

**Nouveaux composés possédant un élément du groupe 13
lié à un ligand tridentate mono- ou di-anionique,
leur procédé de préparation et leur application
comme catalyseurs de polymérisation**

Certains ligands tridentates mono- et di-anioniques sont connus comme ligands pour les métaux de transition. Ainsi, le dérivé $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}^-$ a été utilisé pour préparer des complexes de l'iridium (Fryzuk et coll., *Angew. Chem. Ed. Engl.* (1990), 29, 73) et le dérivé $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$ a été utilisé pour préparer des complexes dichlorure de zirconium (Cloke et coll., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995), 25). Des dérivés du bore possédant le ligand $[(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_3]^{2-}$ sont également connus (Contrepas et coll., *J. Organomet. Chem.* (1986), 307,1). D'autre part, des dérivés de l'aluminium possédant le ligand $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^{2-}$ ont également été décrits (Mehrotra et coll., *J. Indian Chem. Soc.* (1962), 39, 677-82).

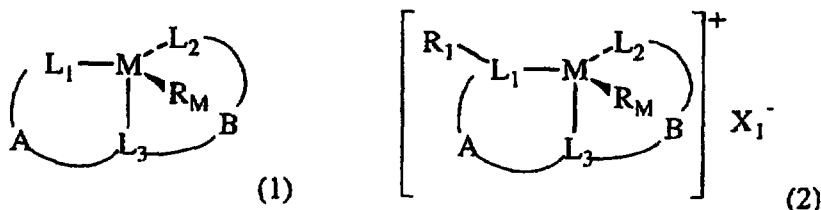
On connaît par ailleurs l'utilisation des acides de Lewis possédant un élément du groupe 13 en synthèse organique (Yamamoto, H. dans *Organometallies in Synthesis*; Schlosser, M., Ed. ; John Wiley and Sons Ltd. : West Sussex, England, 1994, Chapitre 7) ainsi que comme catalyseurs pour la polymérisation d'hétérocycles (Inoue, *Acc. Chem. Res.* (1996) 29,39). Inoue et coll. ont montré que les catalyseurs possédant des ligands de type porphyrine étaient capables de produire des polymères ayant un indice de polymolécularité proche de un (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985), 1148 ; *Chem. Lett.* (1987), 991; *Makromol. Chem.* (1981) 182, 1073). De plus, ces catalyseurs peuvent être utilisés pour préparer des copolymères alternés ou séquencés (Inoue et coll., *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 105, 1304 ; *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 1358 ; *Macromolecules* (1984) 17, 2217). Ces deux propriétés sont dues au fait qu'un polymère vivant est généré.

Cependant, ces systèmes catalytiques utilisent des ligands porphyrines onéreux et difficiles d'accès, d'où un coût accru. D'autre part, afin d'augmenter l'activité, des ajouts d'acides de Lewis sont nécessaires, ce qui augmente la complexité des systèmes catalytiques (Inoue et coll., *Macromolecules* (1994) 27, 2013 ; *Macromolecules* (1995) 28, 651).

Le problème était donc de trouver des systèmes catalytiques à la fois efficaces, plus facilement synthétisables et plus économiques que ceux antérieurement préconisés.

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 13 lié à un ligand tridentate mono- ou di-anionique, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1 et 2



5 dans laquelle

M représente un élément du groupe 13 ;

R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

E₁₅ est un élément du groupe 15 et

R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂R'₁₅ dans laquelle R'₁₅ représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou

plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;

X_1^- représente un anion non coordonnant vis à vis de l'élément M ;

5 R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} , R, R' et R'' ont les mêmes définitions que ci-dessus, ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano.

10 Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.

15 Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropoxy ou tert-butoxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux
20 dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio ou éthylthio.

Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle, 25 cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux
30 radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio.

Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xylyle, mésityle, cuményle. Les radicaux
35 aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphthyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le

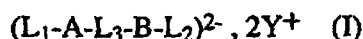
radical aryle est tel défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertiobutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio.

- 5 L'anion X_1^- peut être choisi parmi les anions non coordinants vis à vis de l'élément M tels que l'anion tétrafluoroborate, tétraphénylborate, tétrachloroaluminate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, trifluorométhanesulfonate ou perchlorate.

L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 et 2 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que

- 10 M représente un atome de bore, d'aluminium ou de gallium ;
 R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène et notamment le chlore, ou le radical méthyle ;
A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;
- 15 L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ; R_{15} représente notamment le radical isopropyle et Me_3Si ;
- 20 L_3 représente un groupe de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical alkyle, notamment le méthyle, ou un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, un radical alkyle, et notamment méthyle ; et
 R_1 représente l'atome d'hydrogène.
- 25 Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les exemples, en particulier les produits répondant aux formules suivantes :
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;
 - 30 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;
 - $\{[(CH_3)_2CHNCH_2CH_2][(CH_3)_2CHNHCH_2CH_2]NMe\}AlCl\{AlCl_4\}$;
 - $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl\}\{AlCl_4\}$.

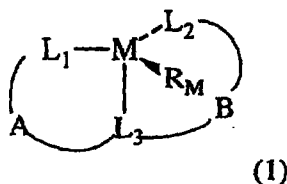
- L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 et 2 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de
- 35 formule I



dans laquelle L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle R_M et M ont les significations indiquées ci-dessus et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1



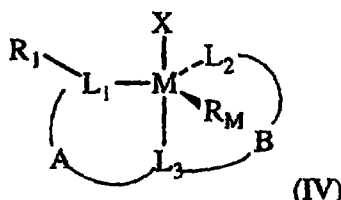
produit de formule (1) que l'on peut faire réagir avec un composé de formule (III)



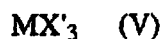
dans laquelle R_1 et X_1 ont la signification indiquée ci-dessus, pour obtenir le produit de formule 2 correspondant.

La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1 peut être réalisée, sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C. Lors de la mise en œuvre de la réaction qui permet d'obtenir le composé 2 à partir du composé 1 correspondant, on fait réagir, sous atmosphère inerte, à température ambiante, le composé 1 avec un composé III en milieu aprotique.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 2 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule (IV)



dans laquelle R_1 , L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et X représente un anion coordonnant vis à vis de l'élément M, avec un composé de formule (V)



dans laquelle M a la signification indiquée ci-dessus et X' représente l'atome d'halogène, un radical alkyle ou alkoxy comme défini précédemment, pour obtenir le produit 2 correspondant.

- 5 La réaction d'obtention d'un composé de formule générale 2 à partir du composé de formule générale IV correspondant, peut être réalisée, sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, à température ambiante, avec le composé V en milieu aprotique. Le composé 2 peut également être obtenu à partir du composé IV selon toute autre méthode connu de l'homme de l'art, permettant d'arracher un anion coordinant d'un élément du
- 10 groupe 13.

Quelle que soit la méthode de préparation mise en œuvre, les composés 1 et 2 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification. Le composé 2 peut également être préparé in situ, à partir du composé IV, dans le milieu dans lequel il est utilisé ultérieurement.

- 15 Le produit de formule IV peut être obtenu en faisant réagir un composé de formule VI



dans laquelle R_1 , L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et Y_1 représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule VII



dans laquelle R_M , M et X ont les significations indiquées ci-dessus et Z_3 représente un groupe partant. La réaction peut être mise en œuvre sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C.

- 25 Le produit de formule IV peut également être obtenu en faisant réagir un composé de formule 1 telle que définie ci-dessus, avec un composé de formule (VIII) R_1X dans laquelle R_1 et X ont la signification indiquée ci-dessus. La réaction peut être mise en œuvre sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C.

- 30 En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane; des éthers tels que le diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther.

Dans les composés I et VI, Y et Y₁ représentent, indépendamment, un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène. Le groupement organométallique peut être un composé de formule R^mM₁ ou R^m₃M₂ dans laquelle R^m représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy défini comme précédemment, M₁ est un atome de zinc ou de mercure et M₂ un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement organométallique est choisi parmi les groupements ZnMe, SnMe₃, SnBu₃ ou PbMe₃. Le métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium, ou un métal alcalino-terreux tel que le magnésium.

Dans les composés II et VII, Z₁, Z₂ et Z₃ représentent, indépendamment un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle ou aryloxy défini comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

Dans le composé IV, X représente un anion coordonnant vis à vis de l'élément M. L'anion X peut être un anion de type halogène ou chalcogène. De préférence, X représente un atome de chlore ou de brome.

Le produit de départ de formule I et le produit de formule VI sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

Les produits de formule III et VIII sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

Les produits de formule IV sont nouveaux. L'invention a donc également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule IV telle que définie ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 et 2 telle que définie ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire de polymérisation ou copolymérisation. Les composés de formule 1 et 2 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides. Les composés de formule 1 et 2 sont particulièrement intéressants également pour la mise en œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on peut citer les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Des copolymères statistiques

ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de polymères ou copolymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et un solvant de polymérisation, caractérisé en ce que le catalyseur de polymérisation est choisi parmi les produits de l'invention.

Le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des) substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 150 °C ; la plage de température comprise entre 40 et 100 °C s'avère plus avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre 1 et 300 heures, et de préférence entre 4 et 72 heures.

Les produits sont généralement récupérés après addition, dans le milieu réactionnel, d'un solvant protique tel qu'un alcool, ou aprotique tel que le tétrahydrofurane, suivie de l'élimination des composés de l'élément M par centrifugation.

Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique, biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propène. Les polymères obtenus sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

Exemple 1: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 3,26 g (9,6 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ et 100 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40 °C, puis on introduit 1,33 g

- (10 mmol) de trichlorure d'aluminium en solution dans 100 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Le solvant est alors évaporé. Le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 80 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 1 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 10-13 °C.

Exemple 2 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- 10 Ce composé est préparé selon la procédure décrite ci-dessus. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 2 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 130 °C (décomposition).

Exemple 3 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

- 15 $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 2,30 g (8,8 mmol) de $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40 °C, puis on introduit 0,33 g (8,8 mmol) de LiAlH_4 en suspension dans 70 ml de tétrahydrofurane. Le dégagement d'un gaz est observé. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante ; il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Après filtration, le solvant est évaporé puis le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 90 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 3 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 15 °C.

- 25 **Exemple 4 :** $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCH}_3$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{CH}_3$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 3,53 g (8,8 mmol) de $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -60 °C, puis on introduit 6,7 ml d'une solution toluénique 2 M de AlMe_3 . Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 100°C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé puis le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 70 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 4 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 67 °C.

Exemple 5 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{GaCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Ga}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,34 g (4,0 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C , puis on introduit 0,33 (8,8 mmol) de GaCl_3 en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. La formation d'un précipité est observée. Après filtration, le solvant est évaporé. Le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 90°C . Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par résonance magnétique multinucléaire. Point de fusion 62°C .

RMN ^1H (C_6D_6 ; 400 MHz) : 0,18 (s, SiCH_3 , 9H) ; 0,46 (s, SiCH_3 , 18H) ; 1,98 (ddd, $\text{J}=12,2$; 5,0 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H) ; 2,44 (ddd, $\text{J}=12,2$; 7,4 ; 5,2 Hz; CH_2 , 2H) ; 2,94 (ddd, $\text{J}=12,2$; 5,0 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H) ; 3,00 (ddd, $\text{J}=12,2$; 7,4 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H).

RMN ^{13}C (^1H)(C_6D_6 ; 100,63 MHz) : 1,42 (SiCH_3) ; 1,82 (SiCH_3) ; 44,20 (CH_2) ; 54,21 (CH_2).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 ; 79,49 MHz) : -3,70 ; -3,05.

