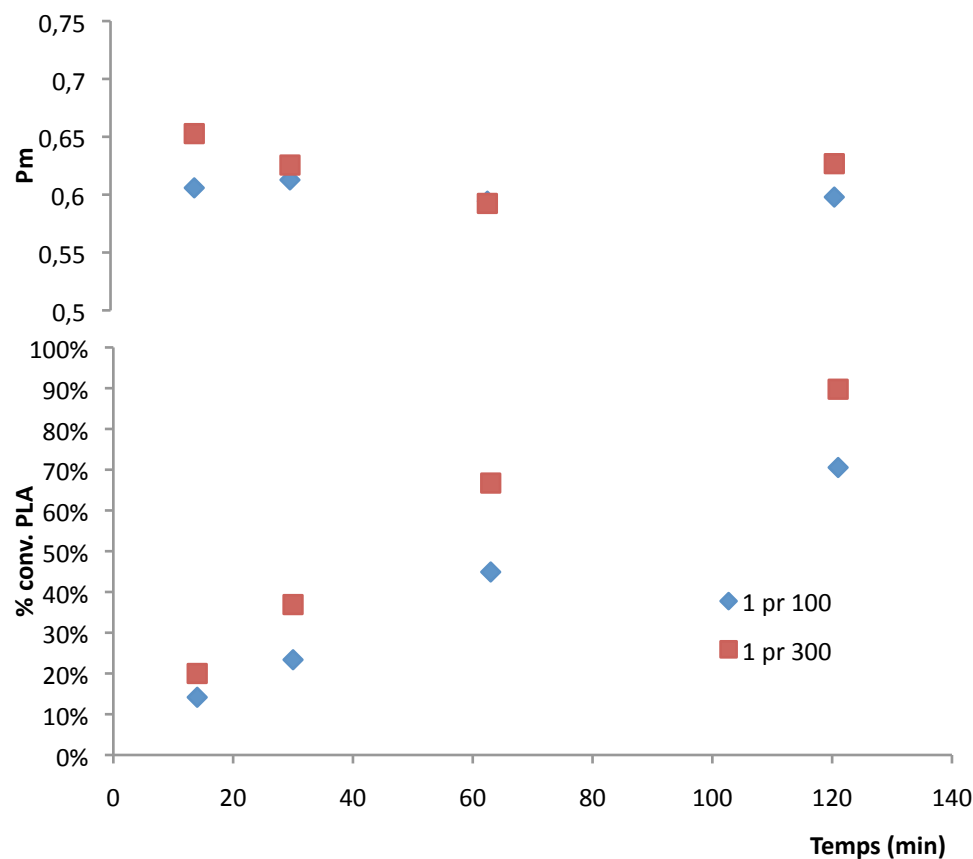
**Figure 3.1** : Synthèse du Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>ZnOiPr (**3.3**)



### 3.2 Polymérisation du lactide

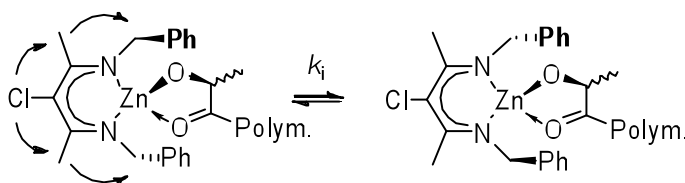
Le complexe **3.3** s'est avéré actif en polymérisation du *rac*-lactide e  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Deux ratios catalyseur/lactide ont été testés, 1/100 et 1/300 a e  
 même concentration de catalyseur ([cat] = 1,72 mM) à 23 °C et ont converti  
 respectivement 70 et 90 % de lactide en 2 h. Les polymérisations ont été suivies  
 par la prise d'échantillons à 15, 30, 60 et 120 minutes puis arrêtées par l'ajout de  
 deux équivalents d'acide acétique. L'analyse de la microstructure du polymère  
 résultant a révélé une préférence hétérotactique du PLA ( $P_r = 0,59 - 0,65$ ) tout au  
 long de la réaction (Figure 3.2). Le  $P_r$  est resté constant pendant la réaction et  
 aucune trace de transestérification n'a été trouvée. Il est aussi indépendant du  
 ratio [cat]/[lactide]. L'étude de masse moléculaire d'un échantillon final de PLA a  
 montré une étroite polymolécularité  $M_p/M_n = 1,07$  et est en accord avec une  
 polymérisation vivante selon la définition établie au chapitre 1, observé également  
 avec **2.7a** et **2.7b**. La masse obtenue est 14 % plus haute que celle attendue,  
 probablement due à une décomposition du catalyseur pendant la polymérisation.

**Figure 3.2** : Dépendance de la conversion et du  $P_m$  en fonction du temps de polymérisation



En comparant avec les microstructures des PLA obtenus par **2.7a** et **2.7b**, on constate que celle résultante de **3.3** est de moindre préférence hétérotactique ( $P_r = 0,59 - 0,65$  vs  $0,84 - 0,87$  and  $0,65 - 0,71$  pour **2.7a** et **2.7b**). Comme la majorité des complexes de zinc, le type de contrôle de polymérisation est principalement en fin de chaîne,<sup>40</sup> on peut en déduire que c'est le même dans le cas du catalyseur avec le ligand chloré. Cette diminution de la valeur de  $P_r$  indique par le fait même une augmentation de la valeur du  $P_m$  donc une plus grande proportion de diades «  $m$  » consécutifs. La préférence dans l'insertion subséquente d'énantiomère de même chiralité pourrait venir de la présence du chlorure en arrière-plan du ligand. En effet, on s'attend à ce que cet atome volumineux pousse le groupement benzylique en direction du site catalytique métallique encombrant le site de coordination du lactide (Figure 3.3). L'état de

transition serait donc plus restreint. Le chlore a aussi un effet électro-attracteur qui rend moins basique le ligand et donc des liens métal-polymère plus forts. En se fiant aux résultats, on peut dire que l'insertion *meso* a été légèrement plus favorisée dans un complexe duquel on attend un meilleur contrôle stéréochimique. C'est la première indication que nous avons probablement deux mécanismes en compétition : un contrôle en fin de chaîne qui donnera un polymère hétérotactique et un contrôle du site catalytique qui donnera un polymère isotactique. Il est possible de penser également que l'encombrement du site de coordination défavorise le mécanisme d'isomérisation par contrôle du site catalytique et ralentit les rotations autour des liens N-Bn (Figure 3.3).



**Figure 3.3** Exagération de l'encombrement venant du chlorure et équilibre de rotation des substituants benzyliques.

### 3.3 Conclusion

L'ajout d'un chlorure à l'arrière-plan du ligand *nacnac*<sup>Bn</sup>H a permis la synthèse d'un nouveau catalyseur de Zn(II) pour la polymérisation du *rac*-lactide. Le mécanisme de contrôle en fin de chaîne est encore prédominant et donne un PLA à préférence hétérotactique. Toutefois, la présence du chlorure induit un léger contrôle du site catalytique par restriction du site de coordination et le  $P_r$  se voit inférieur de 0,05 comparé au complexe sans le chlorure sur le ligand. Le mécanisme de polymérisation reste encore à explorer. Une suite logique de ce projet serait de remplacer le chlorure par un groupement plus encombrant et

électro-attracteur et d'analyser les variations de tacticité résultantes. Il serait aussi intéressant de remplacer les méthyles en arrière-plan par des méthyles fluorés pour les mêmes raisons.

