

Marché des oléfines et principaux procédés d'oligomérisation

I-1 Marché des oléfines

Les oléfines de première génération que sont l'éthylène et le propylène sont des matières premières très utilisées dans le domaine de la pétrochimie avec un marché en pleine croissance (Tableau 1).^[1,2]

Tableau 1 : Demande mondiale d' α -oléfines primaires en Mt et estimations pour 2035.

	2011	2035
Ethylène	123	273
Propylène	81	217

L'éthylène est un produit particulièrement demandé. En effet, il représente à lui seul 30% des produits issus de l'industrie pétrochimique. Les Etats-Unis sont les plus gros producteurs d'éthylène avec une capacité de production de 28 Mt/an en 2011. Ces oléfines sont notamment produites lors des étapes de craquage catalytique et vapocraquage des raffineries de pétrole qui convertissent des hydrocarbures de plus hauts poids moléculaires en éthylène et propylène.^[3] Plus récemment, l'éthylène peut être produit dans des bio-raffineries à partir de la déshydratation de bio-éthanol. Une production massive d'éthylène est également à prévoir avec l'extraction des gaz de schiste.

Le marché des oléfines plus longues ($>C_3$), spécialement les α -oléfines linéaires (LAOs), est également un marché en pleine expansion. La production totale de LAOs a atteint 3,5 Mt en 2012 pour une capacité totale de production de 4,3 Mt/an. Le taux de croissance annuel des LAOs est estimé à 3,3% sur la période 2012-2018 mais dépend largement des régions ayant un fort taux de croissance annuel.^[4] La croissance est en forte hausse pour les α -oléfines courtes ($C_4^=$ - $C_8^=$), de plus en plus demandées notamment dans l'industrie des polymères qui les utilisent en tant que co-monomères dans la synthèse du polyéthylène haute densité (HDPE) et du polyéthylène basse densité (LLDPE).^[5-7]

Bien que cette application représente 59% de la demande globale en α -oléfines d'autres utilisations existent comme la synthèse de plastifiants (α -oléfines $C_6^=$ à $C_{10}^=$), de lubrifiants ($C_8^=$ à $C_{14}^=$), de détergents ($C_{12}^=$ à $C_{16}^=$), comme additifs dans la coupe diesel ($C_{14}^=$ à $C_{24}^=$) ou encore d'autres produits chimiques (Figure 1). Plusieurs voies peuvent être utilisées pour produire ces oléfines : la synthèse Fisher-Tropsch, le craquage catalytique et/ou la déshydrogénation des

paraffines, la métathèse d'oléfines, l'oligomérisation de l'éthylène et la déshydratation d'alcools.^[8,9]

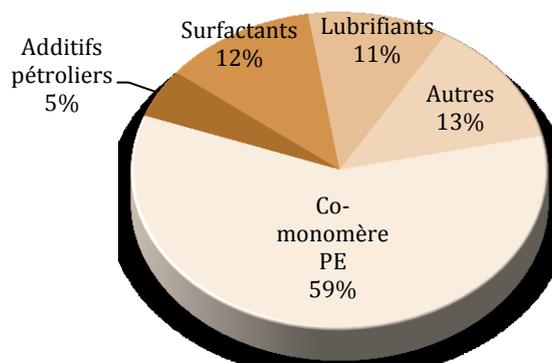


Figure 1 : Utilisation des α -oléfines linéaires

I-2 Principaux procédés d'oligomérisation et mécanismes associés

A l'heure actuelle, les LAOs sont principalement produites par oligomérisation de l'éthylène. Deux grands types de procédés existent, les procédés « Full-range » et les procédés « On-purpose ». Les procédés « Full-range » produisent une distribution large d' α -oléfines (de C_4^- à C_{30}^-) alors que les procédés « On purpose » produisent sélectivement qu'une seule α -oléfine.

I-2-1 Les procédés « Full-range »

Les procédés « Full-range » produisent un mélange de plusieurs α -oléfines. Ils sont généralement décrits par un mécanisme de polymérisation dégénérée dit de Cossee-Arlman découvert en 1964. (Schéma 1).^[10-12] Le cycle catalytique comprend trois étapes principales : l'initiation, la propagation et le transfert. La phase d'initiation correspond à l'insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison métal-hydrure (M-H) pour conduire à la formation d'une espèce métal-alkyl. Le cycle se poursuit par l'insertion successive de nouvelles molécules d'éthylène dans la liaison métal-alkyl. Enfin, le transfert (ou terminaison) correspond à la rupture de la chaîne de propagation par β -H élimination. On régénère alors l'espèce métal-hydrure active et on libère la chaîne polymérique. La taille de cette chaîne va dépendre du rapport entre la constante de vitesse de propagation et la constante de vitesse de terminaison. Tout au long du processus, le degré d'oxydation du métal est fixe.

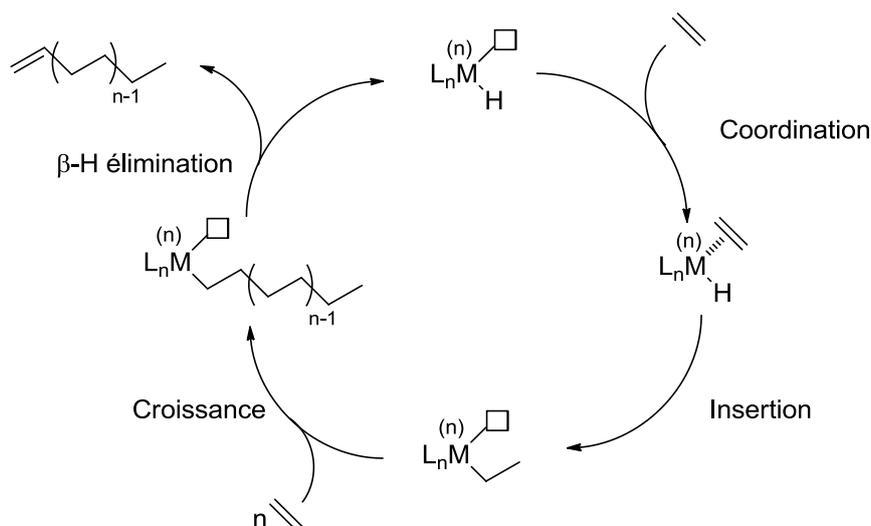


Schéma 1 : Cycle catalytique du mécanisme de Cossee-Arlman (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

Ce mécanisme met en jeu une espèce métal-hydrure pouvant induire une isomérisation des oléfines et par conséquent diminuer la sélectivité en α -oléfines tout en produisant des oléfines internes.

Il existe trois principaux procédés non sélectifs qui représente environ 75% du marché actuel : le procédé Chevron-Phillips (ex : Gultene), le procédé Ethyl d'Ineos et le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) de Shell. Une présentation succincte des procédés « Full-range » est proposée ci-après (Tableau 2).

Tableau 2 : Principaux procédés « Full-range ».

Procédé	Catalyseur	Voie	Distribution	% $C_4=C_8$
<i>Ethyl</i> - Ineos	Al	Oligo. C_2H_4	C_4-C_{24}	54-64
<i>Gultene</i> - CPChem	Al	Oligo. C_2H_4	$C_4-C_{30}^+$	44-49
<i>SHOP</i> - Shell	Ni	Oligo. C_2H_4 (+isom./métathèse)	C_4-C_{24}	26-33
Idemitsu	Zr/Al	Oligo. C_2H_4	$C_4-C_{20}^+$	44
<i>Alpha-Sablin</i> - Sabic/Linde	Zr/Al	Oligo. C_2H_4	C_4-C_{28}	68

Le premier procédé Ethyl (maintenant Ineos), basé sur la croissance de chaîne sur l'aluminium, fonctionne dans des conditions drastiques de température et de pression.^[13,14] Ce procédé combine deux étapes de croissance de chaînes et une étape de transfert. Les deux étapes de croissance de chaînes sont opérées dans des réacteurs séparés et fonctionnent dans des conditions de température et de pression différentes. La première étape catalytique forme principalement des légers alors que la deuxième étape, stœchiométrique en aluminium, forme des alkylaluminiums supérieurs. Dans une troisième étape, ces espèces supérieures pourront

subir une transalkylation avec les légers produits dans la première étape. Ainsi, la distribution des oléfines produites est intéressante car elle suit une loi de Poisson (Figure 2).