Exemple 6 : $\{[\text{I}((\text{CH}_3)_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2)((\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NMe}]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$

Composé 2 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NCH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$; $\text{X}_1 = \text{AlCl}_4^-$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,03 g (3,2 mmol) de $[\text{Me}_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3]\text{AlCl}$ et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C , puis on introduit 3,2 mmol d'acide chlorhydrique en solution dans le diéthyldéther. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante ; il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Le solvant est alors évaporé jusqu'à un volume de 5 ml et laissé à -30°C . Le composé (IV) ainsi obtenu est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 5 et tableau 1 ci-dessous ; point de fusion 160°C (décomposition)). L'addition d'un équivalent de trichlorure d'aluminium en suspension dans le toluène permet d'obtenir le composé souhaité.

Exemple 7 : $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$ Composé 2 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$; $\text{X}^- = \text{AlCl}_4^-$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,19 g (0,5 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$, 4 ml de toluène et 1 mmol d'acide chlorhydrique en solution dans le diéther. La formation d'un précipité est observé. 89 mg (0,67 mmol) de trichlorure d'aluminium en suspension dans 3 ml de toluène sont alors ajoutés à température ambiante. Le mélange réactionnel redevient homogène ; il est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Le solvant est alors évaporé jusqu'à un volume de 0,5 ml et laissé à température ambiante. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 6 et tableau 1 ci-dessous).

Exemple 8: Polymérisation de l'oxyde de propène

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,15 g (0,4 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$ et 4,5 ml (63 mmol) d'oxyde de propène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30 °C pendant 144 heures, l'excès d'oxyde de propène est évaporé, puis on ajoute 20 ml de méthanol. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 0,55 g d'un mélange d'oligomères et de polymères est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol (PEG) de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, l'échantillon est composé d'oligomères de masse moyenne 798 daltons et de polymères ayant des masses voisines ($\text{M}_w/\text{M}_n=1,69$) et $\text{M}_w=106904$ daltons.

Exemple 9 : Polymérisation de l'oxyde de propène

Les conditions opératoires sont celles de l'exemple 8, excepté que le cation chiral $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$ est utilisé comme catalyseur. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant est évaporée. 2,17 g d'un mélange de polymères sont obtenus. Ce polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol (PEG) de masses 194 à 22000, l'échantillon est un mélange de polymères de masses très proches ($\text{M}_w/\text{M}_n=1,17$) et $\text{M}_w=1446$ daltons.

Exemple 10 : Polymérisation du D,L-lactide

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,05 g (0,17 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$, 1,15 g de D,L-lactide et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80 °C pendant 120 heures. Le solvant est évaporé, puis on ajoute 20 ml de THF. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 1,04 g d'un mélange de D,L-lactide (32 %) et de polymères (68 %) est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, les polymères sont un mélange de macromolécules de masses voisines ($M_w/M_n = 1,61$) et $M_w = 21659$.

Exemple 11 : Polymérisation d'un mélange D,L-lactide et glycolide

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,17 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\{\text{AlCl}_4\}$, 0,17 g (3 mmol) d'oxyde de propylène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 1,5 heures puis l'oxyde de propylène est évaporé. On introduit successivement 1,15 g de D,L-lactide, 0,93 g de glycolide et 30 ml de benzène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80 °C pendant 240 heures. Le solvant est évaporé, puis on ajoute 20 ml de THF. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 1,47 g d'un mélange de copolymères est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, l'échantillon est un mélange de copolymères ($M_w/M_n = 1,98$) et $M_w = 1962$.

Tableau 1: longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour les composés des exemples 1 à 4 et 6 à 7.

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 6	Exemple 7
Al(1)-Cl(1)	2,144(1) Å	2,148(3) Å	—	—	2,2584(14) Å	2,103(2) Å
Al(1)-Cl(2)	—	—	—	—	2,2056(14) Å	—
Al(1)-C(7)	—	—	—	1,963(3) Å	—	—
Al(1)-N(1)	1,811(1) Å	1,816(3) Å	1,833(2) Å	1,837(2) Å	1,819(3) Å	1,947(3) Å

Al(1)-N(2)	1,998(1) Å	1,991(3) Å	2,016(3) Å	2,018(2) Å	2,103(3) Å	1,963(3) Å
Al(1)-N(3)	1,803(1) Å	—	—	—	2,041(3) Å	1,782(3) Å
Al(1)-N(1a)	—	1,816(3) Å	1,833(3) Å	1,837(2) Å	—	—
N(1)-Al(1)-N(2)	92,8(1) °	91,1(1)°	89,76(8)°	89,77(7)°	82,99(13)°	91,8(1)°
N(1a)-Al(1)-N(2)	—	91,9(1)°	89,76(8)°	89,77(7)°	—	—
N(1a)-Al(1)-N(1)	—	126,3(1)°	125,47(14)°	122,35(12)°	—	—
N(1)-Al(1)-N(3)	124,4(1) °	—	—	—	115,28(14)°	114,8(1)°
N(2)-Al(1)-N(3)	92,8(1) °	—	—	—	81,98(12)°	95,0(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(1)	113,1(1) °	113,7(1)°	—	—	100,09(12)°	109,4(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(2)	116,5(1) °	112,7(1)°	—	—	171,58(9)°	117,9(1) °
Cl(1)-Al(1)-N(3)	113,1(1) °	—	—	—	89,63(10)°	123,0(1) °
Cl(1)-Al(1)-N(1a)	—	113,7(1)°	—	—	—	—
Cl(2)-Al(1)-N(1)	—	—	—	—	121,84(11)°	—
Cl(2)-Al(1)-N(2)	—	—	—	—	91,12(9)°	—
Cl(2)-Al(1)-N(3)	—	—	—	—	121,03(10)°	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	116,08(6)°	—	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	116,08(6)°	—	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	114,69(13)°	—	—