### 3.4 Section expérimentale

**Général.** La source et le traitement des produits chimiques, l'instrumentation utilisée et l'analyse des polymères sont identiques à ceux décrits au chapitre 2.

**Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>H, 3.1.**<sup>39</sup> À une solution de *nacnac*<sup>Bn</sup>H (1 g, 3.58 mmol) dans le THF (30 mL), est ajouté du NCS (526 mg, 3.94 mmol) pour donner une solution jaune. Un précipité blanc se forme après 10 min à 23 °C. La réaction est filtrée, lavée à l'eau (100 mL) et extraite à l'hexane (2x100 mL). Les phases organiques sont rassemblées et lavées une seconde fois à l'eau (100 mL), décantées, séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées. L'huile jaune obtenue est solubilisée dans l'éthanol (15 mL) et des cristaux blancs apparaissent après 1 h à -20 °C. (1.4 g, 63 %)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 298 K): δ 12.22 (bs, 1H, NH), 7.25-7.19 (m, 10H, Bn), 4.49 (s, 4H, BnCH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 6H, Me(C=N)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 298 K): δ 160.3 (C=N), 140.5 (*ipso* Bn), 128.6 (Bn), 127.3 (Bn), 126.8 (*p*-Bn), 127.7 (Cl-C), 51.5 (BnCH<sub>2</sub>), 17.3 (Me(C=N)). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>2</sub>: C, 72.95 % ; H, 6.77 % ; N, 8.95%. Found: C, 72.89 % ; H, 6.66 % ; N, 9.17 %.

**Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3.2.**<sup>39</sup> À une solution de Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>H, 3.1 (0.7 g, 2.24 mmol) dans le toluène (30 mL), on ajoute 1 equiv de Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (864 mg, 2.24 mmol). Une solution jaune est obtenue après 15 min à 23 °C et évaporée pour donner une huile orange utilisée sans purification dans les réactions subséquentes. (1.25 g, 98 %)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.22-7.14 (m, 10H, Bn), 4.85 (s, 4H, BnCH<sub>2</sub>), 2.21 (s, 6H, Me(C=N)), 0.20 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>).

**Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>ZnOiPr, 3.3.**<sup>39</sup> À une solution de Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>ZnN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **3.2** (1.25 g, 2.20 mmol) dans le toluène (30mL), est ajouté 1 equiv d'isopropanol (130 mg, 2.20 mmol). Un précipité blanc se forme après 15 min à 23 °C. Le précipité est filtré, lavé au toluène (15 mL) puis séché pour donner une poudre blanche. (0.3 g, 26 %)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.16-7.05 (m, 10H, Bn), 4.57 (s, 4H, BnCH<sub>2</sub>), 3.85 (sept, 1H), 2.11 (s, 6H, Me(C=N)), 0.96 (d, 6H, CHMe<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  169.5 (C=N), 140.63 (*ipso* Bn), 128.3 (Bn), 126.5 (Bn), 126.4 (*p*-Bn), 101.2 (Cl-C), 66.2 ( ), 54.9 (BnCH<sub>2</sub>), 27.9 (CHMe<sub>2</sub>), 20.8 (Me(C=N)). Anal. Calcd for C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>ClN<sub>2</sub>OZn: C, 60.56 % ; H, 6.24 % ; N, 6.42 %. Found: C, 60.10 % ; H, 6.21 % ; N, 6.35 %.

**Conditions de polymérisation.** Sur la rampe à vide, une solution du catalyseur désiré dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) est canulée à une solution de *rac*-lactide dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 – 9 mL). Concentrations: [Zn] = 1.8 – 1.9 mM, Zn/lactide = 1/100 – 1/300, volume total: 10 – 11 mL. Après un certain temps d'agitation à 23 °C, un échantillon ou la réaction est mis en présence de 2 equiv d'AcOH dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et séché sous vide immédiatement. Le PLA obtenu est analysé par RMN. À chaque polymérisation effectuée avec **3.3**, une réaction similaire a été effectuée en parallèle avec *nacnac*<sup>Bn</sup>ZnOiPr, **2.7b**, dans les mêmes conditions expérimentales. Le PLA obtenu avec **2.7b** était identique à celui obtenu au chapitre 2.

## Bibliographie

---

(39) B. Vabre, Rapport de stage M2, Été 2009

(2) M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11583.

## Chapitre 4

---

---

# *Nacnac*<sup>Bn</sup>MgOtBu: a diketiminate-based catalyst for the polymerisation of *rac*-lactide with isotactic preference

Communication acceptée avec révisions au journal *Dalton Transactions*  
le 18 octobre 2010

*Dalton Trans.*, 2010, DT-ART-09-2010-001294.

**Frédéric Drouin, Todd J. J. Whitehorne and Frank Schaper**  
Département de chimie, Université de Montréal, 2900 Boul. E.-Montpetit,  
Montréal, QC, H3T 1J4, Canada



## Chapitre 4 - *Nacnac*<sup>Bn</sup>MgOtBu : un catalyseur pour la polymérisation du *rac*-lactide avec préférence isotactique

---

---

Ce chapitre est consacré à la deuxième partie du projet qui consiste en la synthèse d'un complexe métallique de *tert*-butoxyde de magnésium coordonné au ligand organique *nacnac*<sup>Bn</sup>H ainsi que son application en polymérisation du *rac*-lactide.

Les résultats ont fait l'objet d'une communication scientifique qui a été acceptée avec révisions au journal *Dalton Transactions* le 18 octobre 2010 et sont présentés dans ce document en format adapté. Les contributions des auteurs sont attribuées comme suit :

- 1) Contribution personnelle : Toutes les synthèses en laboratoire, travaux d'isolation et analyses RMN du PLA. Rédaction en collaboration avec M. Schaper.
- 2) Contribution des co-auteurs : Whitehorne – résolution des structures rayons-X.

## Abstract

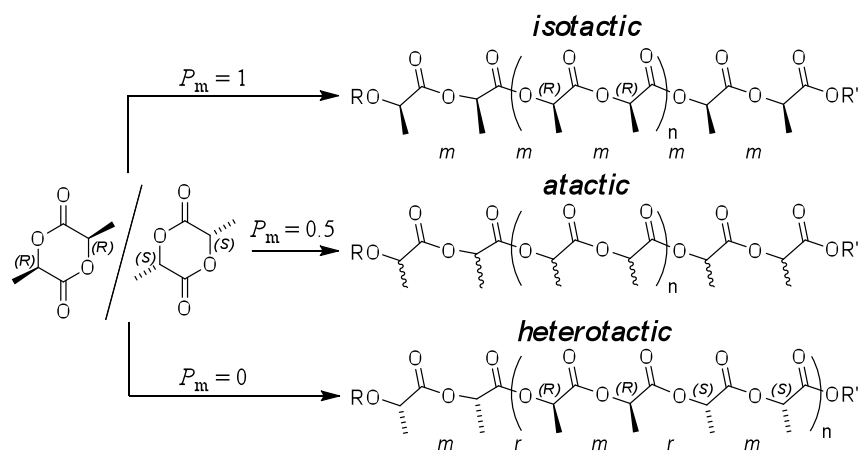
*N,N'*-dibenzyl diketiminato magnesium *tert*-butanolate polymerizes *rac*-lactide with isotactic preference at temperatures below 0 °C.

