



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **19 décembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **HUMBERT Matthieu**

Titre de la thèse : « *Réactivité et Spectroscopies pour caractériser l'effet des acides de Lewis en Catalyse de Polymérisation Ziegler-Natta* ».



Résumé

La compréhension de la structure des sites actifs en catalyse Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines reste un challenge académique et industriel. Récemment, l'utilisation des acides de Lewis lors de la préparation de catalyseurs Ziegler-Natta a permis d'observer des gains d'activité lors de la polymérisation de l'éthylène (et des α -oléfines). Pour comprendre l'effet bénéfique de ces acides de Lewis, nous avons développé des méthodes spectroscopiques, RMN du solide en particulier, en étudiant les différents noyaux observables au voisinage du centre actif.

Dans un premier temps, différents traitements par des acides de Lewis ont été effectués sur un précatalyseur solide Ziegler-Natta natif ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /bases de Lewis : THF ou EtOH) et représentatif des catalyseurs utilisés dans l'industrie. Ces acides de Lewis augmentent l'activité en polymérisation, en particulier pour BCl_3 , sans modifier les propriétés physico-chimiques des polymères. En variant les conditions de polymérisation, nous avons pu montrer que l'effet de l'acide de Lewis consistait à révéler de nouveaux sites actifs de même nature que ceux présents à la surface du précatalyseur natif.

Dans un deuxième temps, des précatalyseurs Ziegler-Natta traités ou non par BCl_3 ont été caractérisés par spectroscopie RMN du solide. La réaction des acides de Lewis avec les bases de Lewis présentes sur le support MgCl_2 activé a été mise en évidence. L'étape d'activation par réaction du précatalyseur avec un organométallique de l'aluminium (étape d'alkylation) s'accompagnant d'une réduction du titane (IV) en titane (III), noyau paramagnétique, a également fait l'objet d'une étude spectroscopique des espèces paramagnétiques afin d'observer les précurseurs des sites actifs de polymérisation avant l'ajout d'éthylène.

Enfin, dans un contexte plus exploratoire, l'utilisation d'acides de Lewis a été étendue à la catalyse Ziegler-Natta au fer découverte récemment au C2P2. Dans ce cas, un pré-traitement par BCl_3 a également été utilisé pour rendre actifs des précatalyseurs $\text{FeCl}_2/\text{MgCl}_2$ /base de Lewis n'ayant aucune activité en polymérisation lorsqu'ils sont activés classiquement par des organométalliques de l'aluminium. Des activités en polymérisation se rapprochant d'un précatalyseur Ziegler-Natta classique à base de titane ont été observées. Peu de différences en polymérisation de l'éthylène sont à souligner hormis une excellente activité de ces nouveaux précatalyseurs ferreux à température ambiante (20 °C). L'étude spectroscopique permet de mettre en lumière la complexation du FeCl_2 avec le THF à la surface du précatalyseur et le changement de degré d'oxydation du Fer après alkylation.