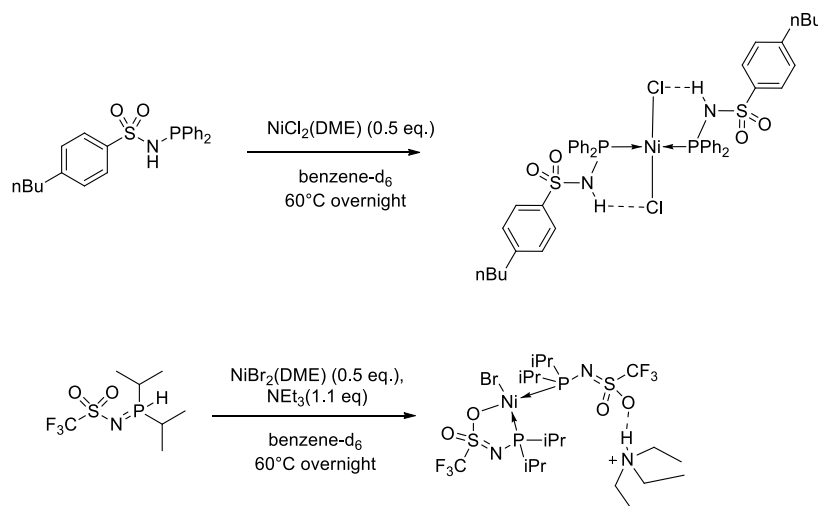


# Résumé

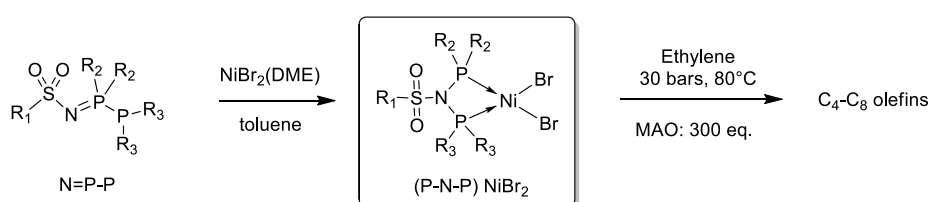
La demande en Alpha Oléfines Linéaires (LAO) courtes est en constante augmentation dans l'industrie. Elle motive la découverte de systèmes catalytiques robustes pouvant produire des oléfines de manière sélective tels que le butène-1, l'hexène-1 ou l'octène-1. Parmi les différents métaux utilisés comme catalyseurs de cette réaction, le nickel a très certainement un des passifs les plus riches. Il a fait l'objet d'importants travaux notamment en chimie organométallique et de coordination depuis maintenant plus d'un siècle. Plusieurs procédés industriels comme SHOP et Phillips, encore en fonctionnement actuellement, permettent la production contrôlée de LAO ou bien la production sélective de butène-2. Un des défis actuels, consiste à transformer sélectivement l'éthylène en butène-1, hexène-1 ou octène-1. Pour tenter d'y parvenir, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de ligands phosphorés fonctionnalisés permettant d'accéder à différents modes de coordination et de générer divers complexes symétriques et dissymétriques par des stratégies covalentes ou supramoléculaires.

Dans une première partie, nous avons exploré la synthèse de ligands phosphorés pouvant établir entre eux des liaisons hydrogènes. Par une approche synthétique rapide, nous avons préparé plusieurs ligands aminophosphines  $R^1-NH-P(R^2)_2$ , amidophosphines  $R^1-CO-NH-P(R^2)_2$  et sulphonamido phosphines  $R^1-SO_2-NH-P(R^2)_2$ , ces derniers connus comme les ligands METAMORPhos. Lors de la synthèse de ces ligands, nous avons observé une réaction secondaire produisant des iminobisphosphines de formule  $R^1-N=P(R^2)_2-P(R^2)_2$  dont la formation a pu être réduite par l'introduction de groupements encombrés sur le phosphore. A l'instar des oxydes de phosphines secondaires (SPO) qui existent sous deux formes tautomères, les ligands sulphonamido phosphines et les amidophosphines présentent également plusieurs formes tautomères. Leur existence dépend des effets électroniques des substituants. Les tautomères NH ou PH sont observés avec les ligands METAMORPhos alors que les amidophosphines peuvent stabiliser les tautomères NH, PH et OH. Des expériences de chimie de coordination des ligands METAMORPhos à des précurseurs de Ni(II) ont montré qu'un ligand pouvait à lui seul générer jusqu'à 3 modes de coordination différents.