Fig. 1

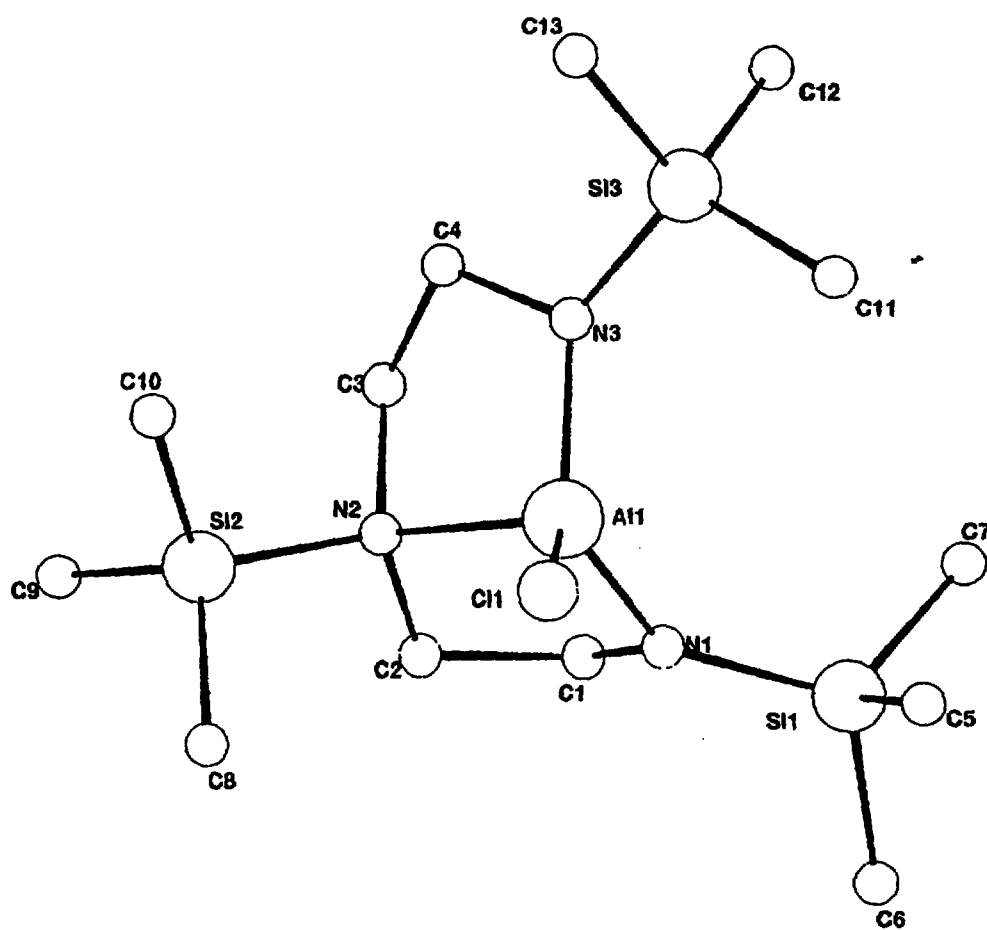


Fig. 2

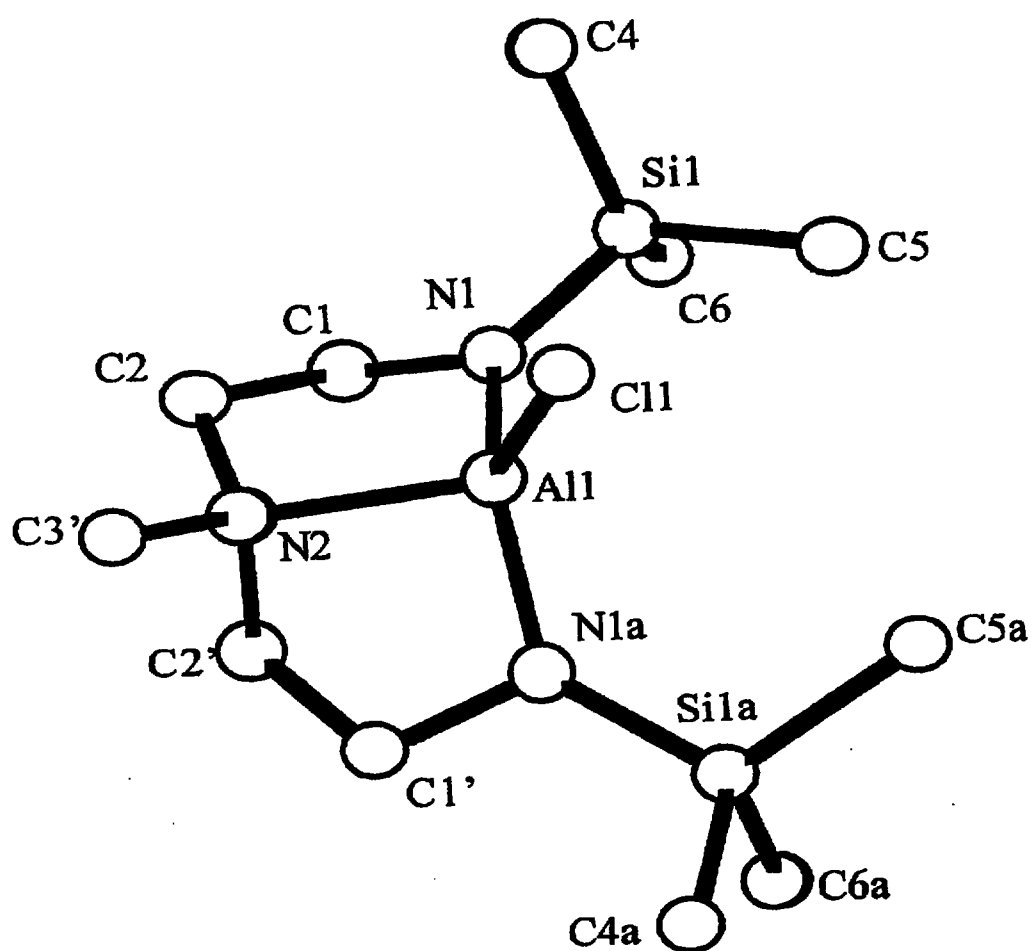


Fig 3

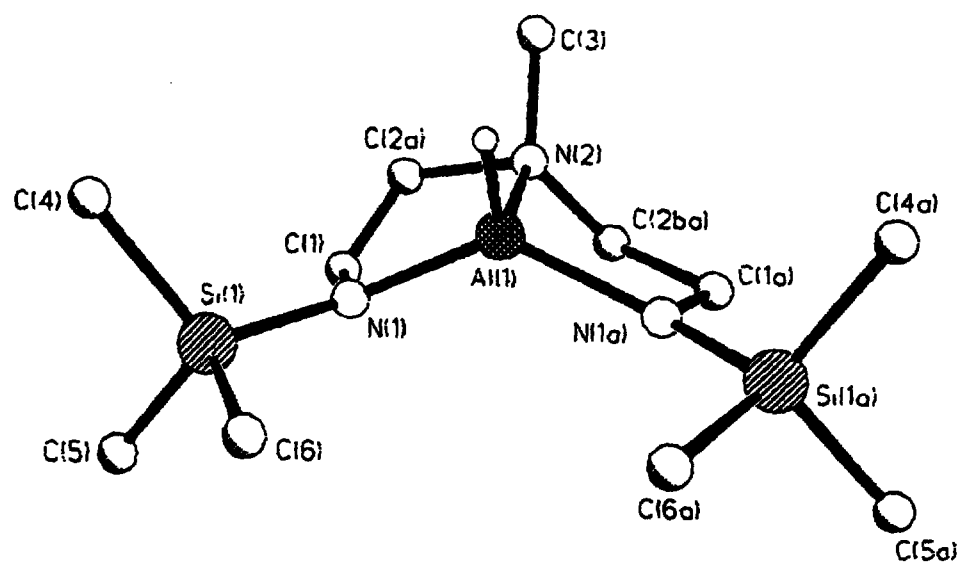
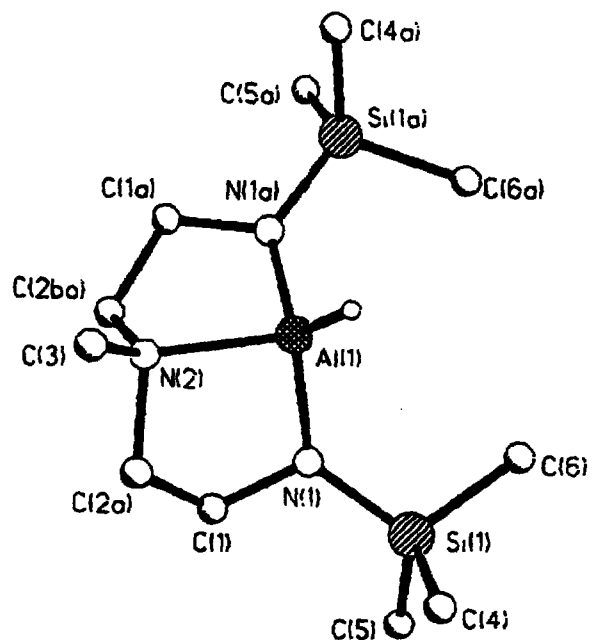


Fig 4

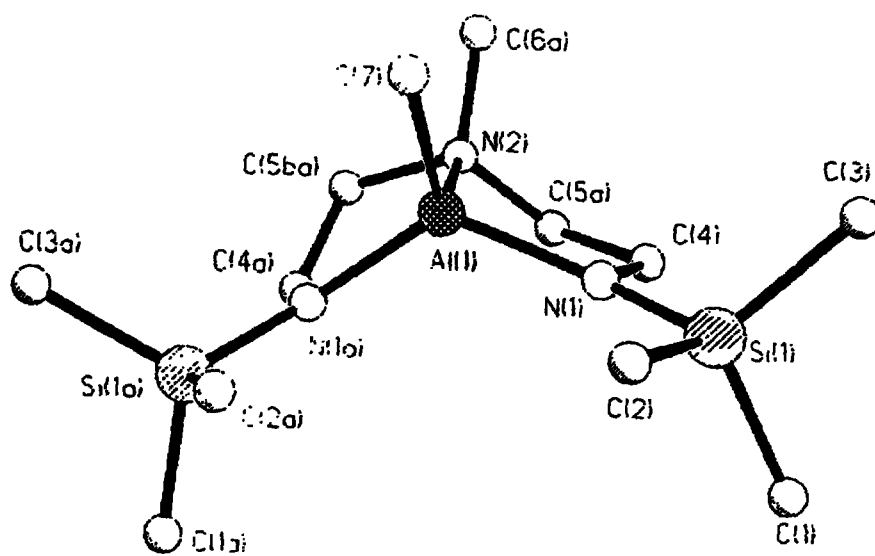
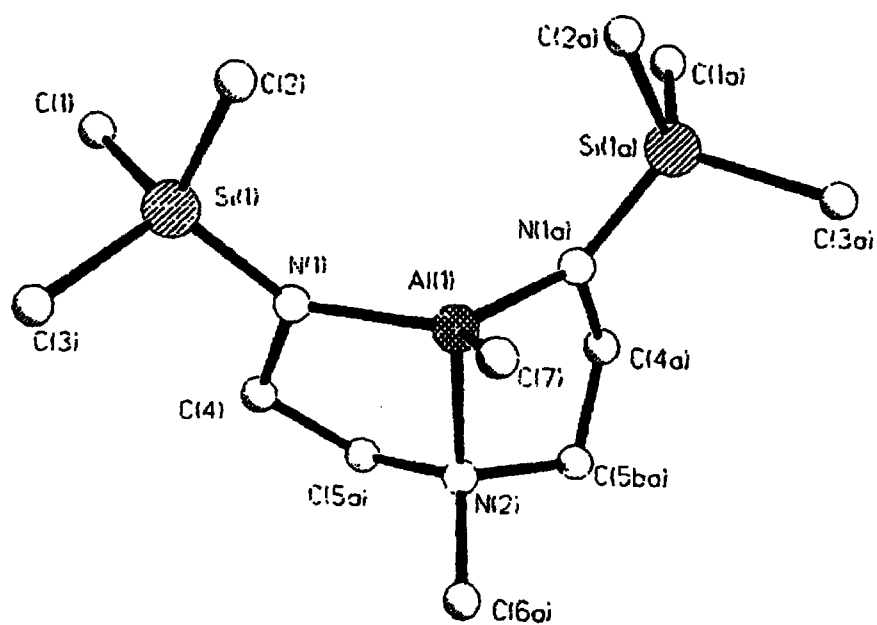
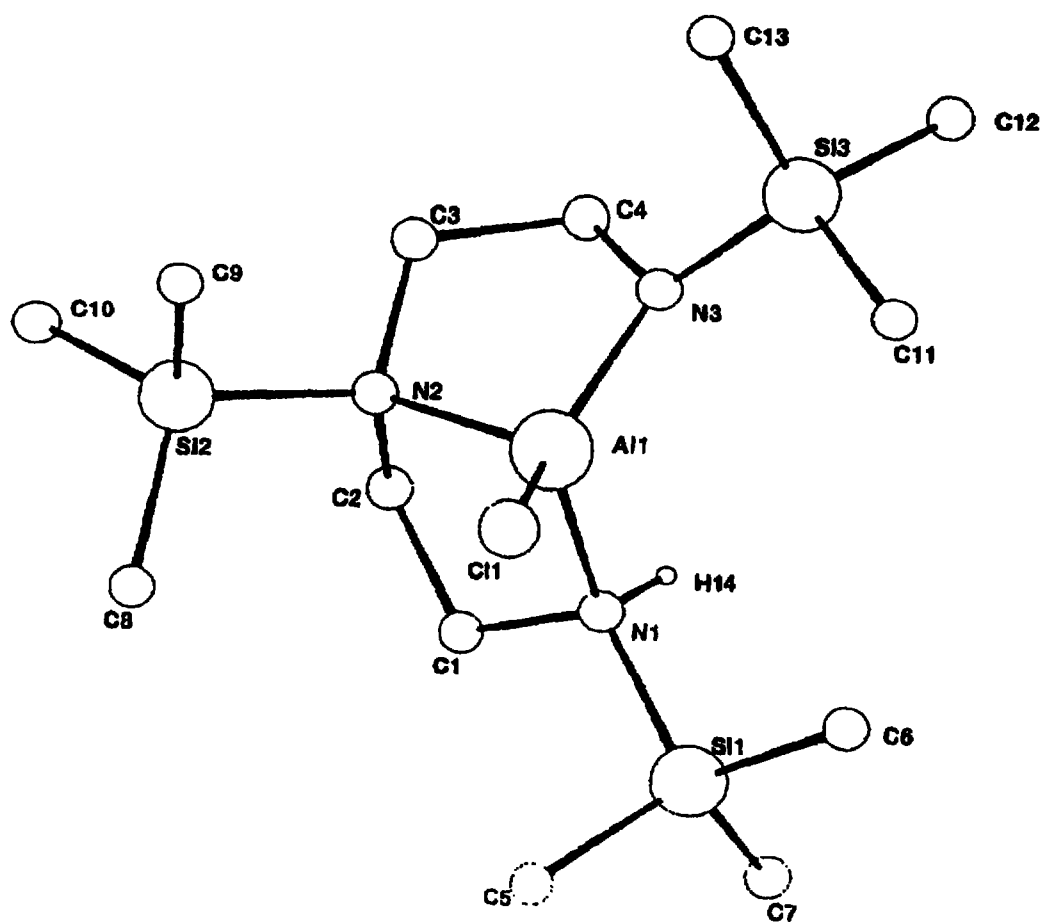
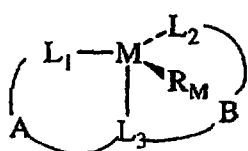
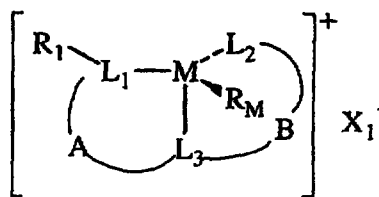


Fig. 6



REVENDICATIONS**1. Les composés de formule générale 1 et 2**

(1)



(2)

dans laquelle

M représente un élément du groupe 13 ;

5 R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

10 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

15 E₁₅ est un élément du groupe 15 et

R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R''E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂R'₁₅ dans laquelle R'₁₅ représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;

25 X₁⁻ représente un anion non coordinant vis à vis de l'élément M ;



R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} , R , R' et R'' ont les mêmes définitions que ci-dessus, ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano.

2. Les composés de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisée en ce que

M représente un atome de bore, d'aluminium ou de gallium ;

R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène et notamment le chlore, ou le radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R , R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

L_3 représente un groupe de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical alkyle ou un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R , R' et R'' représentent, indépendamment, un radical alkyle ; et

R_1 représente un atome d'hydrogène.