## Introduction

Poly lactide (PLA) has gained increasing interest in recent years due to its biodegradability, its compatibility with medical applications and the possibility to derive the monomer from renewable resources. While production of isotactic poly lactide is trivial from enantiopure monomer, it is still a chemical challenge to polymerise *rac*-lactide, the racemic mixture of *D*-, and *L*-lactide, to isotactic poly lactide with high activity (Scheme 4.1).<sup>1-5</sup> Zinc and magnesium diketiminate complexes have been shown to be highly active in the polymerisation of *rac*-lactide,<sup>6-17</sup> but yield either atactic or heterotactic PLA,<sup>1</sup> the latter formed by a chain-end control mechanism.<sup>6</sup> We have recently applied *N*-alkyl substituted diketiminato zinc alkoxide complexes to the polymerisation of *rac*-lactide, but despite a  $C_2$ -symmetric catalyst structure, chain-end control proved to prevail and highly heterotactic PLA was obtained.<sup>18</sup> We were thus interested in the performance of the respective magnesium analogues, since diketiminato magnesium complexes tend to higher activities and less chain-end control in *rac*-lactide polymerisation.<sup>7-11,14,15,17</sup>

---

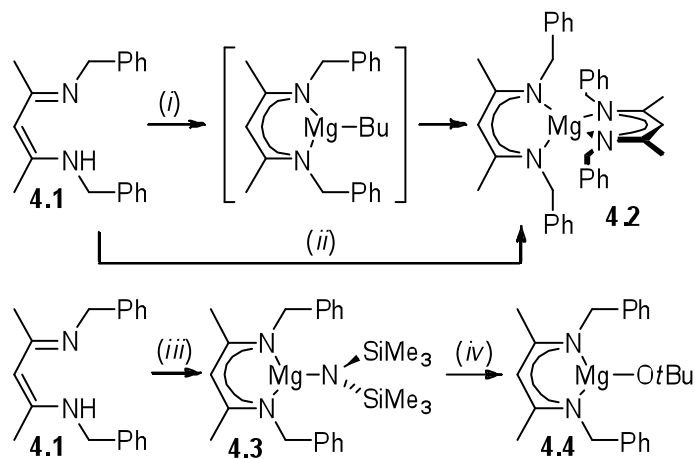
<sup>1</sup> Heterotactic poly lactide results from alternating insertion of *R,R*- and *S,S*-lactide, yielding a polymer with alternating *m* and *r* dyads.



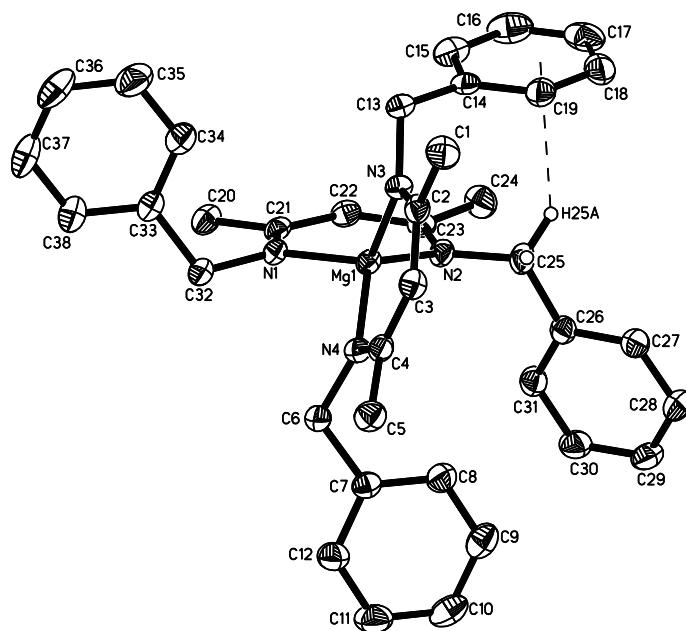
Scheme 4.1

### Complex Syntheses

Reactions of *N,N'*-dibenzyl-2-amino-4-imino-pent-2-ene (*nacnac*<sup>Bn</sup>H, **4.1**) with  $\text{MgBu}_2$  did not yield the targeted complex *nacnac*<sup>Bn</sup>MgBu, but mixtures containing, next to unidentified products, the homoleptic complex *nacnac*<sup>Bn</sup><sub>2</sub>Mg (**4.2**, Scheme 4.2). Complex **4.2** could be obtained in pure form by reaction of  $\text{MgBu}_2$  with two equivalents of **4.1** and was further characterized by X-ray crystallography (Figure 4.1).



**Scheme 4.2 :** (i) 1 equiv  $\text{Mg}_n\text{Bu}_2$ , hexane or THF, 23 °C or -78 °C. (ii) 0.5 equiv  $\text{Mg}_n\text{Bu}_2$ , hexane. (iii)  $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ , hexane. (iv) *t*BuOH, THF.

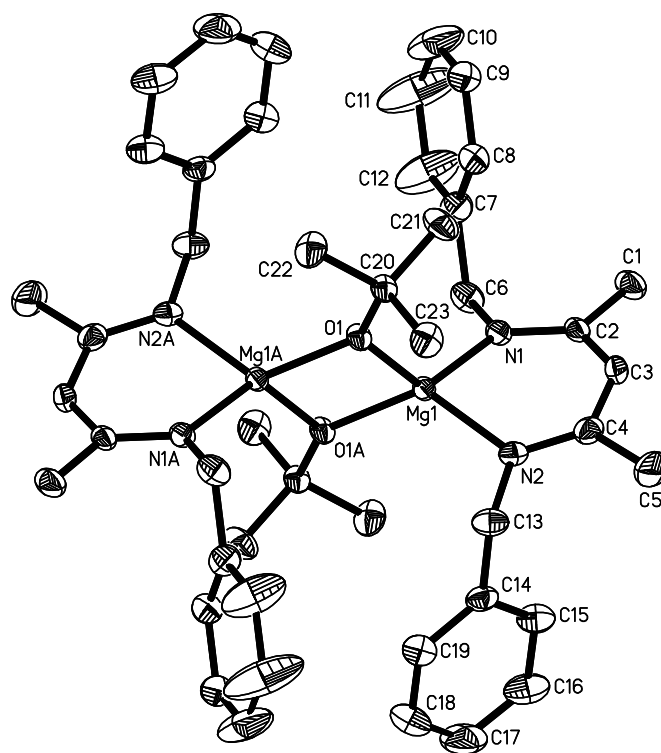


**Figure 4.1 :** Crystal structure of **4.2**. Most hydrogen atoms were omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected geometric data: Mg1–N1 : 2.039(1) Å; Mg1–N2 : 2.035(1) Å; Mg1–N3 : 2.055(1) Å; Mg1–N4 : 2.032(1) Å; N1–Mg1–N2 : 93.85(4)°; N3–Mg1–N4 : 94.01(4)°

Compared to the structure of the related complex  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}_2\text{Zn}$ , which is close to  $S_4$  symmetry,<sup>18</sup> **4.2** is less symmetric. One ligand adopts a *syn*-conformation with both benzyl substituents on the same side of the ligand mean plane, the other is found in an *anti*-conformation. The structure of  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}_2\text{Zn}$  was governed by CH- $\pi$  interactions of the benzyl  $\text{CH}_2$  groups. Probably due to Mg-N distances longer by 0.04-0.07 Å compared to Zn-N, the only such interaction present in **4.2** (H25A- $\{\text{C14-C19}\}$  : 2.9 Å) forced a tilt of the diketiminate ligands of 16° away from ideal geometry.