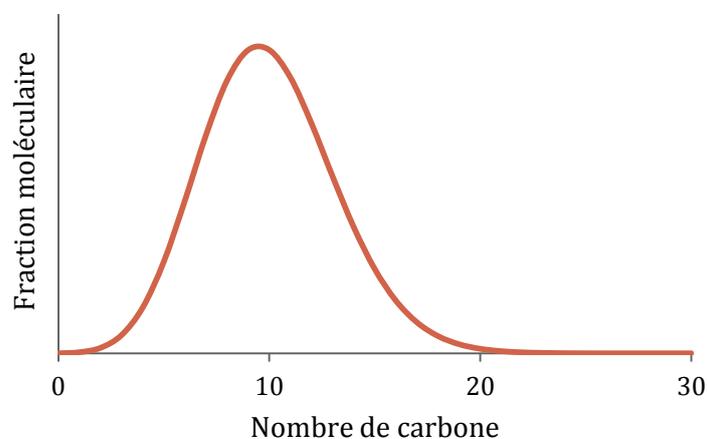


Figure 2 : Distribution de Poisson de LAOs.

Le procédé de CPChem (anciennement Gulftene) est également basé sur la croissance de chaîne sur l'aluminium.^[15] Ce procédé est néanmoins catalytique et la croissance de chaîne sur l'aluminium et le transfert se font dans le même réacteur. Ce procédé conduit à une distribution géométrique d'oléfines régie par le coefficient de Schulz Flory (Figure 3).^[16] Ce coefficient K représente la probabilité de propagation de chaîne et est déterminé expérimentalement par le ratio C_{n+2}/C_n .

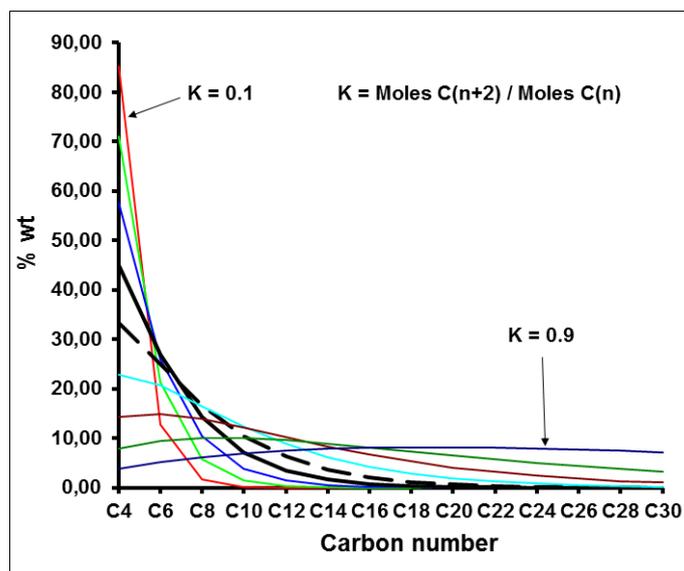


Figure 3 : Distribution de Schulz Flory de LAOs.

Le procédé SHOP, plus récent, combine oligomérisation, isomérisation et métathèse pour valoriser tous les oligomères.^[17,18] La mise en œuvre de la catalyse biphasique permet de séparer

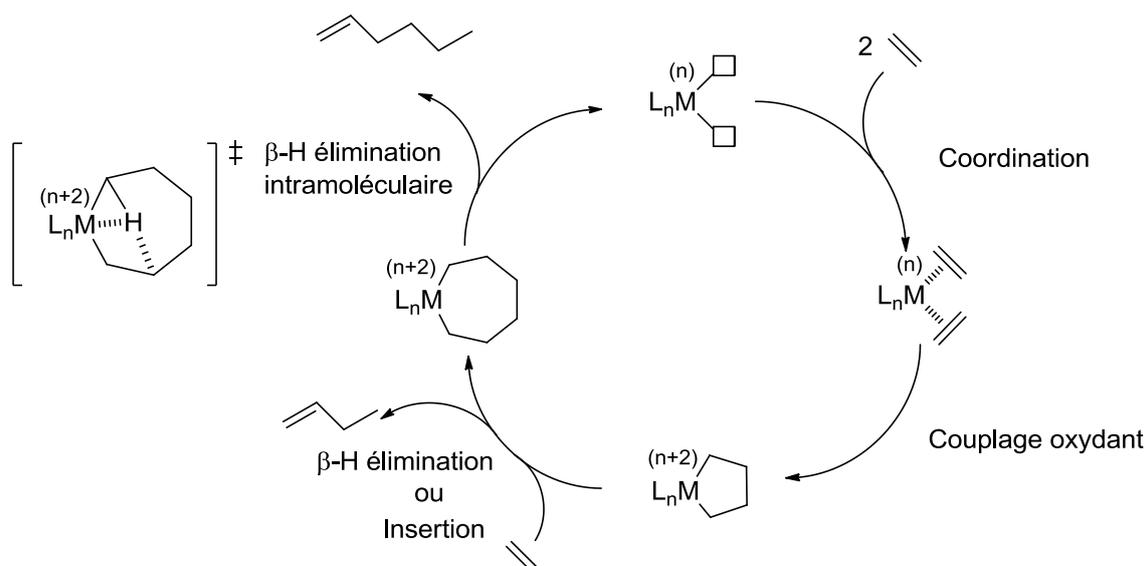


Schéma 2 : Cycle catalytique du mécanisme métallacyclique (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

Les systèmes catalytiques fonctionnant selon ce principe sont en général très sélectifs et conduisent à l'obtention majoritaire d'une α -oléfine (butène-1, hexène-1, octène-1). Un tableau récapitulatif de ces technologies est proposé ci-dessous (Tableau 3).

Tableau 3 : Procédés « On-purpose » sélectifs.

Procédé	Catalyseur	Voie	Distribution
AlphaButol – Axens ^a	Al/Ti	Dim. C_2H_4	butène-1
AlphaHexol – Axens ^b	Al/Cr	Trim. C_2H_4	hexène-1
AlphaPlus – CP Chem Mitsui ^b	Al/Cr	Trim. C_2H_4	hexène-1
Mitsubishi ^b	Ti	Trim. C_2H_4	hexène-1
Sasol ^b	Cr	Tétram. C_2H_4	octène-1 / hexène-1

^a Le mécanisme de dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1 fait l'objet de nombreuses discussions dans la littérature.^[21,22] ^b En cours d'industrialisation.

Le procédé AlphaButol® est un procédé de dimérisation sélective de l'éthylène utilisant des ligands alcoolates associés au titane activé par un alkylaluminium.^[23] De nos jours, plus de 30 unités industrielles opèrent dans le monde représentant 25% de la production de butène-1.^[24]

Plusieurs procédés à base de chrome produisent sélectivement de l'hexène-1 à partir d'éthylène. C'est le cas du procédé AlphaHexol™ développé par IFP Energies nouvelles,^[25,26] du procédé AlphaPlus de CP Chem^[27] et d'un procédé développé par Mitsubishi.^[28] Un nouveau

Le système à base de titane est également capable de trimériser l'éthylène en hexène-1. Ce système développé par Mitsui Chemicals associe un ligand phénoxy-imine tridentate à du titane.^[29]

Enfin, l'entreprise Sasol a découvert un nouveau système catalytique réalisant la tétramérisation de l'éthylène avec un catalyseur à base de chrome associé à un ligand {P,N,P} activé avec du méthylaluminoxane (MAO).^[30]

Ces systèmes sélectifs seront discutés plus en détails dans la suite du chapitre.

II- Oligomérisation sélective de l'éthylène par des métaux de transition

II-1 Dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1

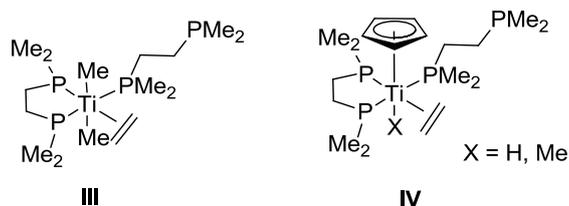
A la fin des années 1950, Ziegler et Heinz ont découvert que les tétraalcoxy-titane et zirconium $[M(OR)_4]$ associés au triéthylaluminium (TEA) menaient à la formation de butène-1 à partir d'éthylène mais avec une quantité non négligeable de polymères.^[31,32] Par la suite, les études se sont concentrées sur le titane car le tétraalcoxy-zirconium présentait une sélectivité similaire mais une moins bonne activité.^[33]

Plus de vingt ans après, il a été admis que la formation de Ti(III) au cours de la réaction était responsable de la formation de polymère.^[34] L'utilisation d'un certain nombre d'additifs électro-donneurs permet de diminuer la quantité de Ti(III) formée et par conséquent d'augmenter la sélectivité en butène-1 ($P(OPPh_3) > THF > \text{sans additif} > PPh_3 = NEt_3 > P(nBu)$).^[33,35] Il faut toutefois noter que l'ajout de ces additifs diminue l'activité du système. L'étude de ces systèmes $[Ti(OR)_4]$ comprenant un additif externe a donné lieu à la commercialisation du procédé AlphaButol® par IFP Energies nouvelles.^[36,37] La sélectivité optimale en butène-1 est d'environ 93% avec seulement des sous-produits de coupe C_6 provenant de la co-dimérisation entre l'éthylène et le butène-1. Cette quantité de sous-produits est régie par la conversion en éthylène lors de la catalyse.