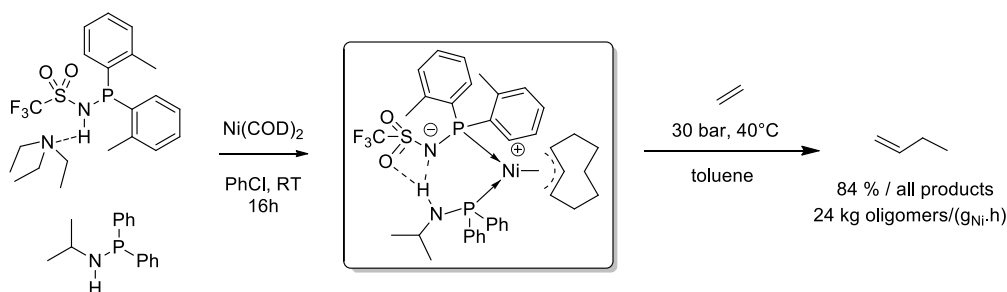


L'évaluation des ligands diphosphines bidentates pour l'oligomérisation de l'éthylène a été jusqu'à présent limitée aux ligands symétriques. Cependant l'introduction de ligands diphosphines

dissymétriques pourrait permettre de contrôler les étapes déterminantes en catalyse (propagation et rupture de chaîne) par l'apport de deux contributions électroniques différentes au niveau du métal. Les iminobisphosphines obtenues précédemment en tant que sous produit ont pu être obtenues sélectivement et permettent notamment de générer des structures symétriques ou dissymétriques. En effet les iminobisphosphines subissent un réarrangement en présence de précurseurs de Ni(II) pour donner des complexes de nickel dissymétriques de formule générale  $((R^2)_2P-N(R^1)-P(R^3)_2)NiBr_2$ . La formation de ces complexes est due à la rupture de la liaison P-P de l'imino-bisphosphine par le nickel. Les complexes de nickel ainsi produits (symétriques ou dissymétriques), fournissent, après activation par du MAO, des systèmes très actifs pour l'oligomérisation de l'éthylène, produisant des oléfines courtes. Ces complexes sont également actifs pour l'oligomérisation du propylène où la nature dissymétrique des complexes a un impact fort sur les produits formés. Les arylphosphines favorisent la formation de dimères tandis que les phosphines basiques conduisent à de fortes proportions en 2,3-diméthylbutènes, utilisés notamment en chimie fine. La même stratégie transposée au chrome ne s'est pas révélée être adaptée pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène.