Using a different approach, reacting **4.1** with  $\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  yielded  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}\text{MgN}(\text{SiMe}_3)_2$  (**4.3**) in 95 % purity. Attempted protonation with isopropanol in hexane or THF resulted in product mixtures. Reaction of **4.3** with

*tert*-butanol, however, cleanly yielded the targeted complex  $\text{nacnac}^{\text{Bn}}\text{MgOtBu}$  (**4.4**, Scheme 4.1). In the solid state, **4.4** forms an alkoxide-bridged dimer (Figure 4.2), as do its *N*-aryl substituted analogues  $\text{nacnac}^{\text{Ar}}\text{MgOR}$ .<sup>7,14,19</sup> Mg–N and Mg–O distances in **4.4** (Figure 4.2) are slightly shorter than those in  $\text{nacnac}^{\text{Ar}}\text{MgOR}$  (Mg–N: 2.048(2) – 2.123(3), Mg–O: 1.944(2) – 2.033(7)),<sup>7,14,19</sup> in agreements with observations made before that diketimines with primary *N*-alkyl substituents provide less steric bulk than those with *N*-aryl substituents.<sup>18,20,21</sup> The ligand adopts a  $C_2$ -symmetric anti-conformation. Steric interactions between the *tert*-butyl and the benzyl groups cause a 10° deviation of the (Mg, O1, O1A) and (Mg, N1, N2) planes from ideal geometry, indicating that the ligand symmetry might indeed influence the coordination of ancillary ligands.



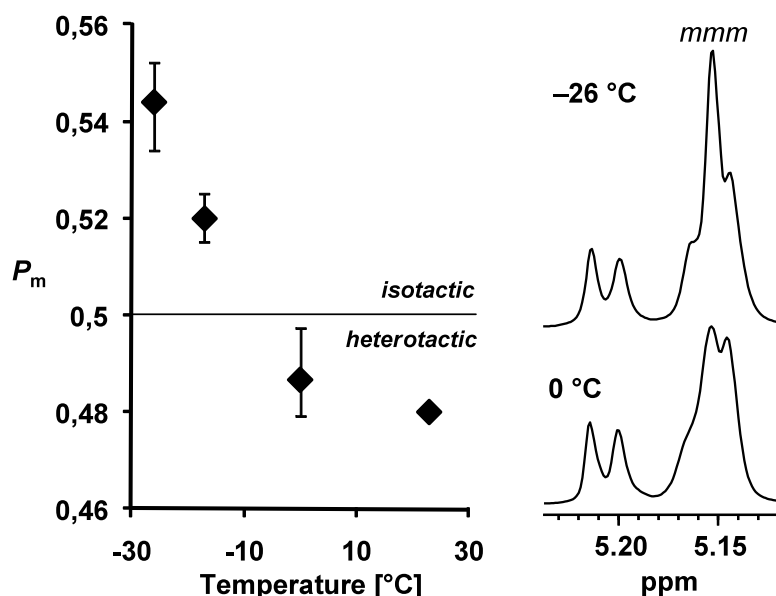
**Figure 4.2 :** Crystal structure of **4.4**. Hydrogen atoms were omitted for clarity. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Selected geometric data: Mg1–O1 : 1.948(1); Mg1–O1A : 1.970(1); Mg1–N1 : 2.043(1) Å; Mg1–N2 : 2.039(1) Å; Mg1–Mg1A : 2.9174(9); O1–Mg1–O1A : 83.76(4)°; N1–Mg1–N2 : 93.59(6)°; Mg1–O1–Mg1A : 96.24(4)°.

## Lactide Polymerisation

Complex **4.4** polymerises *rac*-lactide ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Mg}] = 2 - 3 \text{ mM}$ ,  $[\text{lactide}]/[\text{Mg}] = 200:1 - 300:1$ ) at room temperature with significant activity (90% conversion after 25 min), but without stereocontrol ( $P_m = 0.48$ , see supp. inform.). Polydispersities of the obtained polymers varied between 1.6 – 1.8 and polymer molecular weights were 2 – 3 times higher than predicted from the  $[\text{lactide}]/[\text{Mg}]$  ratio. Reduced chain-end control and higher polydispersities, when compared to their analogous zinc complexes, as well as higher than predicted polymer molecular weights have been observed before in polymerisations of *rac*-lactide with diketiminate magnesium complexes.<sup>7-9,14</sup> While we did not investigate this in detail, we tentatively assign a slow initiation of **4.4** compared to polymerisation as the main reason for the increased polydispersity, in agreement with the following observations (supp. inform.): (i) Plots of  $\ln(c_{\text{lactide}}/c_0)$  against time deviate from linearity with an increase in the apparent first-order rate constant. (ii) NMR spectra of the reaction of **4.4** with 20 equiv of *rac*-lactide in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  still showed 25 – 50% of unreacted **4.4** after 90% of the monomer had been consumed (ambient temperature,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Mg}] = 3 \text{ mM}$ ). (iii) Polymerisations in the presence of one equiv benzyl alcohol<sup>7,22</sup> resulted in increased activity (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at room temperature, 90% of the monomer was consumed after 15 min), reduced polydispersity ( $M_w/M_n = 1.2$ ), and the expected polymerisation degree ( $P_n = 305$ , for  $[\text{lactide}]/[\text{Mg}] = 300:1$ ).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> It should be noted that a similar reduction of polydispersities was observed in polymerisations of *rac*-lactide with *nacnac*<sup>Al</sup>MgOiPr upon addition of *i*PrOH.<sup>7</sup> The mechanism of activation by

Most remarkably in polymerisations with **4.4** is the influence of temperature on the microstructure of the polymer (Figure 4.3). At  $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the polymerisation shows a small, but reproducible isotactic preference, which is even more pronounced at  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ . We had observed before that unspecific transesterification might lead to apparently increased  $P_m$  values due to the formation of *rrr* and *rrm* tetrads.<sup>18</sup> In contrast to those cases, however, we did not observe any time-dependent change of polymer microstructure in polymerisations with **4.4** and  $P_m$  values determined from  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are identical to those determined by  $^1\text{H}$  NMR. We are thus confident that the determined values represent indeed an isotactic preference of the catalyst.



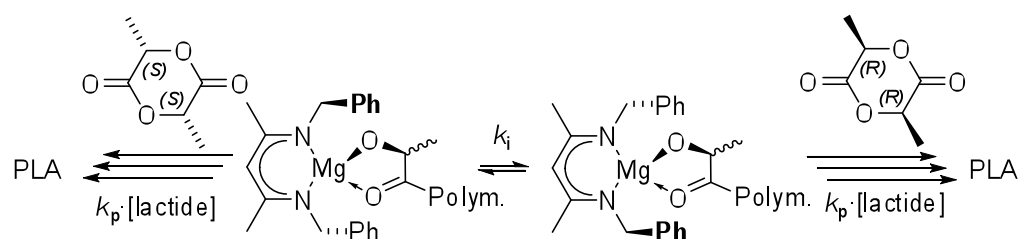
**Figure 4.3** : Left: Increase of stereocontrol at low temperatures. Right: Decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra of the methine regions of PLA obtained at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Only one singlet is observed for all benzylic protons in  $^1\text{H}$  NMR spectra of **4.4**, indicating that rotation around the  $\text{N-CH}_2\text{Ph}$  bond is fast on the NMR time scale. There is thus a significant mismatch between the rate of complex

---

additional alcohol might thus be more complicated than simple exchange of the initiating group (c. f. ref. 22).