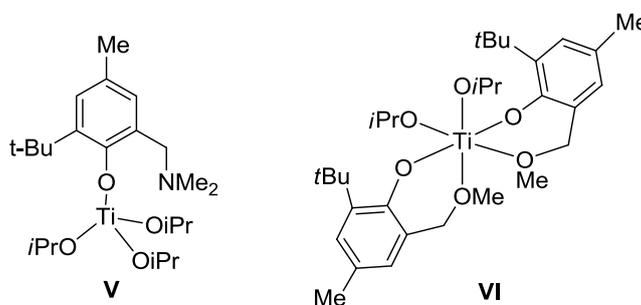
Le mécanisme ainsi que l'espèce active pour ce système ne sont pas encore très bien définis malgré de nombreuses études. Plusieurs études basées sur la décomposition du métallacyclopentane et les sous-produits formés tendent à montrer que ce système suit un

mécanisme métallacyclique.^[34,38] En revanche, d'autres études conduisent à des conclusions opposées. En effet, l'utilisation d'éthylène deutéré semble plutôt montrer qu'un mécanisme de Cossee-Arlman est privilégié.^[21,39] Ces études contredisent l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de Cossee-Arlman et la formation d'une espèce comprenant une liaison Ti-H ne peuvent pas être proposés si aucune isomérisation du butène-1 est observée. Une étude théorique récente ne semble pas capable de distinguer avec certitude le passage par l'un ou l'autre des mécanismes.^[22]

D'autres systèmes au titane ont également été découverts et notamment un système à un seul site actif découvert par Girolami comprenant des ligands diphosphines (**III** et **IV**).^[40,41] Ces complexes réagissent avec un excès d'éthylène pour donner une distribution de produits similaire aux systèmes type AlphaButol. Dans ce cas, le mécanisme métallacyclique est favorisé et l'insertion d'éthylène dans les liaisons Ti-H ou Ti-Me n'a pas lieu.



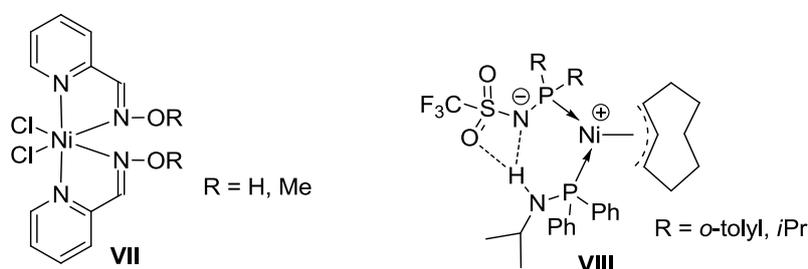
IFP Energies nouvelles a développé des nouveaux complexes à base de titane comprenant un ligand aryloxy fonctionnalisé actif en dimérisation de l'éthylène. Ces systèmes peuvent se trouver sous la forme mono-aryloxy (**V**) ou bis-aryloxy (**VI**) associé à un précurseur de titane [Ti(OR)₄] en fonction des substituants en *ortho* du phénol. Une fois activé par du TEA ces systèmes présentent une activité modérée (de l'ordre de 1 kg/g_{Ti}/h) mais une sélectivité très intéressante pour la fraction C₄ pouvant atteindre plus de 95% et contenant plus de 99% de butène-1.



Depuis les années 2000, de nouveaux systèmes utilisant d'autres métaux ont émergé, notamment les métaux de la droite du tableau périodique et particulièrement le nickel.

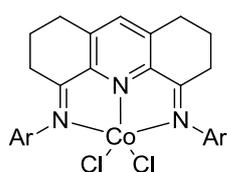
L'inconvénient de ces métaux est leur tendance à isomériser les doubles liaisons et conduire à la formation d'oléfines internes. Seuls quelques exemples dont l'isomérisation du butène-1 est très faible (95% de butène-1 dans la fraction C₄) ont été discutés ici.

Ainsi la complexation de ligands pyridine-oxime sur le [NiCl₂] conduit à la formation d'un complexe comprenant deux ligands sur le nickel (**VII**).^[42] Après activation au chlorure de diéthylaluminium (DEAC), il conduit à la production de plus de 90% de fraction C₄ dont plus de 99,5% de butène-1 avec une assez bonne activité (entre 10 et 100 kg/g_{Ni}/h). Une étude DFT a montré que la substitution de l'hydrogène de l'oxime par un groupement méthyle permettait d'avoir un système plus stable et plus réactif.^[43] En effet, cet hydrogène était responsable de la décomposition du système à cause d'une interaction avec le DEAC.

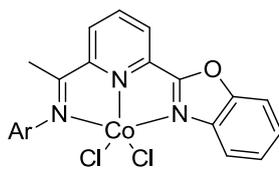


Le deuxième système présenté est composé d'un ligand dit METAMORPhos coordonné de façon anionique sur un nickel (II) combiné à un ligand aminophosphine (**VIII**).^[44] Les deux ligands sont liés par deux liaisons hydrogène supramoléculaires. Cette configuration permet d'augmenter la stabilité du catalyseur mais aussi de conserver un site actif vacant. Ces systèmes sont actifs en dimérisation de l'éthylène (environ 100 kg/g_{Ni}/h) avec jusqu'à 85% de coupe C₄ dont 99% de butène-1. Ils présentent l'avantage de ne pas avoir besoin de co-catalyseur pour être actifs.

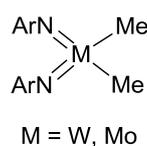
D'autres métaux comme le cobalt associé à des ligands bis-iminopyridine (**IX**) ou au 6-benzoxazole-2-iminopyridine (**X**) a aussi présenté de forte sélectivité en butène-1 une fois activé par MAO, mais avec une faible activité.^[45,46] Des calculs DFT et une étude expérimentale en tube RMN sur des complexes bis(imido) du tungstène ou du molybdène (**XI**) ont montré leurs potentiels en dimérisation sélective de l'éthylène en butène-1.^[47-49] D'autre part, des complexes imido-pyridine du vanadium (**XII**) se sont révélés très actifs (de l'ordre de 1000 kg/g_v/h) et très sélectifs en butène-1 (90% de C₄ contenant plus de 99% de but-1-ène) une fois activés par du MAO.^[50] Des études plus récentes ont montré l'importance du co-catalyseur utilisé. En effet, l'activation du complexe **XII** au MAO conduit à la formation de butène-1 alors que l'utilisation de chlorure d'alkylaluminium mène à la formation de polymère.^[51]



IX

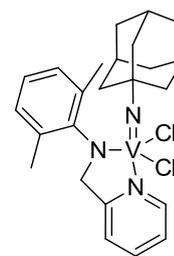


X



M = W, Mo

XI



XII

De manière plus anecdotique, des essais ont aussi été effectués dans le chlorure de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium (BMIC), un liquide ionique, associé à l' AlCl_3 avec des complexes de fer, de nickel ou de cobalt. Ces systèmes présentent des activités et des sélectivités en butène-1 assez modestes.^[52]

II-2 Trimérisation sélective de l'éthylène en hexène-1

Le tout premier système menant à la trimérisation sélective est à mettre au crédit de Union Carbide Corporation en 1967.^[53,54] Ce système repris et amélioré par Phillips met en œuvre un précurseur à base de chrome (l'éthyl-2-hexanoate de chrome) et un ligand azoté (le 2,5-diméthylpyrrole) activés par du TEA et du DEAC peut atteindre une activité de 157 kg/g_{Cr}/h avec 93% d'hexène-1 formé (Figure 5).^[27,55] La société Mitsubishi a montré que l'utilisation du $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ dans le mélange catalytique avec le pyrrole, la source de chrome et le TEA permettait une augmentation significative de l'activité.^[28]

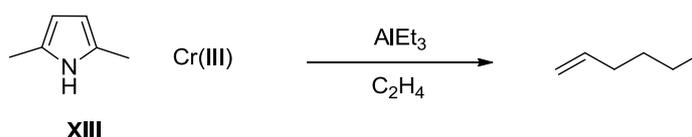


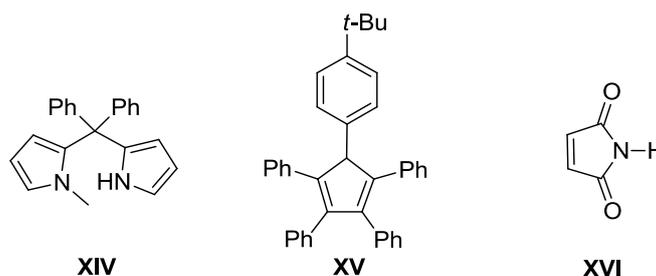
Figure 5 : Procédé Phillips de trimérisation de l'éthylène en hexène-1.