3. Les composés de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 2, caractérisée en ce que

R_M représente l'atome d'hydrogène, l'atome de chlore ou le radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L_1 et L_2 représentent, indépendamment, le radical isopropylamino ou Me_3SiN ;

L_3 représente le radical méthylamino ou Me_3SiN ; et

4. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 3 et répondant aux formules suivantes :

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;

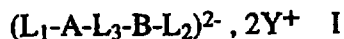
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;

- $\{ [((CH_3)_2CHNCH_2CH_2)((CH_3)_2CHNHCH_2CH_2)NMe]AlCl \} \{ AlCl_4 \}$;

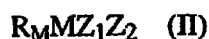
- $\{ [(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl \} \{ AlCl_4 \}$.



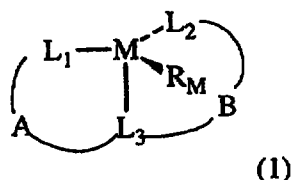
5. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle R_M et M ont les significations indiquées à la revendication 1 et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1



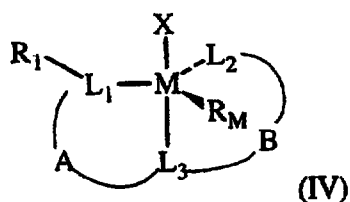
10

produit de formule (1) que l'on peut faire réagir avec un composé de formule (III)

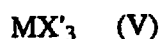


dans laquelle R_1 et X_1 ont la signification indiquée à la revendication 1, pour obtenir le produit de formule 2 correspondant.

15 6. Procédé de préparation des produits de formule générale 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule IV



dans laquelle R_1 , L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées à la revendication 1 et X représente un anion coordonnant vis à vis de l'élément M, avec un composé de formule (V)



20

dans laquelle M a la signification indiquée à la revendication 1 et X' représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou alkoxy, pour obtenir le produit 2 correspondant.



7. Utilisation des produits de formule 1 ou 2 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 4, en tant que catalyseur de (co)polymérisation.
8. Utilisation selon la revendication 7 pour la (co)polymérisation d'hétérocycles, notamment les époxydes tels que l'oxyde de propylène.
- 5 9. Utilisation selon la revendications 7, pour la (co)polymérisation d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
- 10 10. Procédé de préparation de polymères ou copolymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 150 °C pendant 1 à 300 heures, caractérisé en ce que le catalyseur de polymérisation est choisi parmi les produits des revendications 1 à 4.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes, et notamment l'oxyde de propène, ou les esters cycliques, et notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
- 15 12. A titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule IV telle définie à la revendication 6.



**New compounds having an element of group 13
linked to a mono- or di-anionic tridentate ligand,
their preparation process and their use
as polymerization catalysts**

Certain mono- and di-anionic tridentate ligands are known as ligands for transition metals. Thus, the $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}^-$ derivative was used to prepare iridium complexes (Fryzuk et al., *Angew. Chem. Ed. Engl.* (1990), 29, 73) and the $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$ derivative was used to prepare zirconium dichloride complexes (Cloke et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995), 25). Boron derivatives having the $[(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_3]^{2-}$ ligand are also known (Contrepas et al., *J. Organomet. Chem.* (1986), 307,1). Moreover, aluminium derivatives having the $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^{2-}$ ligand have also been described (Mehrotra et al., *J. Indian Chem. Soc.* (1962), 39, 677-82).

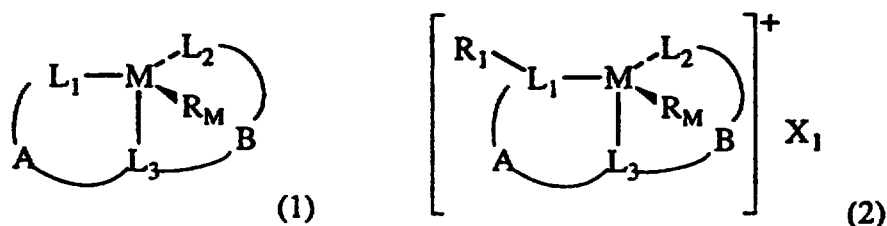
10 The use of Lewis acids having an element of group 13 in organic synthesis is also known (Yamamoto, H. in *Organometallics in Synthesis*; Schlosser, M., Ed.; John Wiley and Sons Ltd. : West Sussex, England, 1994, Chapter 7) as well as catalysts for the polymerization of heterocycles (Inoue, *Acc. Chem. Res.* (1996) 29,39). Inoue et al. demonstrated that the catalysts having ligands of porphyrine type were capable of producing polymers having a
15 polymolecularity index close to one (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985), 1148; *Chem. Lett.* (1987), 991; *Makromol. Chem.* (1981) 182, 1073). Moreover, these catalysts can be used to prepared alternating or block copolymers (Inoue et al., *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 105, 1304; *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 1358; *Macromolecules* (1984) 17, 2217). These two properties are due to the fact that a living polymer is generated.

20 However, these catalytic systems use porphyrine ligands which are expensive and difficult to access, resulting in an increased cost. Furthermore, in order to increase the activity, it is necessary to add Lewis acids, which increases the complexity of the catalytic systems (Inoue et al., *Macromolecules* (1994) 27, 2013; *Macromolecules* (1995) 28, 651).

25 The problem was therefore to find catalytic systems which were more efficient, easier to synthesize and more economical than those previously recommended.

The present invention relates to new compounds having an element of group 13 linked to a mono- or di-anionic tridentate ligand, a process for their preparation and their use in particular as polymerization catalysts.

A subject of the invention is thus the products of general formula 1 and 2



in which

M represents an element of group 13;

R_M represents the hydrogen atom, a halogen atom or one of the following radicals, substituted (by one or more identical or different substituents) or non-substituted: alkyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio or arylthio, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical;

A and B represent, independently, a carbonated chain with 2 to 4 carbon atoms, optionally substituted by one of the following substituted (by one or more identical or different substituents) or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical;

L₁, L₂ and L₃ represent, independently, a group of formula -E₁₅(R₁₅)- in which

E₁₅ is an element of group 15 and

R₁₅ represents the hydrogen atom; one of the following substituted (by one or more identical or different substituents) or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical; a radical of formula RR'R"E₁₄- in which E₁₄ is an element of group 14 and R, R' and R" represent, independently, the hydrogen atom or one of the following substituted (by one or more identical or different substituents) or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio or arylthio, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical; or a radical of formula SO₂R'₁₅ in which R'₁₅ represents a halogen atom, an alkyl, haloalkyl or aryl radical optionally substituted by one or more substituents chosen from the alkyl, haloalkyl radicals and halogen;

X₁⁻ represents a non-coordinating anion with respect to element M;

R₁ represents a hydrogen atom, a radical of formula RR'R"E₁₄- in which E₁₄, R, R' and R" have the same definitions as above, or one of the following radicals, substituted (by one or more identical or different substituents) or non-substituted: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical.

In the definitions indicated above, the expression halogen represents a fluorine, chlorine, bromine or iodine atom, preferably chlorine. The expression alkyl preferably represents a linear or branched alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms and in particular an alkyl radical having from 1 to 4 carbon atoms such as the methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl and tert-butyl radicals.

The term haloalkyl preferably designates the radicals in which the alkyl radical is as defined above and is substituted by one or more halogen atoms as defined above such as, for example, bromoethyl, trifluoromethyl, trifluoroethyl or also pentafluoroethyl. The alkoxy radicals may correspond to the radicals in which the alkyl radical is as defined above. The methoxy, ethoxy, isopropoxy or tert-butoxy radicals are preferred. The alkylthio radicals preferably represent the radicals in which the alkyl radical is as defined above such as, for example, methylthio or ethylthio.

The cycloalkyl radicals are chosen from the saturated or unsaturated monocyclic cycloalkyls. The saturated monocyclic cycloalkyl radicals can be chosen from the radicals having from 3 to 7 carbon atoms such as the cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl or cycloheptyl radicals. The unsaturated cycloalkyl radicals can be chosen from the cyclobutene, cyclopentene, cyclohexene, cyclopentadiene, cyclohexadiene radicals. The cycloalkoxy radicals can correspond to radicals in which the cycloalkyl radical is as defined above. The cyclopropyloxy, cyclopentyloxy or cyclohexyloxy radicals are preferred. The cycloalkylthio radicals can correspond to radicals in which the cycloalkyl radical is as defined above such as for example cyclohexylthio.

The aryl radicals can be of mono- or polycyclic type. The monocyclic aryl radicals can be chosen from the phenyl radicals optionally substituted by one or more alkyl radicals, such as tolyl, xylyl, mesityl, cumenyl. The polycyclic aryl radicals can be chosen from the naphthyl, anthryl, phenanthryl radicals. The aryloxy radicals can correspond to radicals in which the aryl radical is as defined above. The phenoxy, 2,4,6-tritertibutylphenoxy, tolyloxy or mesityloxy radicals are preferred. The arylthio radicals preferably designate the radicals in which the aryl radical is as defined above such as for example in phenylthio.

The X_1^- anion can be chosen from non-coordinating anions with respect to element M such as the tetrafluoroborate, tetraphenylborate, tetrachloroaluminate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, trifluoromethanesulphonate or perchlorate anions.

A more particular subject of the invention is the products of general formula 1 and 2 as defined above, characterized in that

M represents a boron, aluminium or gallium atom;

R_M represents the hydrogen atom, a halogen atom and in particular chlorine, or the methyl radical;

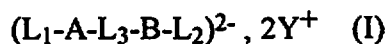
A and B represent, independently, a carbonated chain with 2 to 4 carbon atoms, and in particular a carbonated chain with 2 carbon atoms;

- 5 L_1 and L_2 represent, independently, a radical of formula $-E_{15}(R_{15})-$ in which E_{15} is a nitrogen or phosphorus atom and R_{15} represents a radical of formula $RR'R''E_{14}-$ in which E_{14} represents a carbon or silicon atom and R, R' and R'' represent, independently, the hydrogen atom or an alkyl radical; R_{15} represents in particular the isopropyl radical and Me_3Si ;
- 10 L_3 represents a group of formula $-E_{15}(R_{15})-$ in which E_{15} is a nitrogen or phosphorus atom and R_{15} represents an alkyl radical, in particular methyl, or a radical of formula $RR'R''E_{14}-$ in which E_{14} represents a silicon atom and R, R' and R'' represent, independently, an alkyl radical, and in particular methyl; and R_1 represents the hydrogen atom.

- 15 More particularly, a subject of the invention is the products described below in the examples, in particular products corresponding to the following formulae:

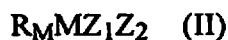
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;
- 20 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;
- $\{[(CH_3)_2CHNCH_2CH_2][(CH_3)_2CHNHCH_2CH_2]NMe\}AlCl\{AlCl_4\}$;
- $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl\{AlCl_4\}$.

- 25 A subject of the invention is also a process for the preparation of products of general formula 1 and 2 as defined above, characterized in that a product of formula I

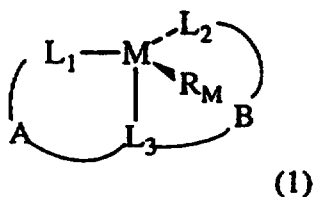


in which L_1 , A, L_3 , B and L_2 have the meanings indicated above and Y represents an organometallic group, a metal or the hydrogen atom, is reacted with a product of formula II

30



in which R_M and M have the meanings indicated above and Z_1 and Z_2 represent, independently, a parting group, in order to obtain a product of formula 1



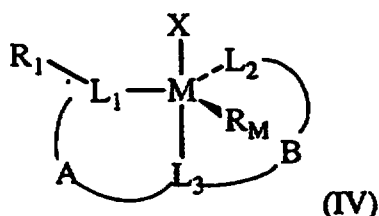
which product of formula (I) can be reacted with a compound of formula (III)



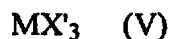
in which R_1 and X_1 have the meaning indicated above, in order to obtain the corresponding product of formula 2.