isomerisation ( $k_i$ , Scheme 4.3) and the rate of polymerisation ( $k_p[\text{lactide}]$ ), which argues against a catalytic-site control mechanism. The polymerisation might, however, involve resting states and a higher than apparent polymerisation rate constant. To test for this, we conducted polymerisations at different lactide concentrations ( $-17\text{ }^\circ\text{C}$ : 0.2 – 1.0 M,  $-26\text{ }^\circ\text{C}$ : 0.1 – 0.4 M,  $[\text{Mg}] = 2\text{ mM}$ ), but under otherwise identical conditions. The microstructure of the obtained polymers did not depend on monomer concentration and variations in  $P_m$  values were within the margin of error ( $\pm 0.01$ ). The relative reactions rates and the observed independence from monomer concentration are thus more in agreement with a ligand-mediated chain-end control mechanism than with catalytic-site control. In the former mechanism, the  $C_2$ -symmetric ligand rapidly adopts its conformation to the last inserted monomer unit, but inverts the preference for alternating enantiomer insertion usually observed for diketiminate zinc and magnesium complexes. A similar mechanism was proposed by Okuda and coworkers for the polymerisation of lactide by scandium complexes, where more flexible ligands resulted in increased stereocontrol, albeit in their case for heterotactic polymerisation.<sup>23</sup> Determining the origin of the isotactic preference will, however, require more detailed investigations, preferably with complexes showing a more pronounced isotactic bias.



**Scheme 4.3** : Simplified competitive isomerisation/polymerisation mechanism under catalytic-site control. Preferences for *D*- or *L*-lactide were chosen arbitrarily and the influence of the *meso*-isomer was neglected.



## Summary and Conclusions

*Nacnac*<sup>Bn</sup>MgOtBu displays a small, but persistent isotactic preference for the polymerisation of *rac*-lactide at temperatures below 0 °C, for which we propose a ligand-mediated chain-end control mechanism. This is, to the best of our knowledge, the first time that an isotactic preference has been observed with a highly active, diketiminate-based catalyst. Introduction of an sp<sup>3</sup>-hybridized *N*-substituent seemed to be more efficient in enforcing a C<sub>2</sub>-symmetric ligand geometry than previous attempts with unsymmetrically substituted *N*-aryl ligands<sup>10,14</sup> and offers a starting point for further catalyst optimizations.

## Acknowledgements

We thank Dr. Minh Tan Phan Viet and Sylvie Bilodeau for assistance with polymer NMR spectroscopy, Prof. R. E. Prud'homme and Pierre Ménard-Tremblay for assistance with molecular weight determinations.

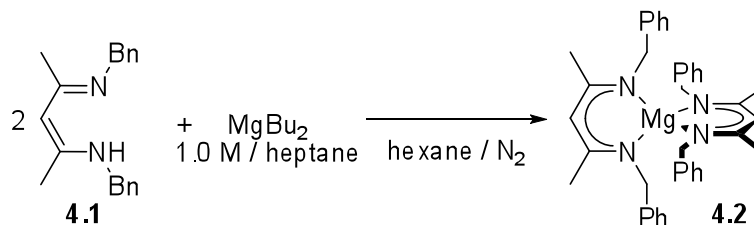
## References

1. M. J. Stanford and A. P. Dove, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 486-494.
2. C. A. Wheaton, P. G. Hayes and B. J. Ireland, *Dalton Trans.*, 2009, 4832 - 4846.
3. R. H. Platel, L. M. Hodgson and C. K. Williams, *Polym. Rev.*, 2008, **48**, 11 - 63.
4. M. H. Chisholm and Z. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3081.
5. O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6147-6176.
6. M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 11583-11584.
7. B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3229-3238.
8. M. H. Chisholm, J. C. Huffman and K. Phomphrai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 222-224.
9. M. H. Chisholm, J. Gallucci and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2785-2794.
10. M. H. Chisholm and K. Phomphrai, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **350**, 121.
11. A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White and D. J. Williams, *Dalton Trans.*, 2004, 570-578.
12. K. Yu and C. W. Jones, *J. Catal.*, 2004, **222**, 558.
13. H.-Y. Chen, B.-H. Huang and C.-C. Lin, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5400-5405.
14. M. H. Chisholm, J. C. Gallucci and K. Phomphrai, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8004-8010.
15. C. N. Ayala, M. H. Chisholm, J. C. Gallucci and C. Krempner, *Dalton Trans.*, 2009, 9237 - 9245.
16. M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier and S. M. Guillaume, *Macromol. Rapid Comm.*, 2009, **30**, 2128-2135.
17. X. Xu, Y. Chen, G. Zou, Z. Ma and G. Li, *J. Organomet. Chem.*, 2010, **695**, 1155-1162.
18. F. Drouin, P. O. Oguadinma, T. J. J. Whitehorne, R. E. Prud'homme and F. Schaper, *Organometallics*, 2010, **29**, 2139-2147.
19. P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin and S. Parsons, *Chem.-Eur. J.*, 2003, **9**, 4820-4828.
20. P. O. Oguadinma and F. Schaper, *Organometallics*, 2009, **28**, 6721-6731.
21. S. Latreche and F. Schaper, *Organometallics*, 2010, **29**, 2180-2185.
22. H. Ma and J. Okuda, *Macromolecules*, 2005, **38**, 2665-2673.
23. H. Ma, T. P. Spaniol and J. Okuda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 7818-7821.

# Supporting Information

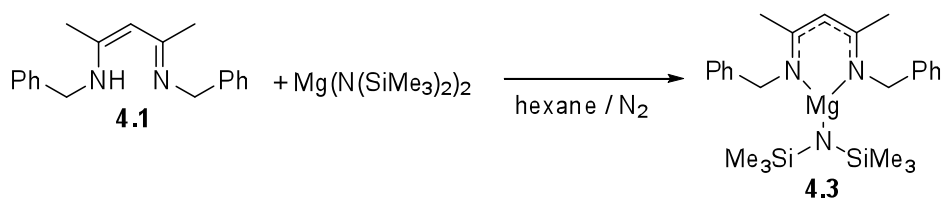
## *Experimental Details*

**General.** All reactions were carried out using Schlenk and glove box techniques under nitrogen atmosphere. *Nacnac*<sup>Bn</sup>H, **4.1**, was prepared according to literature.<sup>1,2</sup> Solvents were dried by passage through activated aluminum oxide (MBraun SPS) and de-oxygenated by repeated extraction with nitrogen. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> was dried over sodium and degassed by three freeze-pump-thaw cycles. CDCl<sub>3</sub> and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were dried over 3 Å molecular sieves. *rac*-Lactide (98%) was purchased from Sigma-Aldrich, kept at -30 °C and used as received. All other chemicals were purchased from common commercial suppliers and used without further purification. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were acquired on Bruker AMX 300 and AV 400 spectrometers. Chemical shifts were referenced to the residual signals of the deuterated solvents (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H: δ 7.16 ppm, <sup>13</sup>C: δ 128.38 ppm, CDCl<sub>3</sub>: <sup>1</sup>H: δ 7.26 ppm). Elemental analyses were performed by the Laboratoire d'analyse élémentaire (Université de Montréal). Molecular weight analyses were performed on a Waters 1525 gel permeation chromatograph equipped with three Phenomenex columns and a refractive index detector at 35 °C. Chloroform was used as the eluant at a flow rate of 1.0 mL · min<sup>-1</sup>, and polystyrene standards (Sigma-Aldrich, 1.5 mg/mL, prepared and filtered (0.2 μm) directly prior to injection) were used for calibration.