Depuis cette découverte de nombreux autres systèmes de trimérisation de l'éthylène à base de chrome ont été proposés. Le cœur de cette thèse n'étant pas dédié aux catalyseurs à base de chrome, mais à base de titane, nous n'avons décrit que succinctement les grandes familles de ligands développées. On se reportera aux revues récentes de Morgan,^[56] McGuinness^[57] et Agapie^[58] pour de plus amples informations.

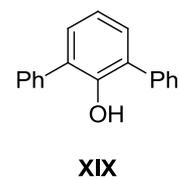
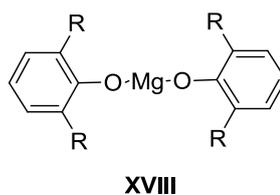
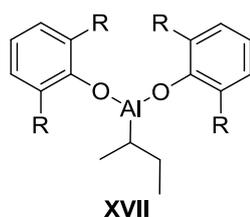
Duchateau a repris l'idée des ligands pyrrole et synthétisé des ligands bis-pyrrole (**XIV**) associés au $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$.^[59] Alors qu'une fois activés par du MAO ces systèmes n'ont produit qu'une distribution d'oléfines, une fois activés avec du dichlorure d'éthylaluminium (EADC) ces

systèmes se sont montrés très sélectifs (99% d'hexène-1) avec une activité modérée (10 kg/g_{Cr}/h),

Les analogies entre les ligands pyrrole et les ligands cyclopentadiényle ou maléimide sont courantes et ont été appliquées à l'oligomérisation de l'éthylène. En effet, des similitudes existent entre ces ligands au niveau des propriétés stériques et électroniques. La société Sasol a rapporté que l'introduction d'un groupement π -accepteur encombré sur un cyclopentadiényle associé au chrome générerait un système de trimérisation (**XV**).^[60,61] Ce ligand associé à l'éthyl-2-hexanoate de chrome, à l'hexachloroéthane et au TEA présente une activité de 94 kg/g_{Cr}/h et une sélectivité de 74% en hexène-1. Avec la même philosophie la société Tosoh a découvert un système de trimérisation de l'éthylène comprenant un ligand maléimide (**XVI**).^[62] Ce ligand est utilisé dans des conditions similaires au ligand pyrrole et atteint une activité très intéressante (278 kg/g_{Cr}/h) avec une sélectivité de 80%. La principale limite de ces deux systèmes pour une application industrielle est une sélectivité plus basse que le système développé par Phillips.

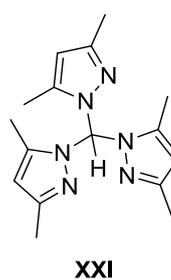
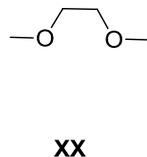


En 1998, IFP Energies nouvelles a mis au point un système catalytique de trimérisation comprenant un précurseur de chrome, un ligand phénoxy associé à de l'aluminium (**XVII**) ou du magnésium (**XVIII**) et du TEA comme co-catalyseur.^[25,26] Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un phénoxy-magnésium, l'éthyl-2-hexanoate de chrome et le TEA à une température de réaction assez haute de 140°C. Il a été rapporté une activité de 7 kg/g_{Cr}/h et une sélectivité de 84% en hexène-1. La température élevée permet de s'affranchir des problèmes liés à la fraction polymérique et ce système a donné lieu à la commercialisation du procédé AlphaHexol™ par Axens. La société Sasol a montré que ces mêmes ligands phénols peuvent être associés au chrome sans préparation d'un magnésien ou d'un composé aluminique. Il a été montré que l'anisole pouvait jouer un rôle de stabilisant lors du cycle catalytique. L'utilisation de l'éthyl-2-hexanoate de chrome, du 2,6-diphénylphénol (**XIX**) et du TEA dans l'anisole comme solvant génère un système actif (23 kg/g_{Cr}/h) et sélectif (78% d'hexène-1) pour la trimérisation sélective de l'éthylène.



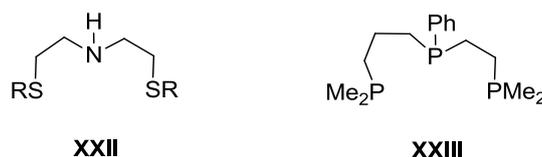
Les ligands multidentates hétéro ou homoatomiques présentent un intérêt croissant pour l'oligomérisation sélective de l'éthylène à base de chrome depuis 30 ans. Ces ligands coordonnés de façon bidente ou tridente sur le chrome sont aujourd'hui les systèmes les plus actifs et les plus sélectifs pour la trimérisation sélective de l'éthylène. Dans ce contexte, Briggs a rapporté un système de trimérisation comprenant l'éthyl-2-hexanoate de chrome, le diméthoxyéthane (**XX**) et le tri-*iso*-butylaluminium (TIBA) partiellement hydrolysé.^[20,63] Une sélectivité de 74% en hexène-1 et une activité faible de 2 kg/g_{Cr}/h ont été obtenues avec ce système.

En 2002, la société Tosoh a développé un système de trimérisation de l'éthylène comprenant un ligand tridente de type {N,N,N}.^[64] Le ligand tris(pyrazolyl)méthane (**XXI**) est complexé au [CrCl₃(THF)₃] dans le THF. Son activation avec le MAO a montré une sélectivité exceptionnelle en hexène-1 avec plus de 99% d'hexène-1 dans la phase liquide et 1,5% de polymère formé avec une activité de 40 kg/g_{Cr}/h. Cette même équipe a également rapporté la complexation de ce ligand sur le [Cr(CO)₆].^[65] Ce complexe de degré d'oxydation 0 associé à la N,N-diméthylaniline et le TIBA génère un système toujours très sélectif en hexène-1 (96%) et actif (16 kg/g_{Cr}/h).



En 2003, la société Sasol a rapporté la synthèse de complexe de chrome portant un ligand tridente {S,N,S} (**XXII**).^[66,67] Le ligand se coordonne de façon tridente et méridionale sur le chrome d'après la structure obtenue par diffraction aux rayons X. Après activation au MAO, le système peut atteindre une activité de 161 kg/g_{Cr}/h avec une sélectivité de 98% en hexène-1 et seulement 0,16% de polyéthylène produit. Des études poussées ont été menées sur ce système pour déterminer les paramètres impliqués dans le processus de trimérisation sélective. Ces

études ont montré que la substitution de l'hydrogène sur l'azote par un groupement méthyle ou benzyle menait à des systèmes possédant des activités plus faibles et une quantité de polymère plus importante (jusqu'à 67%).^[68] Il a été montré au cours de ces recherches que le co-catalyseur (MAO ou triméthylaluminium (TMA) présent dans le MAO) déprotonait l'amine au cours de l'activation du catalyseur.^[69] Le ligand (**XXII**) est considéré comme un ligand non innocent.



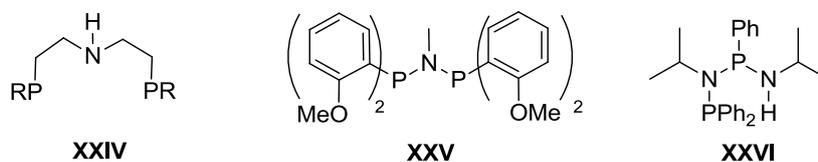
La société Amoco a développé une série de ligands tridentes {P,P,P} générant des systèmes de trimérisation au chrome hautement sélectifs en hexène-1.^[70] La complexation de ce ligand au $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ a montré le même type de coordination que les ligands {S,N,S}, c'est-à-dire une coordination tridente méridionale. Contrairement aux ligands {S,N,S}, les meilleurs résultats sont obtenus avec un ligand dissymétrique (**XXIII**). Une fois activé par le butylaluminoxane, le système présente une activité de 49 kg/g_{Cr}/h avec une sélectivité très élevée en hexène-1 (97%).