The reaction of a compound of general formula I with a compound of general formula II in order to obtain a compound of general formula 1 can be carried out, under an inert atmosphere such as a freon or argon atmosphere, in an aprotic solvent, at a temperature comprised between -60 and $+50^\circ\text{C}$. On carrying out the reaction which produced compound 2 starting from the corresponding compound 1, compound 1 is reacted, under an inert atmosphere and at ambient temperature, with a compound III in an aprotic medium.

A subject of the invention is also a process for the preparation of products of general formula 2 as defined above, characterized in that a product of formula (IV)



in which R_1 , L_1 , A , L_3 , B and L_2 have the meanings indicated above and X represents a co-ordinating anion with respect to element M , is reacted with a compound of formula (V)



in which M has the meaning indicated above and X' represents the halogen atom, an alkyl or alkoxy radical as defined previously, in order to obtain the corresponding product 2.

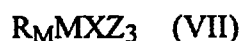
The reaction which obtains a compound of general formula 2 from the corresponding compound of general formula IV can be carried out, under an inert atmosphere such as a freon or argon atmosphere, at ambient temperature with compound V in an aprotic medium. Compound 2 can also be obtained from compound IV according to another method known to a person skilled in the art, allowing removal of a co-ordinating anion of an element of group 13.

Whatever the preparation method implemented, the compounds 1 and 2 thus obtained are purified using standard purification methods. Compound 2 can also be prepared in situ, starting from compound IV, in the medium in which it is later used.

The product of formula IV can be obtained by reacting a compound of formula VI



in which R_1 , L_1 , A , L_3 , B and L_2 have the meanings indicated above and Y_1 represents an organometallic group, a metal or the hydrogen atom, is reacted with a product of formula VII



- 10 in which R_M , M and X have the meanings indicated above and Z_3 represents a parting group. The reaction can be implemented under an inert atmosphere such as a freon or argon atmosphere, in an aprotic solvent, at a temperature comprised between -60 and $+50$ °C.

- 15 The product of formula IV can also be obtained by reacting a compound of formula 1 as defined above with a compound of formula (VIII) R_1X in which R_1 and X have the meaning indicated above. The reaction can be implemented under an inert atmosphere such as a freon or argon atmosphere, in an aprotic solvent, at a temperature comprised between -60 and $+50$ °C.

- 20 As an aprotic solvent, there can be used the aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene; aliphatic hydrocarbons such as pentane, heptane, hexane, cyclohexane; ethers such as diethyl ether, dioxane, tetrahydrofuran, ethyltertobutyl ether.

- 25 In compounds I and VI, Y and Y_1 represent, independently, an organometallic group, a metal or the hydrogen atom. The organometallic group can be a compound of formula $R''M_1$ or R''_3M_2 in which R'' represents an alkyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, cycloalkoxy or aryloxy radical defined as previously, M_1 is a zinc or mercury atom and M_2 a tin or lead atom; preferably, the organometallic group is chosen from the groups $ZnMe$, $SnMe_3$, $SnBu_3$ or $PbMe_3$. The metal can be an alkali metal chosen from lithium, sodium or potassium, or an alkaline earth metal such as magnesium.

- 30 In compounds II and VII, Z_1 , Z_2 and Z_3 represent, independently a parting group such as a halogen atom, an alkyl, cycloalkyl, alkoxy, aryl or aryloxy group defined as above, or also a methanesulphonyloxy, a benzenesulphonyloxy, p-toluenesulphonyloxy.

In compound IV, X represents a co-ordinating anion with respect to element M. Anion X can be an anion of halogen or chalcogen type. Preferably, X represents a chlorine or bromine atom.

5 The starting product of formula I and the product of formula VI are known products or can be prepared from known products. For their synthesis, the following references can be mentioned: Cloke et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

The products of formula III and VIII are commercial or can be produced by methods known to a person skilled in the art.

10 The products of formula IV are new. Therefore, a subject of the invention is also, as new industrial products, the compounds of formula IV as defined above.

A subject of the invention is also the use of products of formula 1 and 2 as defined above, as catalysts for the implementation of (co)polymerisation, i.e. of polymerization or copolymerization. The compounds of formula 1 and 2 are particularly useful for the
15 implementation of the polymerization of heterocycles. The heterocycles can contain one or more heteroatoms of groups 15 and/or 16, and have a size ranging from three to eight members. As an example of heterocycles corresponding to the above formulation, there can be mentioned epoxides, thioepoxides, cyclic esters or thioesters such as lactones, lactames and anhydrides. The compounds of formula 1 and 2 are also particularly useful for
20 the implementation of the (co)polymerization of cyclic esters. As an example of cyclic esters, there can be mentioned the polymer cyclic esters of lactic and/or glycolic acid. Random or block copolymers can be obtained according to whether the monomers are introduced together at the beginning of the reaction, or sequentially during the reaction.

A subject of the invention is also a process for the preparation of polymers or copolymers
25 which consists in bringing into contact one or more monomers, a polymerization catalyst and a polymerization solvent, characterized in that the polymerization catalyst is chosen from the products of the invention.

The reaction solvent can be the (or one of the) substrate(s) used in the catalytic reaction. Solvents which do not interfere with the catalytic reaction itself are also suitable. As
30 examples of such solvents, there can be mentioned saturated or aromatic hydrocarbons, ethers, aliphatic or aromatic halides.

The reactions are carried out at temperatures comprised between ambient temperature and approximately 150 °C; the temperature range comprised between 40 and 100 °C is most advantageous. Reaction durations are comprised between 1 and 300 hours, and preferably

between 4 and 72 hours.

The products are generally recovered after adding, to the reaction medium, a protic solvent such as an alcohol, or an aprotic solvent such as tetrahydrofuran, followed by the removal of the compounds of element M by centrifugation.

5. This (co)polymerization process is particularly suitable for obtaining (co)polymers of cyclic esters, in particular the polymer cyclic esters of lactic and/or glycolic acid. The products obtained such as the glycolic lactic copolymer, which are biodegradable, are advantageously used as supports in sustained release therapeutic compositions. The process is also particularly suitable for the polymerization of epoxides, in particular of propene oxide. The polymers obtained are compounds which can be used for the synthesis of organic liquid crystals or also as semi-permeable membranes.

The following examples are presented in order to illustrate the above procedures and should in no event be considered to limit the scope of the invention.

Example 1: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$

- 15 Compound 1 in which $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$

- 20 3.26 g (9.6 mmol) of $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ and 100 ml of tetrahydrofuran are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction medium is cooled down to -40°C , then 1.33 g (10 mmol) of aluminium trichloride in solution in 100 ml of tetrahydrofuran is introduced. The reaction medium is allowed to return to ambient temperature then left under agitation at ambient temperature for 18 hours. The solvent is then evaporated off. The residue is sublimated under vacuum (0.05 torr) at 80°C . The desired compound is isolated in the form of white crystals. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 1 and Table 1 below). Melting point $10-13^\circ\text{C}$.

Example 2: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCl}$

- Compound 1 in which $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

- 30 This compound is prepared according to the procedure described above. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 2 and Table 1 below). Melting point 130°C (decomposition).

Example 3: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$

- Compound 1 in which $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$



2.30 g (8.8 mmol) of $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ and 50 ml of tetrahydrofuran are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction medium is cooled down to $-40\text{ }^\circ\text{C}$, then 0.33 g (8.8 mmol) of LiAlH_4 in suspension in 70 ml of tetrahydrofuran is introduced. Evolution of a gas is observed. The reaction medium is allowed to return to ambient temperature; it is left under agitation at ambient temperature for 18 hours. After filtering, the solvent is evaporated off then the residue is sublimated under vacuum (0.05 torr) at $90\text{ }^\circ\text{C}$. The desired compound is isolated in the form of white crystals. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 3 and Table 1 below). Melting point $15\text{ }^\circ\text{C}$.

Example 4: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCH}_3$

Compound 1 in which $M = \text{Al}$; $R_M = \text{CH}_3$; $A = B = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$



3.53 g (8.8 mmol) of $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ and 50 ml of tetrahydrofuran are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is cooled down to $-60\text{ }^\circ\text{C}$, then 6.7 ml of a 2M toluenic solution of AlMe_3 is introduced. The reaction mixture is allowed to return to ambient temperature, then heated at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 hours. The solvent is evaporated off then the residue is sublimated under vacuum (0.05 torr) at $70\text{ }^\circ\text{C}$. The desired compound is isolated in the form of white crystals. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 4 and Table 1 below). Melting point $67\text{ }^\circ\text{C}$.

Example 5: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{GaCl}$

Compound 1 in which $M = \text{Ga}$; $R_M = \text{Cl}$; $A = B = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$



1.34 g (4.0 mmol) of $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ and 50 ml of tetrahydrofuran are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is cooled down to $-40\text{ }^\circ\text{C}$, then 0.33 (8.8 mmol) of GaCl_3 in solution in 50 ml of tetrahydrofuran is introduced. The reaction mixture is allowed to return to ambient temperature, then left under agitation at ambient temperature for 18 hours. The formation of a precipitate is observed. After filtering, the solvent is evaporated off. The residue is sublimated under vacuum (0.05 torr) at $90\text{ }^\circ\text{C}$. The desired compound is isolated in the form of white crystals. This compound is characterized by multinuclear magnetic resonance. Melting point $62\text{ }^\circ\text{C}$.

NMR ^1H (C_6D_6 ; 400 MHz): 0.18 (s, SiCH_3 , 9H); 0.46 (s, SiCH_3 , 18H); 1.98 (ddd, $J=12.2$; 5.0; 5.0 Hz; CH_2 , 2H); 2.44 (ddd, $J=12.2$; 7.4; 5.2 Hz; CH_2 , 2H); 2.94 (ddd, $J=12.2$; 5.0; 5.0 Hz; CH_2 , 2H); 3.00 (ddd, $J=12.2$; 7.4; 5.0 Hz; CH_2 , 2H).

NMR $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 ; 100.63 MHz) : 1.42 (SiCH_3); 1.82 (SiCH_3); 44.20 (CH_2); 54.21 (CH_2).

NMR ^{29}Si (C_6D_6 ; 79.49 MHz): -3.70; -3.05.

Example 6: $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2](\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}\}\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$

Compound 2 in which $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NCH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$; $\text{X}_1^- = \text{AlCl}_4^-$

- 10 1.03 g (3.2 mmol) of $[\text{Me}_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3]\text{AlCl}$ and 30 ml of toluene are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is cooled down to -40°C , then 3.2 mmol of hydrochloric acid in solution in diethyl ether is introduced. The reaction mixture is allowed to return to ambient temperature; it is left under agitation at ambient temperature for 18 hours. The solvent is
- 15 then evaporated off to a volume of 5 ml and left at -30°C . The compound (IV) thus obtained is isolated in the form of white crystals. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 5 and Table 1 below; melting point 160°C (decomposition)). Addition of one equivalent of aluminium trichloride in suspension in toluene allows the desired compound to be obtained.