***nacnac*<sup>Bn</sup>Mg, 4.2**

To a solution of **4.1** (348 mg, 1.25 mmol) in hexane (8 mL) was added a solution of di(*n*-butyl)magnesium in heptane (1.0 M, 625  $\mu$ L, 0.63 mmol). After stirring at room temperature for 16 h, the solvent was evaporated to yield an orange oil, from which uncoloured crystals grew over a period of one week. The crystals were isolated by washing with hexane and dried to yield 174 mg (48 %) of **4.2**.

<sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.10-7.04 (m, 16H, Ph), 7.01-6.95 (m, 4H, Ph), 4.53 (s, 2H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 4.19 (s, 8H, PhCH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 12H, Me(C=N)). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.15 (t, *J* = 7 Hz, 8H, Ph), 7.09 (t, *J* = 7 Hz, 4H, Ph), 6.99 (d, *J* = 7 Hz, 8H, Ph), 4.33 (s, 2H, CH(C=N)<sub>2</sub>), 4.06 (s, 8H, PhCH<sub>2</sub>), 1.75 (s, 12H, Me(C=N)). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz, 298 K):  $\delta$  169.1 (C=N), 142.2 (*ipso* Ph), 128.4 (Ph), 127.3, 126.3, 95.1 (CH(C=N)<sub>2</sub>), 52.8 (PhCH<sub>2</sub>), 22.1 (Me(C=N)). Anal. Calcd for C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>MgN<sub>4</sub>: C, 78.81; H, 7.31; N, 9.68. Found: C, 78.01; H, 7.89; N, 9.60.

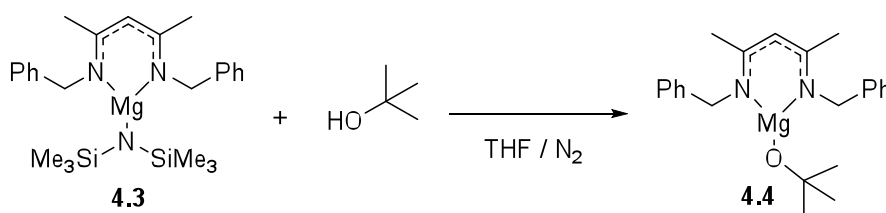
***nacnac*<sup>Bn</sup>MgN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4.3**

To **4.1** (243 mg, 0.87 mmol) and Mg{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (301 mg, 0.87 mmol) was added hexane (6 mL). The suspension was stirred at room temperature until all reactants resolved and then for additional 4 h. Evaporation of the solvent and drying under line vacuum for 30 min yielded a reddish oil (purity according to

NMR 95%), which was used in subsequent reactions without further purification (363 mg, 89 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.17-7.10 (m, 8H, Ph), 7.04-7.00 (m, 2H, Ph), 4.62 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 4.47 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 0.06 (s, 18H,  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz, 298 K):  $\delta$  170.7 (C=N), 141.1 (*ipso* Ph), 129.0 (Ph), 127.2, 127.1, 95.9 ( $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 52.6 ( $\text{PhCH}_2$ ), 22.4 ( $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 4.89 ( $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{MgN}_3\text{Si}_2$  (unpurified): C, 64.98; H, 8.51; N, 9.10. Found: C, 63.16; H, 9.79; N, 8.87.

#### *nacnac*<sup>Bn</sup>MgO*t*Bu, **4.4**



To a solution of **4.3** (208 mg, 0.40 mmol) in THF (6 mL) was added *tert*-butanol (37  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol) *via* micropipette. Stirring for 2 h at ambient temperature and evaporation of the solvent yielded a yellow solid, which was washed with hexane and dried. Recrystallisation from hexane/toluene (95/5) at  $-30$  °C afforded colorless crystals of **4.4** after 24 h (91 mg, 61 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.30 (d,  $J = 10$  Hz, 4H, Ph), 7.19 (t,  $J = 10$  Hz, 4H, Ph), 7.05 (t,  $J = 10$  Hz, 2H, Ph), 4.68 (broad s, 5H,  $\text{PhCH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 1.80 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 1.00 (s, 9H, O*t*Bu).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K):  $\delta$  7.38-7.22 (m, 10H, Ph), 4.64 (s, 4H,  $\text{PhCH}_2$ ), 4.59 (s, 1H,  $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ), 0.80 (s, 9H, O*t*Bu).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 100 MHz, 298 K):  $\delta$  170.6 (C=N), 142.0 (*ipso* Ph), 128.6 (Ph), 126.9, 126.5, 94.9 ( $\text{CH}(\text{C}=\text{N})_2$ ), 67.3 ( $\text{OCMe}_3$ ), 52.9 ( $\text{PhCH}_2$ ), 33.8 ( $\text{OCMe}_3$ ), 22.2 ( $\text{Me}(\text{C}=\text{N})$ ). Anal. Calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{MgN}_2\text{O}$ : C, 73.70; H, 8.07; N, 7.47. Found: C, 73.44; H, 8.36; N, 7.26.

***Typical polymerisation conditions***

**Schlenk-line:** In a Schlenk flask, a solution of **4.4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) was added via canula to a solution of *rac*-lactide in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 - 1700 mg, 10 mL), providing the desired concentrations given below. The resulting solution was stirred for the desired time and reaction samples or the final product were quenched with 2 equiv of AcOH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and freed from solvent immediately under vacuum. The obtained colorless PLA was either washed with EtOH to remove remaining monomer (final product) or dried without further treatment under vacuum and analyzed as polymer/monomer mixture (reaction samples, determination of conversion).

**NMR scale reactions:** In a J.-Young tube, a solution of **4.4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75 μL) was added by micropipette to a solution containing *rac*-lactide and CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mL). After short mixing, the reaction was followed by <sup>1</sup>H NMR in the required intervals.

**Microstructure analysis.**  $P_m$ -values were determined from the integration of the methine region in homonuclear decoupled <sup>1</sup>H NMR spectra of PLA in CDCl<sub>3</sub> and calculated according to  $P_m = 1 - 2 \cdot I_1 / (I_1 + I_2)$ , with  $I_1 = 5.20 - 5.25$  ppm (*rmr*, *mmr/rmm*),  $I_2 = 5.13 - 5.20$  ppm (*mmr/rmm*, *mmm*, *mr*).<sup>3</sup> Resonances in <sup>1</sup>H spectra were assigned according to literature.<sup>4-6</sup>