Avec la même philosophie, des ligands de type {P,N,P} ont été complexés au $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (**XXIV**).^[71,72] Ces ligands adoptent également une coordination tridente sur le chrome. Une fois activé par le MAO, l'activité de ce système peut atteindre 59 kg/g_{Cr}/h avec une sélectivité globale de 97% d'hexène-1 avec des groupements éthyles sur les phosphines. Il a été rapporté que l'utilisation de groupements très encombrants comme des groupements cyclohexyles menait à la formation majoritaire de polymère. De la même manière que les ligands {S,N,S}, il a été montré le rôle prépondérant joué par l'atome d'hydrogène sur l'azote.

En 2002, la société BP a développé un nouveau système au chrome impliquant un ligand {P,N,P} sans bras espaceur entre les phosphores et l'azote (**XXV**).^[73,74] Ces ligands comportent des groupements méthoxy en position *ortho* sur les phosphines qui se coordonnent au chrome lors de la complexation.^[75] Le ligand **XXV** est additionné au $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ sans être isolé puis mis en contact avec le MAO. Ce système s'est avéré très actif (1033 kg/g_{Cr}/h) en trimérisation sélective de l'éthylène avec une sélectivité en hexène-1 d'environ 90%.

La société SABIC-Linde a également développé un système tétradente de type {P,N,P,N} (**XXVI**).^[76,77] Ce ligand est coordonné au $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ de façon bidente avec les deux

phosphores. Ce complexe est activé par le TEA et affiche une très bonne sélectivité en hexène-1 (91% de C₆ dont 99,3% d'hexène-1) avec une activité modérée (5 kg/g_{Cr}/h).



La trimérisation sélective de l'éthylène en hexène-1 reste encore aujourd'hui le domaine de prédilection des catalyseurs à base de chrome. Néanmoins, d'autres systèmes ont également été décrits pour ce type de réaction comme le titane (décrit plus bas) ou le tantale. En 2001, l'équipe de Sen a montré que l'association du TaCl₅ avec un agent alkylant de type AlR₃, ZnR₂ ou SnR₄ était capable de trimériser de façon très sélective l'éthylène (plus de 95% d'hexène-1) avec toutefois une activité très limitée.^[78] Des études théoriques menées par Houk et par Basset ont notamment montré que ce système utilisait un mécanisme métallacyclique en partant du Cl₃TaMe₂ comme espèce active.^[79,80] L'entreprise Sumitomo a développé une alternative pour la réduction du TaCl₅ qui consiste à utiliser du bis(triméthylsilyl)cyclohexadiène (Figure 6).^[81,82] Cette mise en œuvre permet d'augmenter l'activité du système mais celle-ci reste cependant assez faible (au maximum 0,5 kg/g_{Ta}/h)

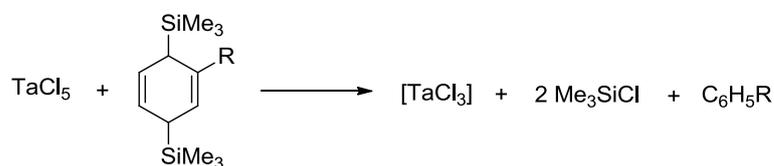
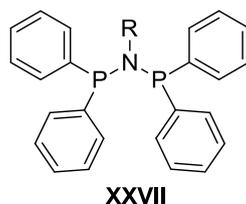


Figure 6 : Réduction du TaCl₅.

II-3 Tétramérisation sélective de l'éthylène en octène-1

La tétramérisation sélective de l'éthylène en octène-1 n'a été décrite qu'en 2004 avec les travaux de la société Sasol sur des précurseurs de chrome(III) tels que [Cr(acac)₃] ou [CrCl₃(THF)₃] associés à des ligands {P,N,P} (**XXVII**).^[83,84] Ces ligands se coordonne de façon bidente avec le chrome car contrairement au système {P,N,P} développé par BP, le ligand ne présente pas de groupements donneurs supplémentaires sur les phényles des phosphores. Après activation par du MAO, la sélectivité en octène-1 atteint les 70%.



Le mécanisme associé à cette réaction reste encore en suspens. Une première étude montrant que le système utilisait un mécanisme métallacyclique avec la formation d'un métallacyclononane pour former l'octène-1 a été présentée (Schéma 3).^[85] Dans un deuxième temps, Rosenthal a proposé que la production d'octène-1 était due à la formation d'une espèce binucléaire favorisée par les ligands diphosphines.^[86]

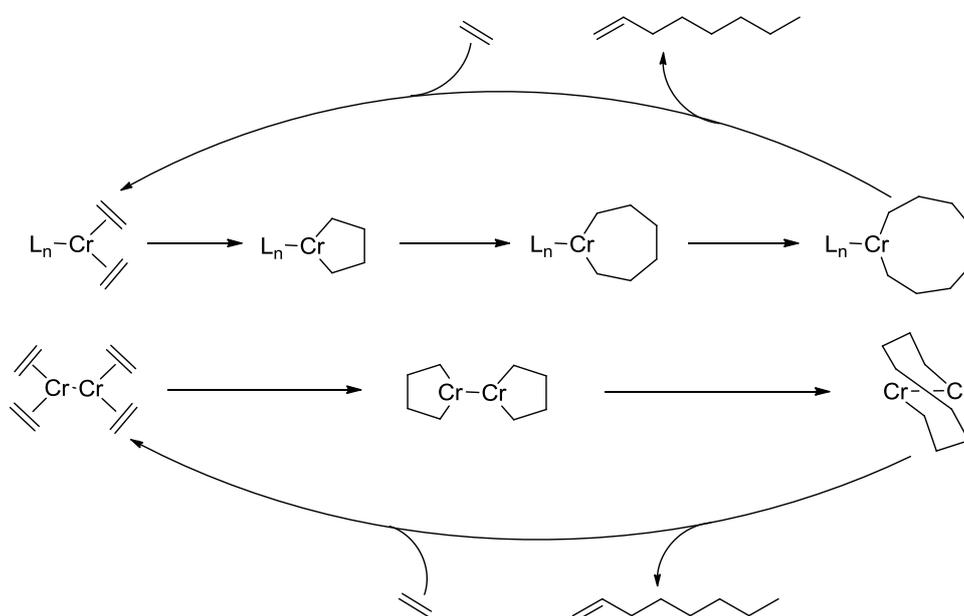
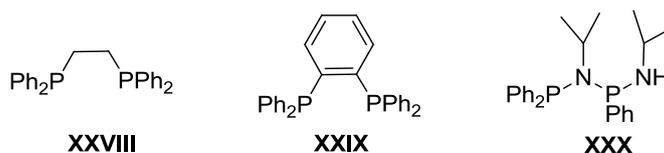


Schéma 3 : Deux mécanismes possibles pour la formation de l'octène-1. (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

Plusieurs systèmes à base de chrome associés à des ligands bidentes de type diphosphines {P,P} (**XXVIII** et **XXIX**)^[87] ou encore de type {P,N,P,N} (**XXX**)^[88,89] ont ensuite été développés. Tous ces systèmes conduisent à des sélectivités très intéressantes en octène-1 après activation au MAO.

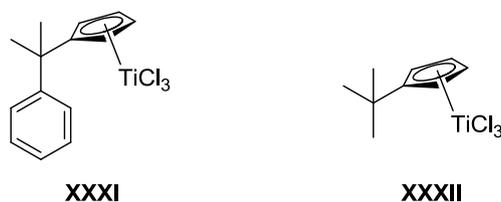


III- Trimérisation sélective de l'éthylène par des systèmes catalytiques à base de titane

III-1 Les systèmes cyclopentadiényles et leurs dérivés

La catalyse homogène utilisant des systèmes métallocènes du groupe 4 est connue pour la production de polyéthylène hautement linéaire à partir d'éthylène.^[90-92] Autour de cette famille, l'équipe de Pellecchia a rapporté à la fin des années 1990 un système capable de former à partir d'éthylène seul, un polymère contenant des branchements.^[93] En effet, cette équipe a remarqué que le polyéthylène formé à partir d'un système $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ comportait 5% de branchements butyles alors que le seul monomère présent était l'éthylène. Ces branchements ont été attribués à la formation *in situ* d'hexène-1 et à son insertion dans la chaîne polymérique, plusieurs espèces actives étant présentes en solution. Dans ces travaux, il a également été constaté qu'une grande fraction d'hexène-1 était présente dans les oligomères liquides produits. Ce système catalytique agit comme un catalyseur de polymérisation mais aussi comme catalyseur de trimérisation sélective. L'entreprise Polimeri Europa en Italie a breveté un système équivalent $[\text{CpTiCl}_3]$ qui activé par du MAO et du TMA produit majoritairement de l'hexène-1 mais avec une activité relativement faible (environ 1 kg/g_{Ti}/h).^[94]

A la suite de ces travaux, Hessen *et al.* ont décrit en 2001 le premier système à base de titane à la fois actif et sélectif en trimérisation de l'éthylène.^[95-97] L'idée reprise par ce groupe est la suivante, le toluène présent comme solvant dans le système développé par Pellecchia stabilisait le complexe en venant se coordonner au titane. Un ligand de type Cp présentant un groupe hémilabile de type aromatique a donc été développé (**XXXI**), les groupements hémilabiles étant connus pour stabiliser et influencer la sélectivité des catalyseurs à base de métaux de transition.^[98]



L'utilisation du complexe (**XXXI**) avec 1000 équivalents de MAO sous pression d'éthylène conduit à l'obtention de 97% d'oligomères liquides dont plus de 83 % de C₆. Cette coupe C₆ étant elle-même composée à 99,5% d'hexène-1. Cette excellente sélectivité s'accompagne par ailleurs d'une activité considérable (Tableau 4). La substitution de

l'aromatique par un groupement *tert*-butyle (**XXXII**) conduit à la formation très majoritaire de polymère (76% de PE).