20 **Example 7:** $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$

Compound 2 in which $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$; $\text{X}^- = \text{AlCl}_4^-$

- 0.19 g (0.5 mmol) of $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$, 4 ml of toluene and 1 mmol of hydrochloric acid in solution in diethyl ether are introduced successively into a Schlenk tube
- 25 equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The formation of a precipitate is observed. 89 mg (0.67 mmol) of aluminium trichloride in suspension in 3 ml of toluene is then added at ambient temperature. The reaction mixture becomes homogenous again; it is left under agitation at ambient temperature for one hour. The solvent is then evaporated off to a volume of 0.5 ml and left at ambient temperature. The desired compound is isolated in
- 30 the form of white crystals. This compound is characterized by X-ray diffraction (Figure 6 and Table 1 below).

Example 8: Polymerization of propene oxide

0.15 g (0.4 mmol) of $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$ and 4.5 ml (63 mmol) of propene oxide are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is left under agitation at 30 °C for 144 hours, the excess propene oxide is evaporated off, then 20 ml of methanol is added. After centrifugation, the liquid phase is recovered, and the solvent evaporated off. 0.55 g of a mixture of oligomers and polymers is obtained. This mixture is characterized by NMR of the carbon and the proton. According to GPC (Gel Permeation Chromatography) analysis using calibration carried out starting from polyethylene glycol (PEG) standards with masses of 194 to 22000 and extrapolated for higher masses, the sample is composed of oligomers of 798 dalton mean masses and polymers having similar masses ($M_w/M_n=1.69$) and $M_w=106904$ daltons.

Example 9: Polymerization of propene oxide

The operating conditions are those of Example 8, except that the chiral cation $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$ is used as a catalyst. After centrifugation, the liquid phase is recovered, and the solvent is evaporated off. 2.17 g of a mixture of polymers is obtained. This polymer is characterized by NMR of the carbon and the proton. According to GPC analysis using calibration carried out from polyethylene glycol (PEG) standards of masses 194 to 22000, the sample is a mixture of polymers of very similar masses ($M_w/M_n=1.17$) and $M_w=1446$ daltons.

Example 10: Polymerization of D,L-lactide

0.05 g (0.17 mmol) of $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$, 1.15 g of D,L-lactide and 30 ml of toluene are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is left under agitation at 80 °C for 120 hours. The solvent is evaporated off, then 20 ml of THF is added. After centrifugation, the liquid phase is recovered and the solvent evaporated off. 1.04 g of a mixture of D,L-lactide (32 %) and polymers (68 %) is obtained. This mixture is characterized by NMR of the carbon and the proton. According to GPC analysis using calibration carried out from polyethylene glycol standards of masses 194 to 22000 and extrapolated for higher masses, the polymers are a mixture of macromolecules of similar masses ($M_w/M_n = 1.61$) and $M_w = 21659$.

Example 11: Polymerization of a D,L-lactide and glycolide mixture

- 0.08 g (0.17 mmol) of $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$, 0.17 g (3 mmol) of propylene oxide are introduced successively into a Schlenk tube equipped with a magnetic stirrer and purged under argon. The reaction mixture is left under agitation at 30°C for 1.5 hours, then the propylene oxide is evaporated off. 1.15 g of D,L-lactide, 0.93 g of glycolide and 30 ml of benzene are added successively. The reaction mixture is left under agitation at 80 °C for 240 hours. The solvent is evaporated off, then 20 ml of THF is added. After centrifugation, the liquid phase is recovered and the solvent evaporated off. 1.47 g of a mixture of copolymers is obtained. This mixture is characterized by NMR of the carbon and proton. According to GPC analysis using calibration carried out from polyethylene glycol standards of masses 194 to 22000 and extrapolated for higher masses, the sample is a mixture of copolymers ($M_w/M_n = 1,98$) and $M_w = 1962$.

Table 1: length of selected bonds (in Angströms) and bond angles (in degrees) for the compounds of Examples 1 to 4 and 6 to 7.

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 6	Example 7
Al(1)-Cl(1)	2.144(1) Å	2.148(3) Å	---	---	2.2584(14) Å	2.103(2) Å
Al(1)-Cl(2)	---	---	---	---	2.2056(14) Å	---
Al(1)-C(7)	---	---	---	1.963(3) Å	---	---
Al(1)-N(1)	1.811(1) Å	1.816(3) Å	1.833(2) Å	1.837(2) Å	1.819(3) Å	1.947(3) Å
Al(1)-N(2)	1.998(1) Å	1.991(3) Å	2.016(3) Å	2.018(2) Å	2.103(3) Å	1.963(3) Å
Al(1)-N(3)	1.803(1) Å	---	---	---	2.041(3) Å	1.782(3) Å
Al(1)-N(1a)	---	1.816(3) Å	1.833(3) Å	1.837(2) Å	---	---
N(1)-Al(1)-N(2)	92.8(1) °	91.1(1)°	89.76(8)°	89.77(7)°	82.99(13)°	91.8(1)°
N(1a)-Al(1)-N(2)	---	91.9(1)°	89.76(8)°	89.77(7)°	---	---
N(1a)-Al(1)-N(1)	---	126.3(1)°	125.47(14)°	122.35(12)°	---	---
N(1)-Al(1)-N(3)	124.4(1) °	---	---	---	115.28(14)°	114.8(1)°

N(2)-Al(1)-N(3)	92.8(1) °	---	---	---	81.98(12)°	95.0(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(1)	113.1(1) °	113.7(1)°	---	---	100.09(12)°	109.4(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(2)	116.5(1) °	112.7(1)°	---	---	171.58(9)°	117.9(1) °
Cl(1)-Al(1)-N(3)	113.1(1) °	---	---	---	89.63(10)°	123.0(1) °
Cl(1)-Al(1)-N(1a)	---	113.7(1)°	---	---	---	---
Cl(2)-Al(1)-N(1)	---	---	---	---	121.84(11)°	---
Cl(2)-Al(1)-N(2)	---	---	---	---	91.12(9)°	---
Cl(2)-Al(1)-N(3)	---	---	---	---	121.03(10)°	---
C(7)-Al(1)-N(1)	---	---	---	116.08(6)°	---	---
C(7)-Al(1)-N(1)	---	---	---	116.08(6)°	---	---
C(7)-Al(1)-N(1)	---	---	---	114.69(13)°	---	---

