



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **04 mars 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur RAJAPAKSHA Rémy**

Titre de la thèse : « *Hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires à base de nickel au sein de matériaux poreux pour l'oligomérisation de l'éthylène* »

Résumé



Les α -oligomères de l'éthylène sont utilisés notamment en copolymérisation avec l'éthylène afin de moduler les propriétés du polyéthylène. Aujourd'hui, avec une disponibilité accrue en gaz de schiste, et donc en éthylène, il est devenu très intéressant de produire sélectivement des α -oléfines à partir de ce gaz. Malgré une utilisation répandue en industrie avec des catalyseurs présentant des ligands phénoxy-imines ou bipyridyl, la catalyse homogène de cette réaction peut présenter certaines limites comme la présence de résidus métalliques ou un manque de stabilité des catalyseurs. Ainsi, non seulement la catalyse hétérogène présente cette facilité de séparation du catalyseur et du milieu réactionnel mais peut permettre aussi de contrôler la forme des catalyseurs, tout en obtenant des sites actifs bien définis, évitant la désactivation du catalyseur par interaction des sites actifs entre eux. L'hétérogénéisation de complexes moléculaires permet d'établir une passerelle entre catalyse homogène et catalyse hétérogène afin de conserver les activités catalytiques et les sélectivités obtenues en catalyse homogène tout en obtenant des sites actifs isolés.

Durant ce travail de thèse, deux types de supports poreux, les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) et les Polymères Organiques Poreux (POPs) présentant des sites de coordination bipyridyl ont été synthétisés et caractérisés : le MOF **UiO-67-bpy** et les POPs **Bpy-MP-1**, **Bpy-MP-2** et **Bpy-MP-3**. Les sites bipyridyl au sein de leur structure ont servi de site de coordination pour des cations Ni(II) afin d'obtenir des sites actifs isolés. Différents taux de complexes de chlorure de nickel(II) ont été testés. Les catalyseurs synthétisés à partir du MOF **UiO-67-bpy** ont donné des sites actifs non contrôlés. Une série de catalyseurs avec différents taux de nickel ont été synthétisés à partir de **Bpy-MP-1** et **Bpy-MP-2** et ont été caractérisés. Pour les catalyseurs obtenus à partir de **Bpy-MP-1**, les sites bipyridyls au sein de la structure sont coordonnés par le chlorure de nickel(II). Cependant, les

traces de Pd retrouvées dans les matériaux **Bpy-MP-1** et **Bpy-MP-2** et liées à leur méthode de synthèse par couplage C-C catalysée au Pd peut entraîner des réactions secondaires, des interactions entre sites actifs de Pd et de Ni et causer la désactivation du catalyseur. Ainsi, un nouveau support a été synthétisé par une polymérisation radicalaire qui n'inclut pas l'utilisation de Pd, le **Bpy-MP-3**. Une série de catalyseurs infiltrés avec différents taux de nickel a été synthétisée à partir de ce matériau et caractérisée. Pour les catalyseurs obtenus à partir de **Bpy-MP-3**, les sites bipyridyls sont coordonnés par des complexes de chlorure de nickel(II).

Ces quatre séries de catalyseurs ont été testées en oligomérisation de l'éthylène. Pour des conditions données, la série obtenue avec le **Bpy-MP-3** présente une activité plus importante (supérieure à $10\,000\text{ mmol}_{\text{oligomères}}.\text{mmol}_{\text{nickel}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) que son homologue homogène **Ni(bpy)Cl₂** et ses analogues hétérogènes **UiO-67-bpy**, **Bpy-MP-1** et **Bpy-MP-2**. Cependant, tout en étant hautement actif en oligomérisation de l'éthylène et sélectif en butène parmi les oligomères, les catalyseurs à base de **Bpy-MP-3** sont également très actifs en polymérisation de l'éthylène, entraînant des limites diffusionnelles au sein des catalyseurs durant la réaction, réduisant la sélectivité globale en oligomères et entraînant la désactivation du catalyseur. Différentes hypothèses ont été testées durant ce travail de thèse sur l'origine possible de cette polymérisation non-contrôlée. Un même type de site actif au sein des catalyseurs à base de **Bpy-MP-3** semble être responsable d'oligomériser et de polymériser l'éthylène. En ajoutant des équivalents de triphénylphosphine durant la réaction, cette polymérisation peut être stoppée et l'oligomérisation favorisée.

À partir de ce dernier résultat, un MOF le **MOF-808-DPPB** et un POP, le **Phos-MP-3**, tous deux avec des sites phosphine, et non plus bipyridyl, ont synthétisés et caractérisés. La capacité de ces macroligands à oligomériser sélectivement l'éthylène, et non le polymériser est en cours d'évaluation, avec des résultats préliminaires prometteurs.

Ce travail met en valeur le potentiel des solides poreux, tels que les MOFs et les POPs d'être utilisés en tant que macroligands pour hétérogénéiser des complexes moléculaires, comme il a été montré pour des complexes à base de Ni actifs pour l'oligomérisation de l'éthylène.

Ces nouveaux catalyseurs hétérogènes synthétisés sont aussi actifs et sélectifs, si ce n'est plus, que leurs équivalents moléculaires. La nature même des MOFs et des POPs permet d'accéder à une large variété de type de macroligands pour moduler l'environnement stérique et électronique des sites actifs, à l'origine de l'activité catalytique et de la sélectivité.