Tableau 4 : Performances catalytiques des complexes **XXXI** et **XXXII** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (g) (%pds)	C ₁₀ (g) (%pds)	PE (g) (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XXXI	20,9 (83)	3,5 (14)	0,5 (1,8)	69
XXXII	0,5 (17)	0,1 (4)	2,4 (76)	8,4

Conditions : toluène (200mL), 5 bars, 30°C, 15 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes.

La particularité du système **XXXI** réside dans le caractère hémilabile du groupement arène qui peut transitoirement stabiliser un intermédiaire réactionnel tout en gardant la réactivité du centre métallique.^[99] Des études expérimentales analysant ses structures aux rayons X, viennent confirmer cette hypothèse. On peut citer les travaux de Bochmann montrant que pour le précurseur catalytique le groupement aromatique n'est pas lié au métal, la présence du groupement cyclopentadiényle étant suffisante pour stabiliser le complexe.^[100] Des travaux plus récents de Hessen ont montré qu'une fois sous forme d'un Ti(IV) cationique (pouvant être obtenu par activation au MAO) le groupement aromatique est coordonné en mode η⁶ au métal pour stabiliser la structure (Figure 7).^[101] Cette coordination permet notamment au complexe de ne pas se dégrader.

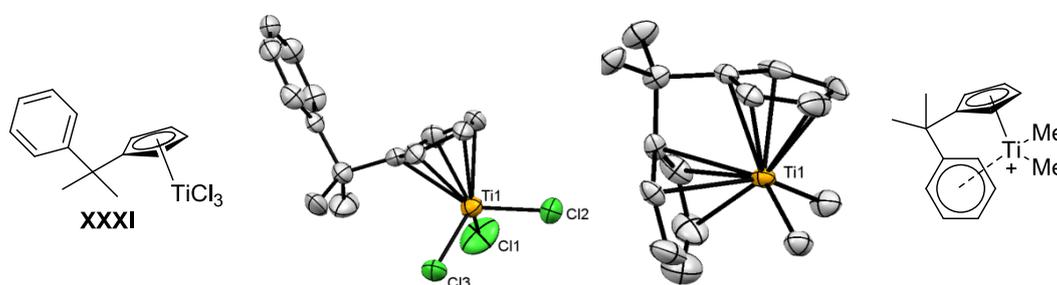


Figure 7 : Structures aux rayons X du complexe trichloré (à gauche) et de son espèce cationique diméthylé (à droite). Le contre-ion n'est pas représenté pour plus de clarté.

Dès les premiers travaux de Pellecchia, l'hypothèse d'un mécanisme de couplage concerté à partir d'un Ti(II) cationique a été proposée.^[93] Cette hypothèse a été appuyée par une deuxième étude de cette même équipe et à l'analyse des produits formés par co-oligomérisation de l'éthylène et du styrène.^[102] De nombreuses études viennent valider l'hypothèse d'un mécanisme métallacyclique ainsi que le caractère hémilabile du groupement aromatique. Ces études permettent de confirmer la présence d'une espèce active Ti(II) cationique et également de rationaliser la formation d'hexène-1 (Schéma 4).

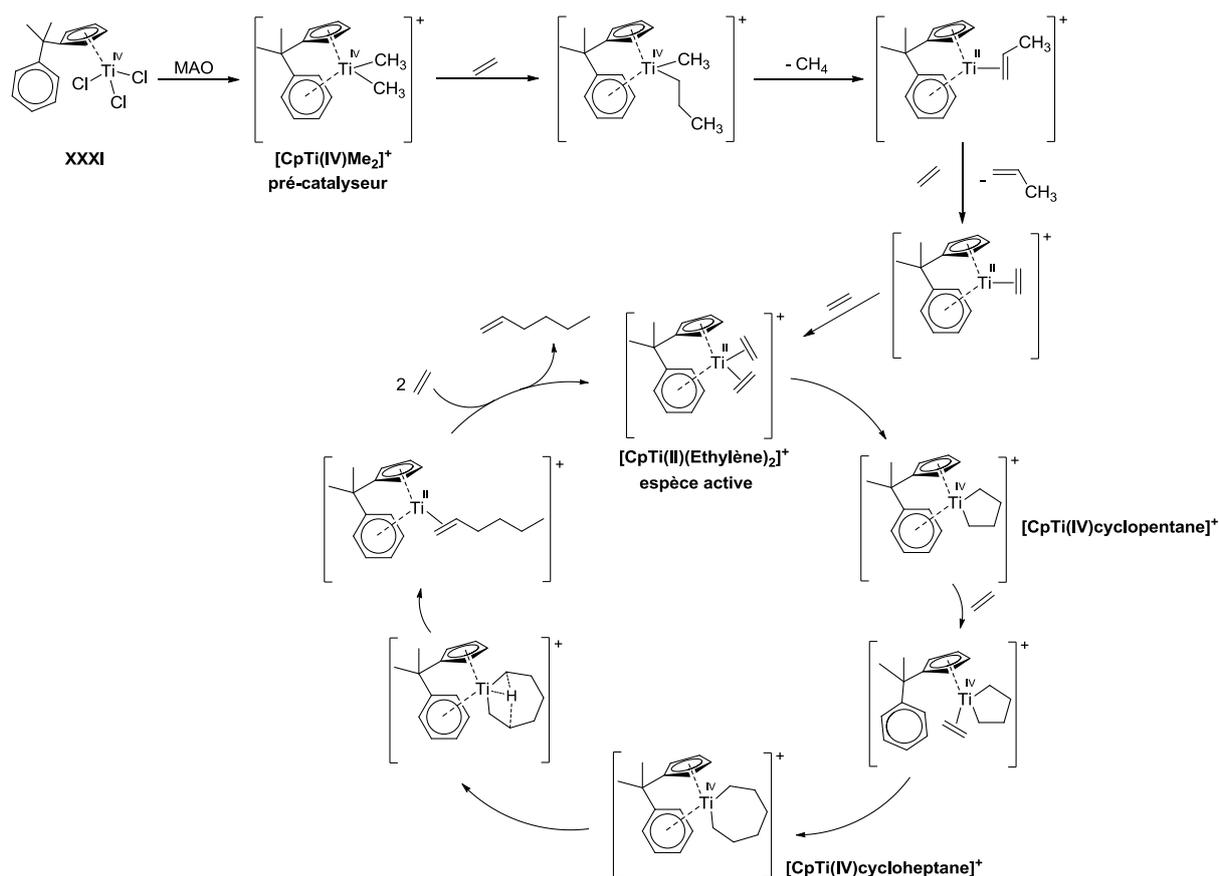


Schéma 4 : Mécanisme complet de trimérisation à partir du complexe **XXXI**.

L'équipe de Tobisch s'est intéressée dans une étude DFT à la phase d'activation du système. Cette étude a montré que la réaction débutait par l'action du MAO et la formation d'une espèce $[\text{CpTi(IV)Me}_2]^+$.^[103] Après une étape de trialkylation des trois chlorures puis une étape d'abstraction d'un méthyle par le MAO servant de contre-ion, ce pré-catalyseur est obtenu. Comme dit précédemment cette espèce est stabilisée par la coordination de l'arène. Ensuite, l'insertion d'éthylène dans une liaison Ti-Me, suivie d'une β -H élimination conduit à la libération de méthane. La molécule de propylène restante est déplacée par la coordination de deux molécules d'éthylène pour former l'espèce active $[\text{CpTi(II)(Éthylène)}_2]^+$, espèce Ti(II) cationique.