Fig. 1

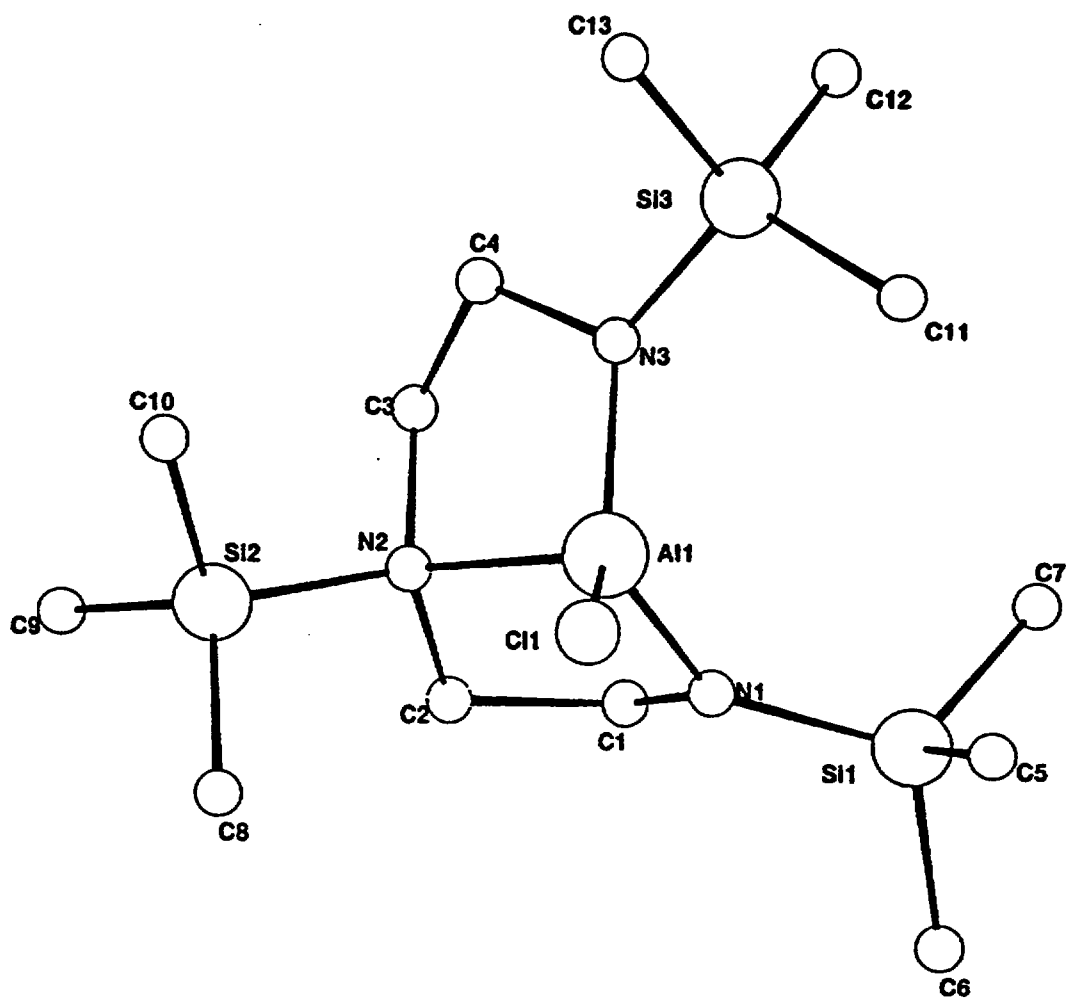


Fig. 2

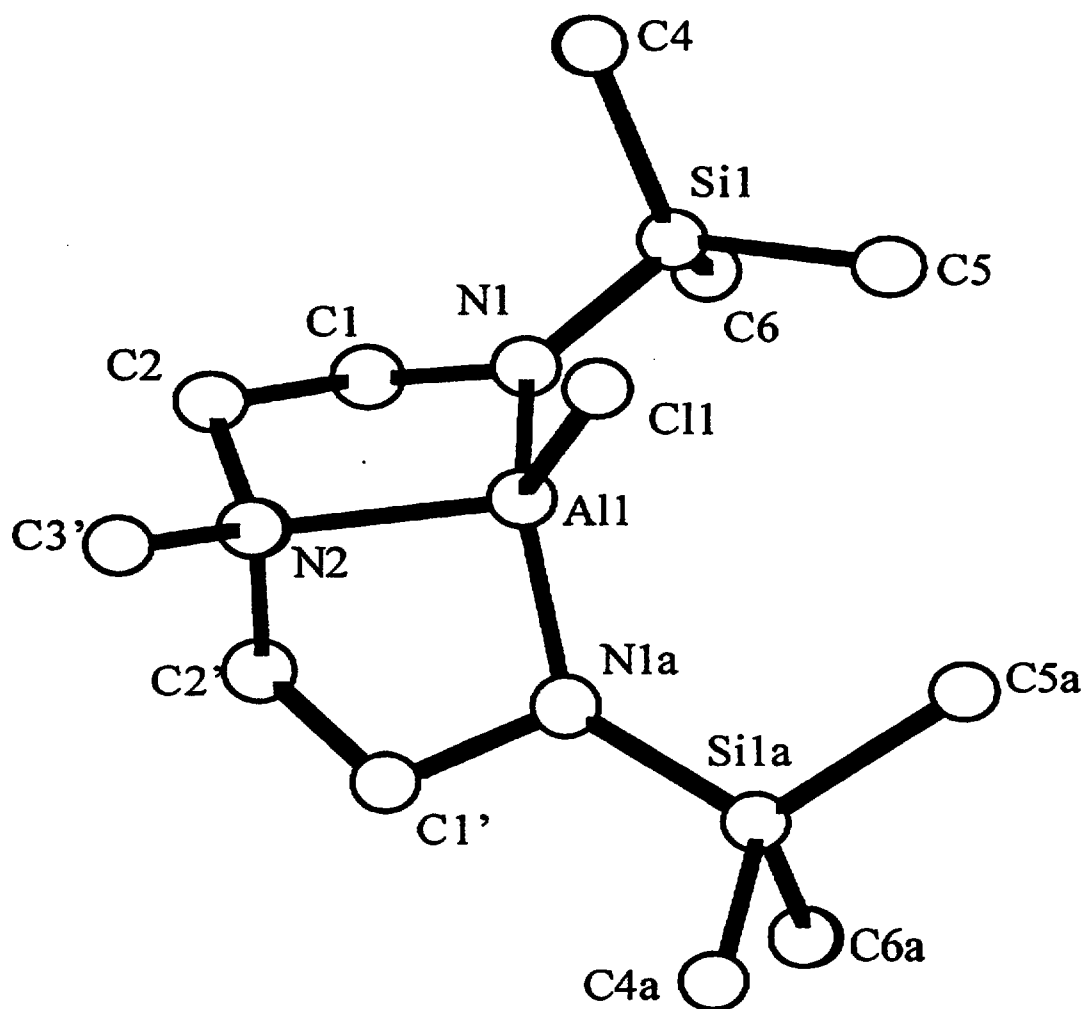


Fig 3

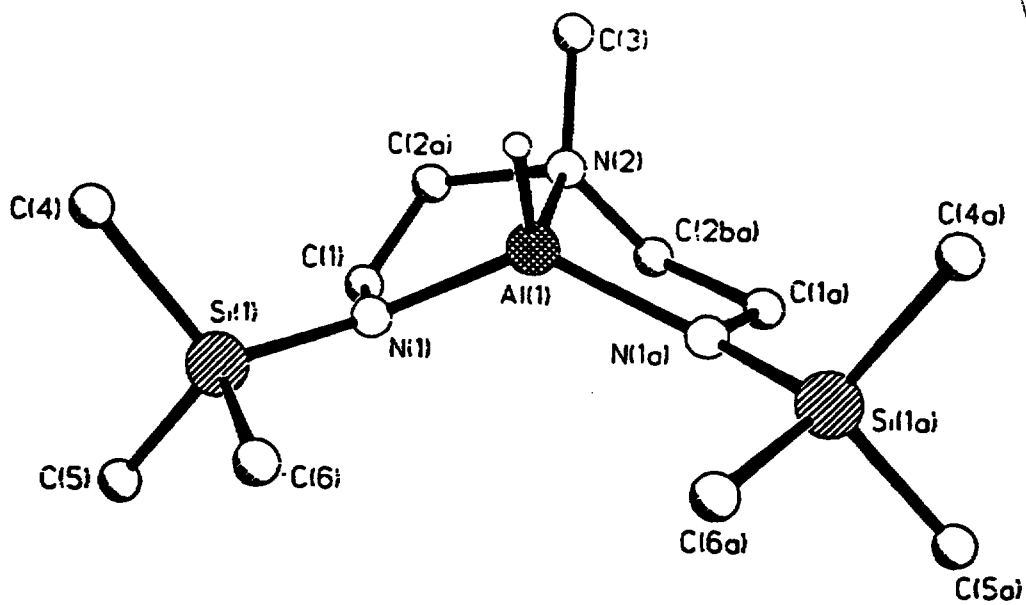
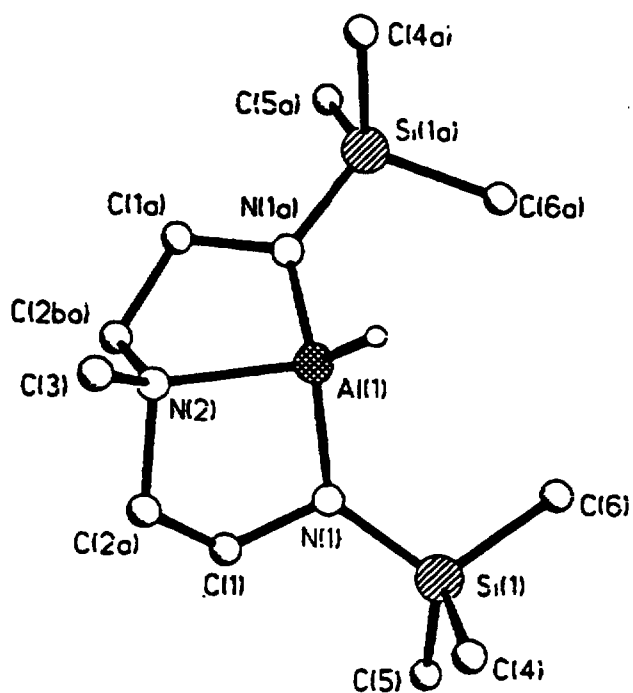


Fig 4

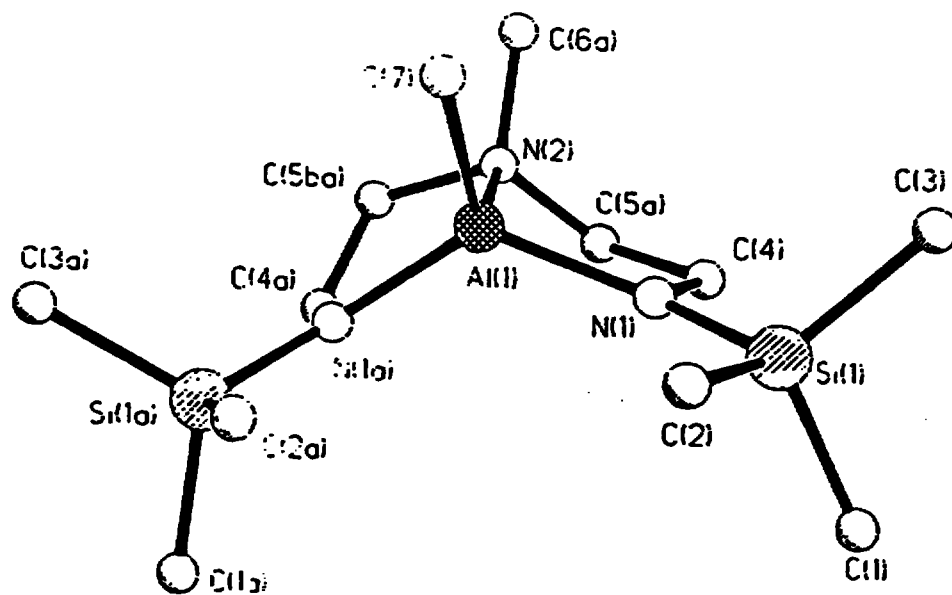
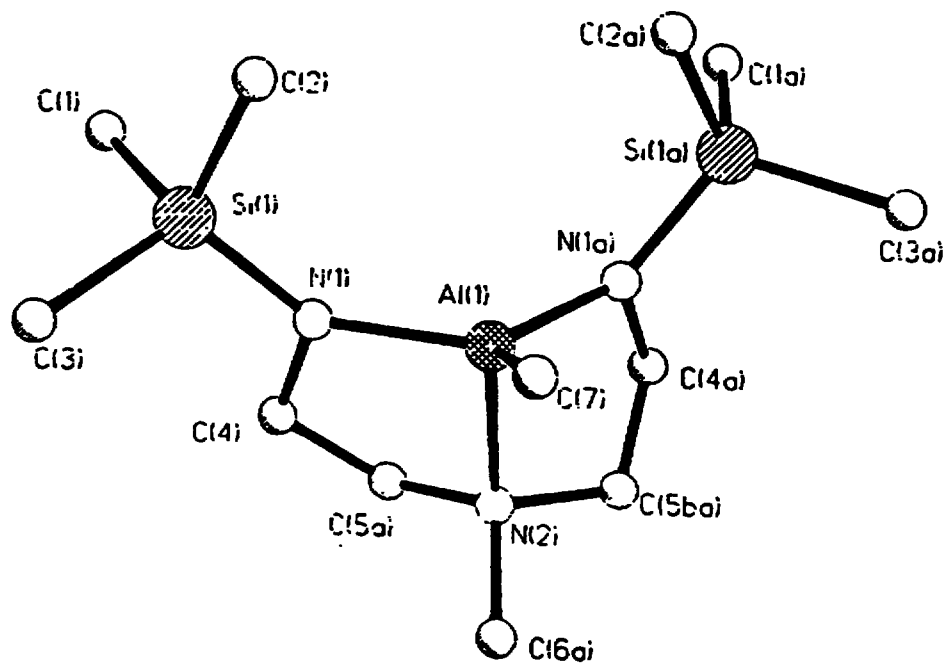