### Polymerisation results

**Table 4.S1** : Lactide polymerisations with **4.4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

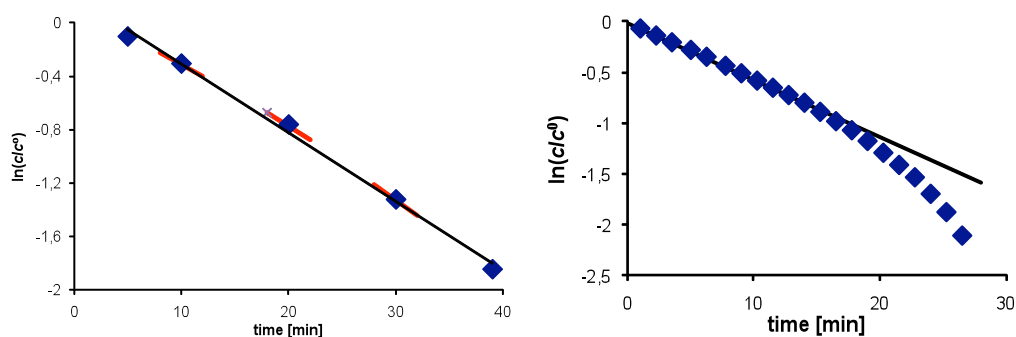
Temperature	[ <b>4.4</b> ]	[lactide]	ratio	$P_m$	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$P_n^a$
23 °C	1.60 mM	480 mM	1 : 300	0.48				
0 °C	1.96 mM	588 mM	1 : 300	0.49	162619	100551	1.62	700
0 °C	1.96 mM	588 mM	1 : 300	0.48	163013	97020	1.68	670
0 °C	1.99 mM	199 mM	1 : 100	0.49				
0 °C <sup>b</sup>	1.96 mM	588 mM	1 : 300		55023 <sup>b</sup>	44030 <sup>b</sup>	1.25 <sup>b</sup>	300 <sup>b</sup>
-17 °C	2.0 mM	400 mM	1 : 200	0.52				
-17 °C	2.0 mM	600 mM	1 : 300	0.52	196252	109273	1.80	760
-17 °C	1.97 mM	591 mM	1 : 300	0.52				
-17 °C	1.96 mM	980 mM	1 : 500	0.52				
-26 °C	1.93 mM	97 mM	1 : 50	0.54				
-26 °C	1.96 mM	196 mM	1 : 100	0.55				
-26 °C	1.97 mM	394 mM	1 : 200	0.54	161026	95197	1.69	660
-26 °C	1.94 mM	388 mM	1 : 200	0.55				
-26 °C	1.97 mM	394 mM	1 : 200	0.54				

Reaction times were chosen conservatively to assure complete monomer conversion: 0 °C: 2 h, -17 °C: 4 h, -26 °C: 6 – 8 h. <sup>a</sup> Polymerisation degree, i. e. number of monomer units per polymer chain (determined from  $M_n$ ). <sup>b</sup> 1 equiv benzyl alcohol added.

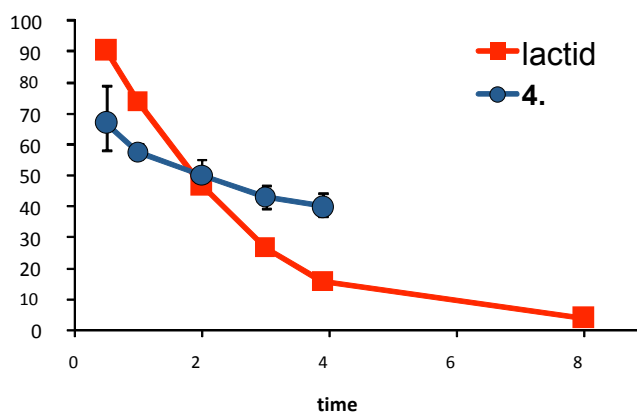
### Polymerisation kinetics

Polymerisation kinetics have not been investigated in detail. Preliminary investigations by following by NMR the reaction of 20 or 200 equiv *rac*-lactide with **4.4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at ambient temperature indicated that, unlike the analogous *racnac*<sup>Bn</sup>ZnO*t*Pr complex,<sup>7</sup> polymerisations with **4.4** did not follow first-order kinetics (Figure 4.S1), most likely due to slow initiation. The latter was confirmed by the slow decay in the concentration of **4.4** (Figure 4.S2): 40% of the initial concentration was still observed after all monomer was consumed. No signals of the propagating species *racnac*<sup>Bn</sup>Mg{OC(H)(Me)C(O)}<sub>n</sub>O*t*Bu could be assigned. The slow increase of the apparent first-order rate constant, indicated by the

negative curvature of  $\ln(c/c^0)$  in Figure 4.S1, would be in agreement with a slight increase in active catalytic species. Indeed, a plot of apparent first-order rate constants determined as tangents at 10, 20 and 30 min correlate with the estimated concentration of active species (Figure 4.S3).

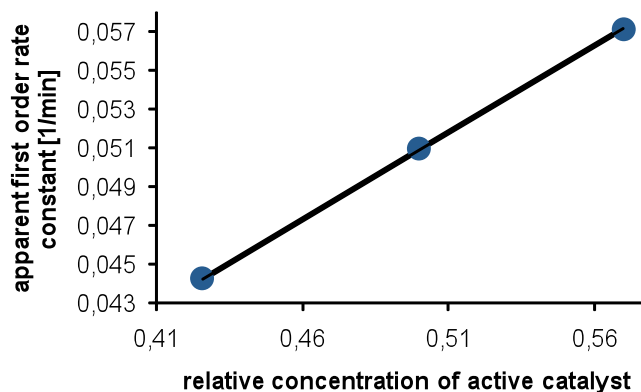


**Figure 4.S1** : Logarithmic plot of relative *rac*-lactide concentration versus time. Left:  $[\text{lactide}]/[\text{Mg}] = 20$ ;  $[\text{Mg}] = 3 \text{ mM}$ . Red line segments indicate tangents at the respective data points. Right:  $[\text{lactide}]/[\text{Mg}] = 200$ ;  $[\text{Mg}] = 2 \text{ mM}$



**Figure 4.S2** : Decrease of the concentration of **4.4** (blue circles) and *rac*-lactide (red squares) with time ( $[\text{lactide}]/[\text{Mg}] = 20$ ;  $[\text{Mg}] = 3 \text{ mM}$ ).

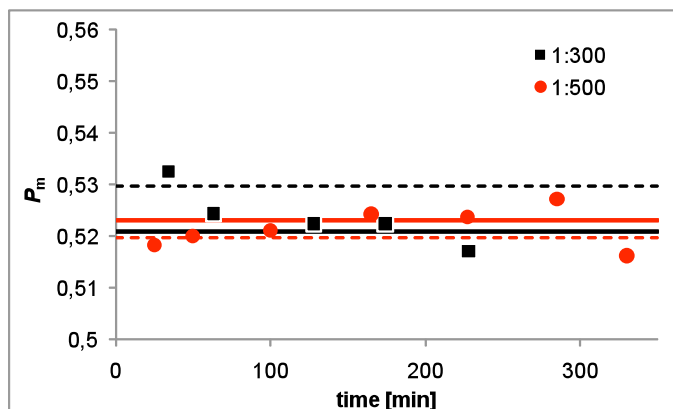




**Figure 4.S3** : Correlation between the apparent first-order rate constants at 10, 20 and 30 min (red line segments in Figure 4.S1, left) and the relative concentration of active catalytic species, estimated from the concentration of unreacted **4.4** (Figure 4.S2).

#### *Time dependence of $P_m$*

A major concern with respect to the small value of the isotactic preference was the accuracy of these values, in particular since we noticed before that unselective transesterification led to an apparent increase of  $P_m$  with time due to the formation of *rr*-triads.<sup>7</sup> Polymerisations with **4.4**, however, did not display any time dependence of  $P_m$ . Furthermore, determination of  $P_m$  from  $^{13}\text{C}$  data yielded the same values within the margin of errors. In general,  $P_m$  values of polymers prepared at the same temperature, determined after isolation of the polymer, varied by  $\pm 0.01$ . Differences between  $P_m$  values determined from  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  data also were below 0.01.  $P_m$  values of untreated reaction samples taken during the reaction showed slightly higher variations, which however did not exceed  $\pm 0.01$ . Figure 4.S4 shows this at the example of two polymerisations at  $-17\text{ }^\circ\text{C}$ , for which samples have been taken throughout the polymerisation.