Après le couplage oxydant des deux molécules d'éthylène le métallacyclopentane $[\text{CpTi(IV)cyclopentane}]^+$ est obtenu. L'insertion d'une nouvelle molécule d'éthylène conduit à la formation du métallacycloheptane $[\text{CpTi(IV)cycloheptane}]^+$. De plus, de Bruin *et al.* ont montré que la coordination de la troisième molécule d'éthylène était due à la dissociation du groupement aromatique.^[104] Cette étape est notamment décrite comme étant l'étape cinétiquement déterminante donnant lieu à une réaction globale d'ordre 1 par rapport à l'éthylène.^[105] Budzelaar décrit la décomposition du métallacycloheptane par un transfert direct 3,7 de l'hydrogène plutôt que par un mécanisme en deux étapes passant par une liaison Ti-H.^[106] Il explique que ce transfert est favorisé par un état de transition où les atomes C-H-C sont quasi

linéaires. L'analyse des sous-produits permet également de privilégier ce transfert. En effet, l'absence d'oléfines internes, d'alcane et d'espèces cycliques indiquent qu'il n'y a pas formation d'une liaison Ti-H.^[107] Finalement, le cycle catalytique est achevé par la libération de l'hexène-1 sous l'effet de la coordination de deux nouvelles molécules d'éthylène. Une étude récente prenant en compte le MAO comme contre-ion se rapprochant plus de la réalité est arrivé aux mêmes conclusions concernant le chemin réactionnel.^[108]

Sur la base de ces études, il apparaît clair que la sélectivité de la réaction est déterminée par l'effet stabilisateur de l'arène hémilabile. Une étude expérimentale de Hessen soutenue par une étude théorique de de Bruin a montré que le remplacement du groupement arène par un groupement méthyle (**XXXII**) conduit à la formation majoritaire de polyéthylène.^[96,104] Dans ce cas, l'insertion d'éthylène dans le métallacycle est favorisée par rapport à la production d'hexène-1 et le polymère est formé par croissance de cycle.

Ce mécanisme permet également d'expliquer la nature des sous-produits observés. En effet, la production de C₆ s'accompagne principalement de la production de C₁₀. L'analyse de la coupe C₁₀ montre que l'isomère principal est le 5-méthylnonène-1 pouvant être produit par co-trimérisation de deux molécules d'éthylène et une molécule d'hexène-1 (Schéma 5).^[109]

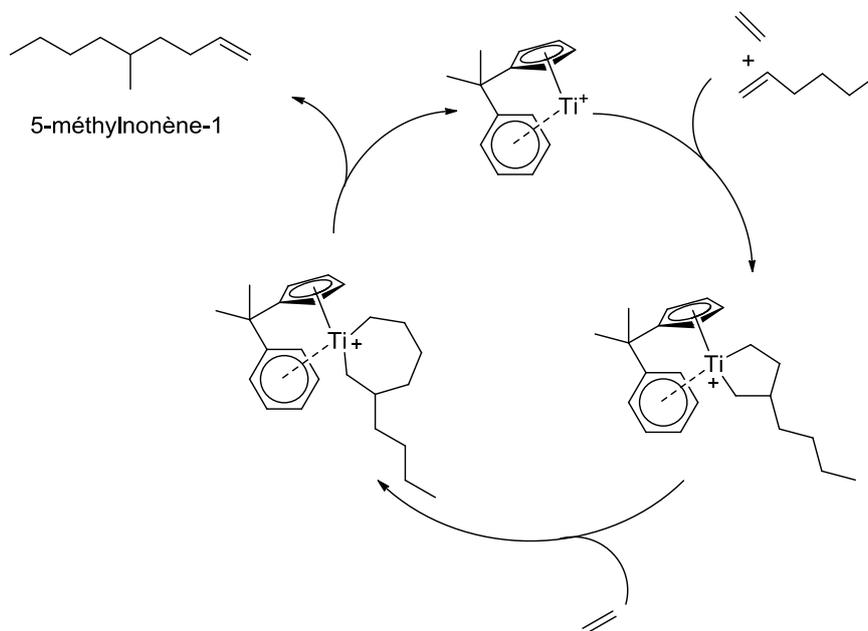


Schéma 5 : Mécanisme de formation du 5-méthylnonène-1. (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

De nombreuses variations électroniques et structurales ont ensuite été apportées à ce système. Une première étude a été réalisée sur la nature du groupement espaceur entre le Cp et le groupement aromatique.^[109] Cette étude montre qu'en remplaçant les substituants méthyles

par des hydrogènes (**XXXIII**) ou en substituant le carbone par du silicium (**XXXIV**),^[110,111] la sélectivité en hexène-1 chute au profit de la formation de PE. Cette différence peut s'expliquer par une coordination moins forte de l'arène sur le titane entraînant cette différence de comportement du système vis-à-vis de l'éthylène.^[112] L'augmentation de la taille du groupement espaceur (**XXXV**) ne change en revanche pas la sélectivité mais diminue de manière drastique l'activité du système. Cette chute d'activité est due à l'angle de morsure formé par le bras espaceur, pour le complexe **XXXV** il est plus faible que pour le complexe **XXXI** (52° contre 67°).^[101] Cet angle plus faible rapproche l'arène du titane et par conséquent augmente sa coordination. Une énergie plus importante est nécessaire pour l'insertion de la troisième molécule d'éthylène. La modification stérique des substituants sur le bras espaceur (**XXXVI-XXXVIII**) n'apportant pas de changement sur la coordination de l'arène, il n'y a pas de différence notable au niveau du comportement catalytique.

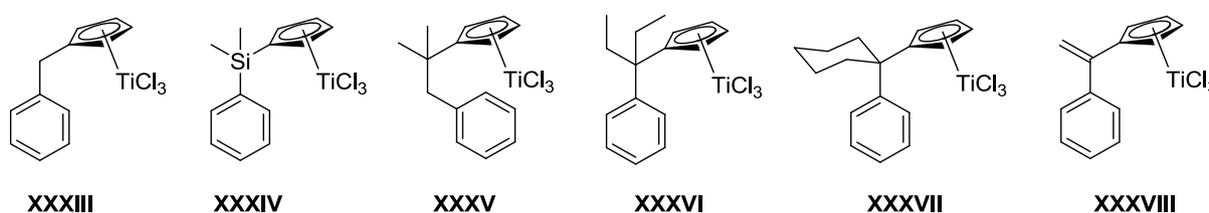
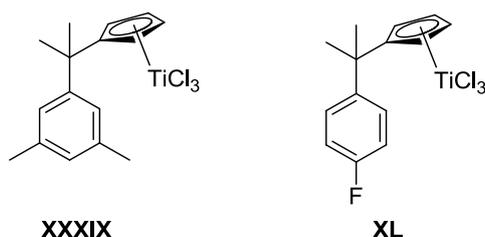


Tableau 5 : Performances catalytiques des complexes **XXXIII-XXXVIII** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XXXIII	42	9	34	18
XXXIV	36	7	44	16
XXXV	83	3	7	4
XXXVI	88	7	5	59
XXXVII	87	10	2	78
XXXVIII	88	7	5	55

Conditions : toluène (200mL), 5 bars, 30°C, 15 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes.

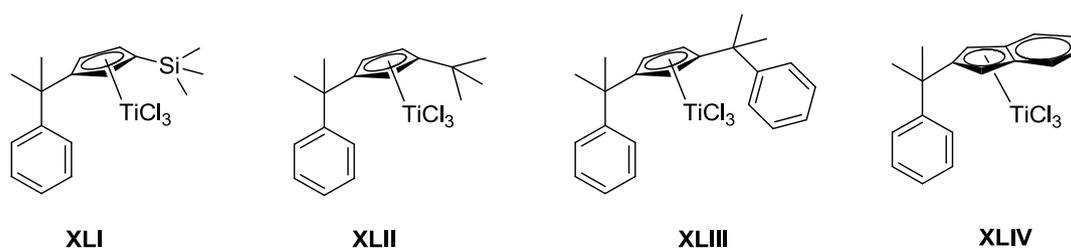
Le caractère hémilabile est un facteur clé. La fonctionnalisation de l'arène a également été étudiée pour modifier cette caractéristique. L'ajout d'un substituant comme le 3,5-diméthylphényle (**XXXIX**), plus riche électroniquement, conduit à une diminution de l'activité du catalyseur tout en maintenant la sélectivité en hexène-1.^[109] De manière surprenante, la mise en œuvre d'un substituant 4-fluorophényle (**XL**) (beaucoup plus pauvre en électrons) conduit également à une chute de l'activité.^[113] Pour tenter de rationaliser ce pouvoir hémilabile, des études RMN en température et DFT ont été menées pour déterminer réciproquement la température de coalescence et l'énergie de dissociation.^[101,114] Malheureusement, il semble difficile de pouvoir prédire le comportement du catalyseur avant de la tester.