Fig 5

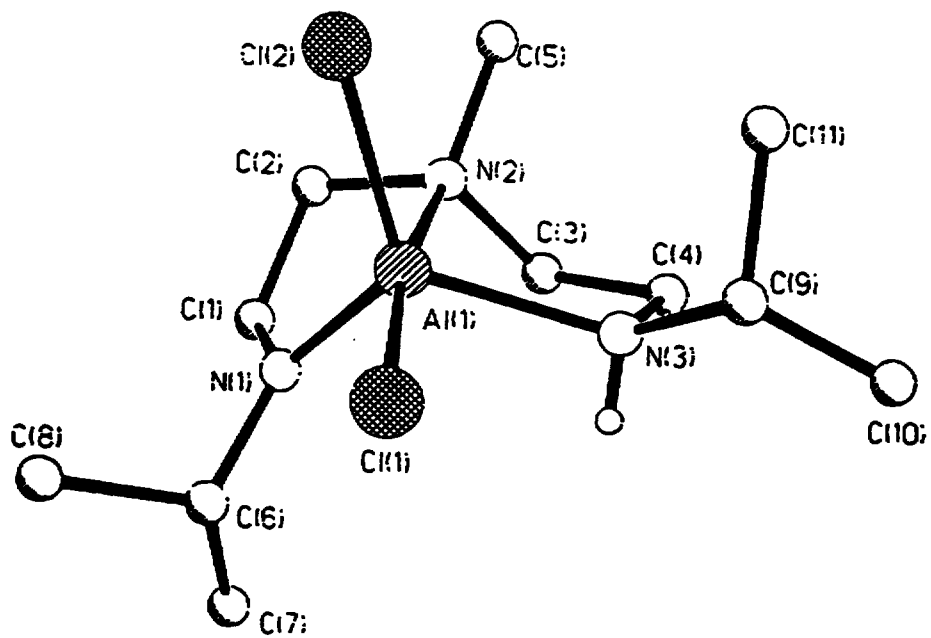
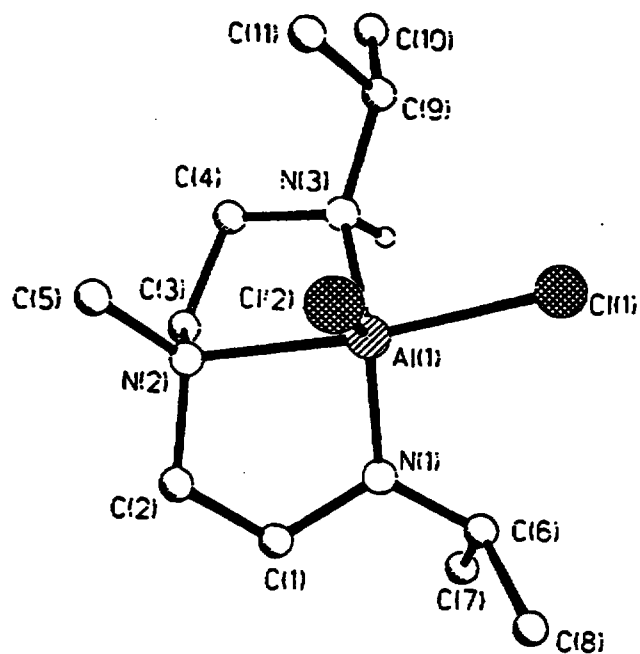
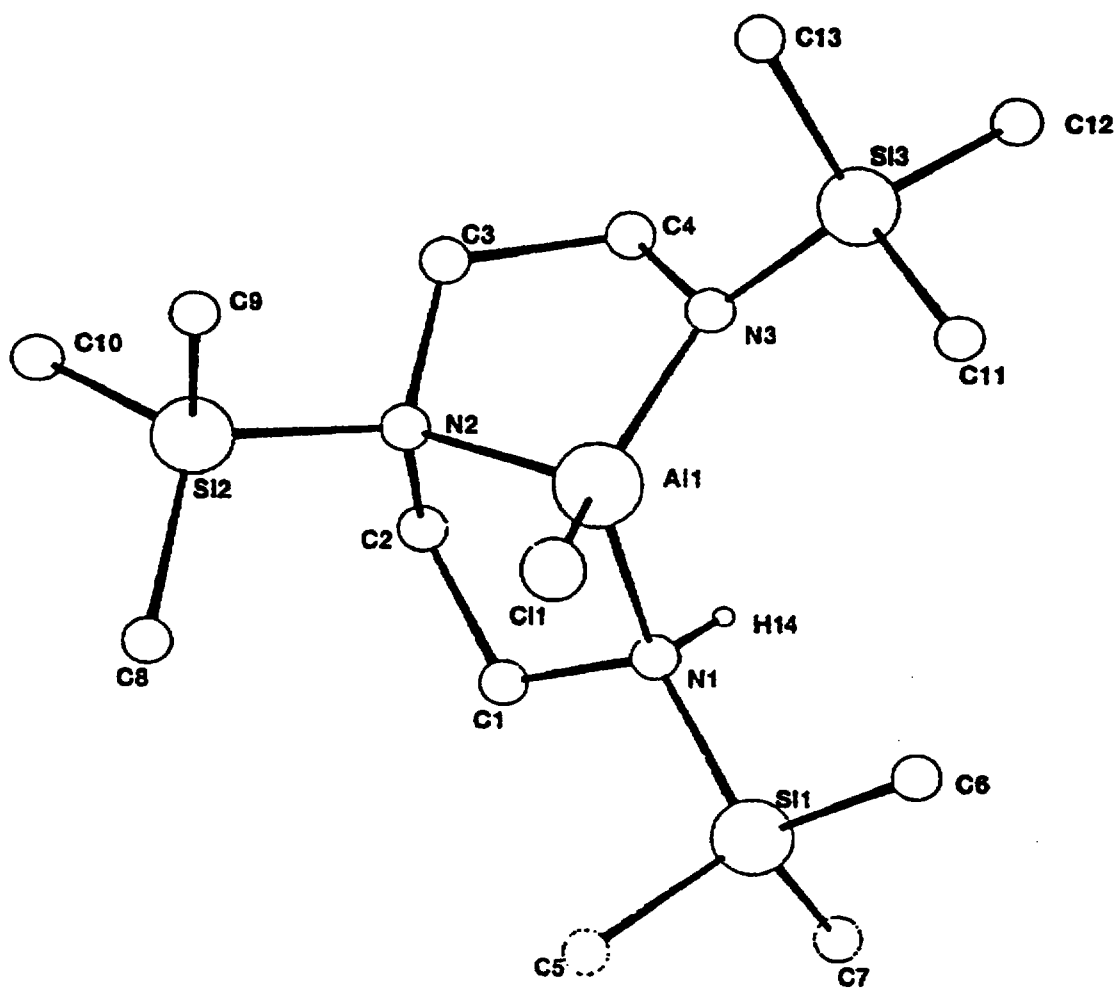
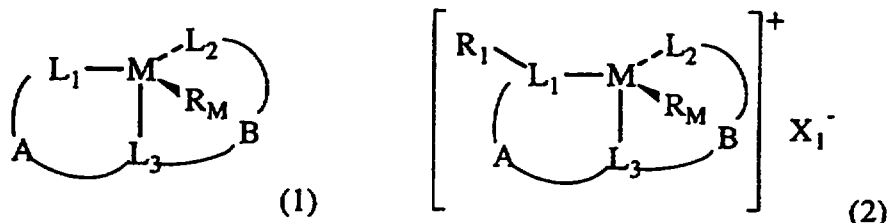


Fig. 6



CLAIMS

1. The compounds of general formula 1 and 2



in which

M represents an element of group 13;

5 R_M represents a hydrogen atom, a halogen atom or one of the following substituted or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio or arylthio, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical;

A and B represent, independently, a carbonated chain with 2 to 4 carbon atoms, optionally substituted by one of the following substituted or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical;

10 L_1 , L_2 and L_3 represent, independently, a group of formula $-\text{E}_{15}(\text{R}_{15})-$ in which E_{15} is an element of group 15 and

15 R_{15} represents the hydrogen atom; one of the following substituted or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical; a radical of formula $\text{RR}'\text{R}''\text{E}_{14}-$ in which E_{14} is an element of group 14 and R, R' and R'' represent, independently, the hydrogen atom or one of the following substituted or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl, aryl, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio or arylthio, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical; or a radical of formula $\text{SO}_2\text{R}'_{15}$ in which R'_{15} represents a halogen atom, an alkyl, haloalkyl or aryl radical optionally substituted by one or more substituents chosen from the alkyl, haloalkyl radicals and halogen;

20 X_1^- represents a non-coordinating anion with respect to element M;

25 R_1 represents a hydrogen atom, a radical of formula $\text{RR}'\text{R}''\text{E}_{14}-$ in which E_{14} , R, R' and R'' have the same definitions as above, or one of the following



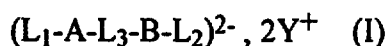
substituted or non-substituted radicals: alkyl, cycloalkyl or aryl, in which said substituent is a halogen atom, the alkyl, nitro or cyano radical.

2. The compounds of general formula 1 and 2 as defined in claim 1, characterized in that M represents a boron, aluminium or gallium atom;
- 5 R_M represents the hydrogen atom, a halogen atom and in particular chlorine, or the methyl radical;
- A and B represent, independently, a carbonated chain with 2 to 4 carbon atoms, and in particular a carbonated chain with 2 carbon atoms;
- L_1 and L_2 represent, independently, a radical of formula $-E_{15}(R_{15})-$ in which E_{15} is a nitrogen or phosphorus atom and R_{15} represents a radical of formula $RR'R''E_{14}-$ in which
- 10 E_{14} represents a carbon or silicon atom and R, R' and R'' represent, independently, the hydrogen atom or an alkyl radical;
- L_3 represents a group of formula $-E_{15}(R_{15})-$ in which E_{15} is a nitrogen or phosphorus atom and R_{15} represents an alkyl radical or a radical of formula $RR'R''E_{14}-$ in which E_{14}
- 15 represents a silicon atom and R, R' and R'' represent, independently, an alkyl radical; and R_1 represents a hydrogen atom.

3. The compounds of general formula 1 and 2 as defined in claim 2, characterized in that R_M represents the hydrogen atom, the chlorine atom or the methyl radical;
- A and B represent, independently, a carbonated chain with 2 carbon atoms;
- 20 L_1 and L_2 represent, independently, the isopropylamino radical or Me_3SiN ;
- L_3 represents the methylamino radical or Me_3SiN ; and

4. The compounds of general formula 1 as defined in one of claims 1 to 3 and corresponding to the following formulae:
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;
- 25 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;
- $\{[(CH_3)_2CHNCH_2CH_2]((CH_3)_2CHNHCH_2CH_2)NMe\}AlCl\}\{AlCl_4\}$;
- 30 - $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl\}\{AlCl_4\}$.

5. Preparation process for products of general formula 1 and 2 as defined in claim 1, characterized in that a product of formula I



- 35 in which L_1 , A, L_3 , B and L_2 have the meanings indicated in claim 1 and Y represents an



U



10



6. Process for the preparation of products of general formula 2 as defined in claim 1, characterized in that a product of formula IV


$$\text{MX}'_3 \quad (\text{V})$$

20

8. Use according to claim 7 for the (co)polymerization of heterocycles, in particular epoxides such as propylene oxide.



9. Use according to claim 7, for the (co)polymerization of cyclic esters, in particular polymer cyclic esters of lactic and/or glycolic acid.
10. Process for the preparation of polymers or copolymers which consists in introducing one or more monomers, a polymerization catalyst and a polymerization solvent, at a temperature comprised between ambient temperature and 150 °C for 1 to 300 hours, characterized in that the polymerization catalyst is chosen from the products of claims 1 to 4.
11. Process according to claim 10, characterized in that the monomer is chosen from the epoxides, and in particular propene oxide, or cyclic esters, and in particular the polymer cyclic esters of lactic and/or glycolic acid.
12. As new industrial products, the compounds of formula IV as defined in claim 6.





PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07F 7/10, 5/00, 5/06, C08F 10/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/42197
			(43) Date de publication internationale: 13 novembre 1997 (13.11.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00773		(74) Mandataire: BOURGOUIN, André; Beaufour Ipsen - S.C.A.F., Direction de la Propriété Industrielle, 42, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR).	
(22) Date de dépôt international: 30 avril 1997 (30.04.97)			
(30) Données relatives à la priorité: 96400938.5 2 mai 1996 (02.05.96) EP (34) Pays pour lesquels la demande régionale ou internationale a été déposée: AT etc.		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ DE CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.) [FR/FR]; 51/53, rue du Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75194 Paris-Cedex 16 (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERTRAND, Guy [FR/FR]; 1, rue Mont Vallier, F-31320 Pechbusque (FR). CAZAUX, Jean-Bernard [FR/FR]; 9, rue Emile Jamais, F-30390 Aramon (FR). EMIG, Norbert [DE/FR]; 32, rue Pharaon, F-31000 Toulouse (FR). REAU, Régis [FR/FR]; 1, route de Revel, F-31400 Toulouse (FR).			
(54) Title: NEW COMPOUNDS HAVING ONE GROUP 13 ELEMENT, BOUND WITH ONE MONO- OR DI-ANIONIC TRIDENT LIGAND, A METHOD OF PREPARATION AND APPLICATION THEREOF AS POLYMERISATION CATALYSTS - Refer to translation			
(54) Titre: NOUVEAUX COMPOSÉS POSSEDANT UN ELEMENT DU GROUPE 13 LIÉ A UN LIGAND TRIDENTATE MONO- OU DI-ANIONIQUE, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION COMME CATALYSEURS DE POLYMERISATION			
(57) Abstract The invention discloses new compounds having one group 13 element, bound with one mono- or di-anionic tridentate ligand, a method of preparation thereof, particularly as a (co)polymerisation catalyst.			
(57) Abrégé La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 13 lié à un ligand tridentate mono- ou di-anionique, un procédé pour leur préparation et leur utilisation, notamment en tant que catalyseur de (co)polymérisation.			