**Figure 4.S4 :** Variation of  $P_m$  with time in two polymerisations at  $-17\text{ }^\circ\text{C}$  and [Mg] to [lactide] ratios of 1:300 and 1:500. Solid lines indicate the  $P_m$  values obtained for the isolated polymer by  $^1\text{H}$  NMR after 4 h of reaction time, dashed lines correspond to values determined by  $^{13}\text{C}$  NMR for the same polymer.

### *X-ray crystallography*

Diffraction data were collected on a Bruker SMART 6000 with Montel 200 monochromator, equipped with a rotating anode source for Cu  $K\alpha$  radiation. Cell refinement and data reduction were done using APEX2.<sup>8</sup> Absorption corrections were applied using SADABS.<sup>8</sup> Structures were solved by direct methods using SHELXS97 and refined on  $F^2$  by full-matrix least squares using SHELXL97.<sup>9</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were refined isotropically on calculated positions using a riding model. Further experimental details are provided in CIF format.

### *References*

1. I. El-Zoghbi, A. Ased, P. O. Oguadinma, E. Tchirioua and F. Schaper, *Can. J. Chem.*, 2010, **accepted**, CJC10014.
2. P. O. Oguadinma and F. Schaper, *Organometallics*, 2009, **28**, 6721–6731.
3. B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3229–3238.
4. J. E. Kasperczyk, *Macromolecules*, 1995, **28**, 3937–3939.
5. J. E. Kasperczyk, *Polymer*, 1999, **40**, 5455–5458.
6. M. T. Zell, B. E. Padden, A. J. Paterick, K. A. M. Thakur, R. T. Kean, M. A. Hillmyer and E. J. Munson, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7700–7707.
7. F. Drouin, P. O. Oguadinma, T. J. J. Whitehorne, R. E. Prud'homme and F. Schaper, *Organometallics*, 2010, **29**, 2139–2147.
8. APEX2, (2006) Bruker AXS Inc., Madison, USA.
9. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, 2008, **A64**, 112–122.

## Chapitre 5 - Conclusion

---

---

La synthèse et caractérisation des composés organiques *nacnac*<sup>Bn</sup>H, *S,S-nacnac*<sup>CH(Me)Ph</sup>H et *Cl-nacnac*<sup>Bn</sup>H ont été réussies dans le but de remplacer les groupements *N*-aromatiques (*nacnac*<sup>Ar</sup>H) par des *N*-aliphatiques. Une fois coordonnés au métal, ces derniers confèrent aux complexes ainsi formés une symétrie  $C_2$  plutôt que  $C_{2v}$  avec les aryles.

Une fois ces ligands coordonnés au zinc en présence d'un groupement initiateur isopropanolate (**2.7b**, **2.7a** et **3.3** respectivement), ils se sont avérés actifs en polymérisation du *rac*-lactide. Comme leurs homologues à symétrie  $C_{2v}$ , le mécanisme d'insertion des énantiomères *R,R* ou *S,S* est dominé par un contrôle en fin de chaîne et un PLA à préférence hétérotactique est obtenu. Le complexe chiral **2.7a** a donné un PLA majoritairement hétérotactique ( $P_r = 0,84 - 0,87$ ) en 3 h. Apparemment, les deux groupements chiraux sur **2.7a**, n'étant pas suffisamment rigides, n'induisent pas de contrôle énantiosélectif en polymérisation du *rac*-lactide et ne sont pas assez efficaces pour changer le mécanisme dominant de contrôle hétérotactique en fin de chaîne.

Dans le cas de **2.7b**, le PLA obtenu est également à majorité hétérotactique mais avec une valeur de  $P_r$  plus petite (0,65 – 0,71). Les raisons de la rareté d'enchaînements isotactiques peuvent être dues à une isomérisation

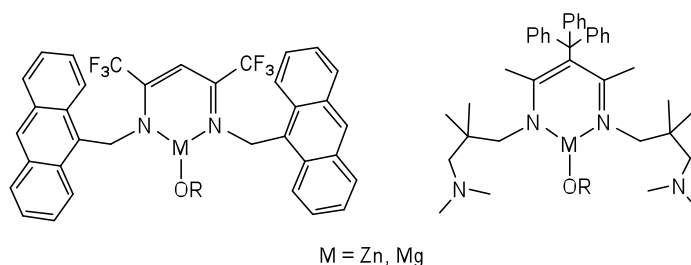
rapide ou une haute activité de l'isomère *meso* du catalyseur ou à l'insuffisance du contrôle venant du site catalytique.

Un moyen de préciser le mécanisme de polymérisation de ce type de complexe a été d'essayer de stabiliser l'état de transition des rotamères chiraux en augmentant l'encombrement stérique autour du site de coordination du lactide : le centre métallique. Le ligand Cl-*nacnac*<sup>Bn</sup>H a donc été synthétisé et coordonné sur le zinc de la même façon que les autres ligands pour donner le complexe **3.1** actif en catalyse polymérique. Le mécanisme de contrôle en fin de chaîne est encore prédominant et donne un PLA à préférence hétérotactique ( $P_r = 0,59 - 0,65$ ). La présence du chlorure pousse les groupements adjacents vers le site de coordination du lactide et restreint l'état de transition.

Toujours dans l'optique d'obtenir un PLA isotactique et de pousser le mécanisme de contrôle catalytique vers le site catalytique, nous avons décidé de changer le métal pour le magnésium. Ses catalyseurs sont connus dans la littérature pour avoir peu de contrôle en fin de chaîne et une grande activité catalytique. Le complexe *nacnac*<sup>Bn</sup>MgOtBu a été synthétisé suivant une route similaire aux homologues de zinc sauf que dans son cas le système avec l'OtBu s'est montré plus stable que celui avec l'OiPr. Ce système est actif en polymérisation du *rac*-lactide pour donner un PLA avec une valeur de  $P_r = 0,54$  à 23 °C en 30 min. Fait intéressant, la valeur de  $P_r$  diminue en fonction de la température ( $P_r = 0,46$  à -26 °C) et présente une légère mais persistante préférence isotactique à basse température. Le mécanisme proposé est un *contrôle en fin de chaîne imposé par le ligand*. L'idée d'introduire un groupement d'hybridation  $sp^3$

sur l'azote pour renforcer la symétrie  $C_2$  du catalyseur a semblée être assez efficace.

Pour terminer, le ligand diiminate a ouvert de nouvelles voies d'optimisation de catalyseurs métalliques en polymérisation du lactide dont deux ont été présentés dans ce document. Une consiste à changer la symétrie du catalyseur en modifiant les groupements sur l'azote, l'autre tend à stabiliser l'état de transition du système en encombrant le site de coordination du lactide. Malgré les efforts, nous n'avons pas réussi à obtenir un PLA dans la région isotactique avec les catalyseurs de zinc utilisés. Une voie alternative d'investigation serait d'augmenter la taille des groupements sur l'azote afin d'insérer une plus grande différence stérique entre les complexes (par exemple, remplacer le benzyle par l'anthracenyle ou le pentafluorobenzyle). En second lieu, changer les groupements en arrière-plan pour jouer sur la tension du catalyseur (par exemple, remplacer le chlorure par le trityle ou le mesityle). Une autre tentative est de changer le centre métallique. Dans notre cas, le diiminate de magnésium s'est montré très actif en catalyse. Une possibilité efficace serait d'incorporer tous ces changements en même temps et je crois que les composés ci-dessous seraient de bons candidats pour une polymérisation isotactique du *rac*-lactide avec une haute activité catalytique (Figure 5.1).



**Figure 5.1** : Catalyseurs idéalisés