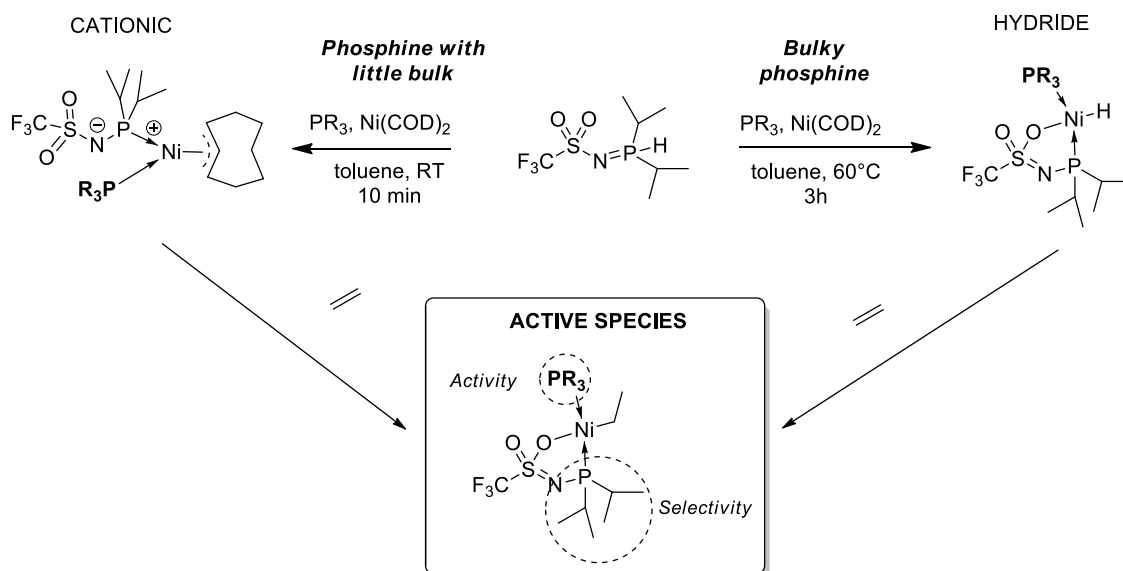


Sur la base des études de coordination du ligand METAMORPhos, nous décrivons une nouvelle approche synthétique à base de Ni(0), pour générer des complexes supramoléculaires de nickel (II) basés sur l'interaction entre une sulphonamido-phosphine et une aminophosphine. La présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans cet assemblage a été confirmée par RMN mais aussi par l'obtention de DRX sur des monocristaux. Cette nouvelle classe de complexes zwitterioniques, organométalliques et supramoléculaires permet de réaliser l'oligomérisation de l'éthylène sans co-catalyseurs et avec une activité considérable jusqu'à 24 kg<sub>oligo</sub>/(g<sub>Ni</sub>.h). De plus, les complexes possédant des phosphines substituées par des groupements aryles sur le ligand METAMORPhos présentent une sélectivité exceptionnelle en butène-1, une oléfine très demandée dans l'industrie des plastiques.

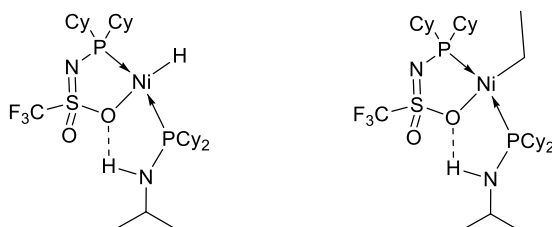


Pour mieux comprendre ce système catalytique, nous avons étendu ce concept à différentes combinaisons de METAMORPhos et de co-ligands fonctionnalisés ou non. La formation d'un large panel de complexes supramoléculaires a pu être établie par RMN du phosphore. L'utilisation de co-ligands avec un fort encombrement stérique (PCy<sub>3</sub>, P(*t*Bu)<sub>3</sub>, P(*i*Pr)<sub>3</sub>) conduit à des complexes hydrures chélatés par un ligand PO dont certains ont été isolés et caractérisés. Ces complexes subissent un réarrangement sous pression d'éthylène et conduisent à des composés du type *trans*-(PO,P)Ni-éthyle qui correspondent très probablement à l'espèce active. Les complexes zwitterioniques et hydrures sont d'excellents catalyseurs dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène et conduisent à de fortes

sélectivités en butène-1 dans certains cas. Une analyse des différents paramètres structuraux a permis d'établir le rôle de chaque groupement dans le contrôle de l'activité et de la sélectivité du complexe. Alors que le co-ligand régule l'activité du système catalytique, la sélectivité dépend exclusivement du ligand METAMORPhos et en particulier des propriétés électroniques de sa phosphine. Il apparaît également que la liaison hydrogène permet de stabiliser et d'isoler des complexes zwitterioniques très réactifs. En effet, des ligands aux propriétés électroniques et stériques similaires mais dépourvus de caractère donneur d'hydrogène forment des systèmes instables ne permettant pas d'isoler le complexe.



Une première perspective consiste à mieux comprendre le mécanisme d'activation de ces complexes. Quel est le devenir de la liaison hydrogène sous éthylène après le réarrangement du complexe *cis* vers *trans* ? Des études RMN préliminaires menées pour tenter de répondre à la question n'ont pas été concluantes, cependant, l'isolation de l'espèce active et sa caractérisation par DRX ou des études *in operando* (IR, RMN) jointes à des calculs théoriques pourraient fournir davantage d'informations sur la géométrie de cette espèce. Par ailleurs, il serait possible d'atteindre un complexe ayant une géométrie proche de l'espèce active en synthétisant des complexes de type nickel hydrure supramoléculaire par l'action d'aminophosphines très encombrées en tant que co-ligands. Cela permettrait de mieux comprendre la nature de la liaison Ni-O et son rôle en catalyse.



Une autre perspective est le contrôle de la sélectivité par les paramètres structuraux, avec pour but de simplifier le catalyseur. Nous avons montré qu'il était possible de moduler la sélectivité du catalyseur par des paramètres structuraux pour aller soit vers une distribution de LAO de longueur contrôlée soit vers du butène-1 sélectivement. Une tentative de corrélation a été établie entre la distribution des oligomères (modélisée par la constante de Schulz-Flory :  $K_{SF}$ ) et le paramètre électronique de Tolman de la phosphine. Cette approche doit cependant être confortée avec davantage de points expérimentaux dans le domaine d'application mais aussi aux extrémités. Cette approche linéaire permettrait d'avoir un contrôle complet sur la sélectivité de la réaction d'oligomérisation.