**Tableau 6** : Performances catalytiques des complexes **XXXIX** et **XL** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XXXIX	93	4	1	24
XL ^a	85	-	15	2

Conditions : toluène (200mL), 5 bars, 30°C, 15 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a toluène (20mL), 1,5 μmol Ti.

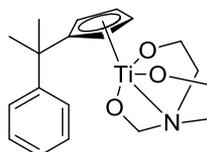
L'ajout d'un deuxième substituant sur le Cp a également été envisagé (**XLI-XLIV**). Après activation au MAO, ces systèmes catalytiques présentent des sélectivités comparables au système **XXXI**. Le complexe **XLI** possède une meilleure activité alors que le complexe **XLII** se dégrade après seulement 15 minutes. Le complexe **XLIII**, du fait de la stabilisation apportée par le second groupement aromatique présente une activité plus faible mais une stabilité bien meilleure (2h).^[109] Le complexe **XLIV** avec un groupement indényle qui remplace le cyclopentadiényle, conduit à des résultats similaires avec cependant une stabilité très inférieure au catalyseur de référence (le complexe **XLIV** est en effet testé à 0°C car à 30°C l'activité et la sélectivité décroissent fortement).^[115]

**Tableau 7** : Performances catalytiques des complexes **XLI-XLIV** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XLI	85	11	1	82
XLII	89	5	4	46
XLIII	91	5	2	36
XLIV ^a	95	2	3	22

Conditions : toluène (200mL), 5 bars, 30°C, 15 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a toluène (20mL), 0°C, 1,5 μmol Ti.

Park *et al.* ont modifié la nature des co-ligands et substitué les trois chlores présents sur le système **XXXI**, par un ligand multidentate de type triéthoxyamine **XLV**.^[116] L'ajout de co-ligand électroniquement riche ne modifie que très légèrement le comportement global du système. D'après le mécanisme, après activation au MAO les co-ligands ne sont plus présents sur le titane expliquant un comportement similaire.

**XLV****Tableau 8 :** Performances catalytiques du complexe **XLV** activé par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XLV	90	nc ^a	1-2	140

Conditions : toluène, 7 bars, 15°C, 40 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 15 minutes. ^a donnée non connue.

Par la suite, plusieurs publications ont décrit des systèmes analogues au système **XXXI**, en substituant notamment le groupement aromatique par d'autres fonctions potentiellement hémilabiles (complexes **XLVI-IL**).^[117-119] Une fois activés par le MAO, les catalyseurs **XLVI** et **XLVIII** présentent une bonne sélectivité en hexène-1. En revanche, le complexe **XLVII** conduit majoritairement à la production de polymère. La position en *meta* du soufre par rapport au bras espaceur fait qu'il y a absence de coordination du soufre au titane. La coordination η^1 du soufre sur le métal pour le complexe **XLVI** montre une meilleure sélectivité en hexène-1 que la coordination η^5 du groupement thiénylène. On notera toutefois que les systèmes **XLVI** et **XLVIII** sont globalement très faiblement actifs, à cause d'une interaction forte de l'hétéroatome avec le titane. Les résultats catalytiques sont à relativiser car la consommation d'éthylène est de l'ordre de la centaine de milligrammes. De plus, l'introduction d'un groupement encore plus coordinant comme l'oxygène rend inactif le système (**IL**). Sa forte interaction a notamment été confirmée. En effet, même à 80°C, l'oxygène reste lié au titane en présence de MAO, montrant sa forte interaction.

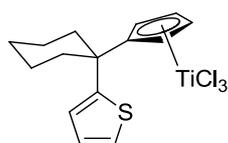
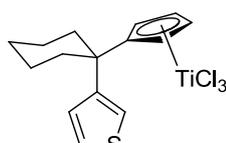
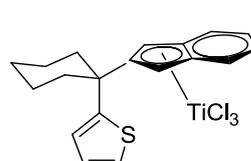
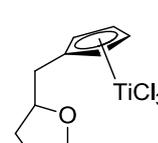
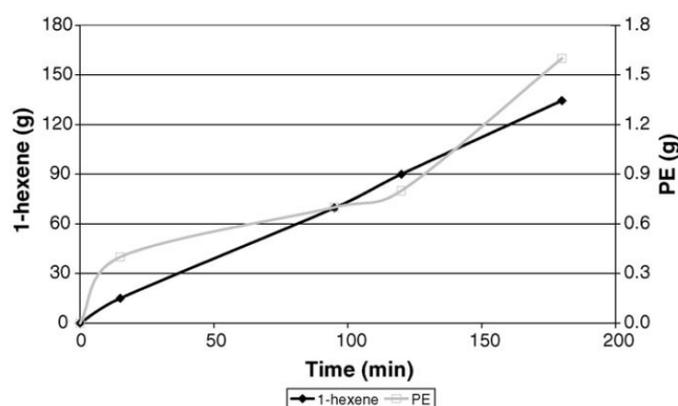
**XLVI****XLVII****XLVIII****IL**

Tableau 9 : Performances catalytiques des complexes **XLVI-IL** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
XLVI	84	nc ^b	12	4
XLVII	12	nc ^b	81	3
XLVIII	89	nc ^b	11	2
IL^a	-	-	-	-

Conditions : toluène (20mL), 5 bars, 30°C, 1,5 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a 3,0 μmol Ti. ^b donnée non connue.

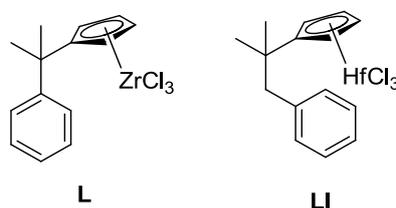
Comme précédemment évoqué, les systèmes de type [(Cp-Arène)TiCl₃] sont très actifs et très sélectifs pour la production d'hexène-1 à partir d'éthylène. Ces systèmes produisent toutefois de 2 à 5% de polyéthylène de haute masse (M_w allant de 500000 à 1000000 g/mol) constituant un problème majeur pour une éventuelle application industrielle. Une étude cinétique montre que la production d'hexène-1 est relativement constante dans le temps. En revanche, la production de PE se produit principalement pendant la phase d'activation ainsi qu'en fin de réaction (Figure 8).^[120]

**Figure 8** : Profil de formation du PE.

La distribution moléculaire du PE est de 40 montrant que l'on génère plusieurs sites actifs de polymérisation à partir du précurseur catalytique. La formation de PE pendant la phase d'activation semble liée à la phase de trialkylation. Une étude RMN est menée en faisant réagir le complexe **XXXI** avec du TMA. En fonction du nombre d'équivalent de TMA, des espèces partiellement méthylées comme le [(Cp-Arène)TiMe₂Cl] ou encore le [(Cp-Arène)TiMeCl₂] sont détectées. Il semble que l'étape de trialkylation ne soit pas si rapide et immédiate. Ce problème peut être réduit grâce au pré-mélange du MAO et du complexe avant injection dans le réacteur. Une étude théorique de Budzelaar a montré que la formation du polymère lors de la phase d'activation pouvait être due à l'insertion d'éthylène avant la β-H élimination et la formation de l'espèce Ti(II) cationique. Une augmentation de la formation de PE est également observée en fin de réaction. Elle est due à une décomposition du ligand sur le titane. Une explication possible est

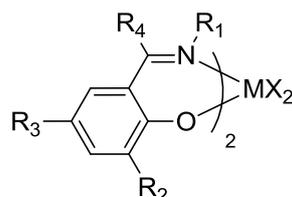
la fragmentation de ce ligand et la perte du substituant aromatique responsable de la sélectivité du système.

Des études théoriques ont ensuite tenté de prédire la réactivité de systèmes analogues au complexe **XXXI** mais en utilisant du zirconium (**L**) ou de l'hafnium (**LI**).^[121,122] Ces calculs font l'hypothèse que les systèmes à base de zirconium et d'hafnium conduisent par réaction avec le MAO à une espèce active de type Zr(II) cationique et Hf(II) cationique. Suivant cette hypothèse, en passant par un mécanisme métallacyclique, ces études concluent que les complexes à base de zirconium doivent former de l'hexène-1 avec une portion non négligeable d'octène-1, alors que les complexes à base d'hafnium conduiraient de préférence à des longues chaînes d'oligomères et du polymère. Cette étude purement théorique a été confrontée par la suite à une étude expérimentale du groupe de McGuinness.^[123] Les résultats catalytiques avec les complexes **L** et **LI** ont montré que le polyéthylène était formé très majoritairement (plus de 95%) avec ces deux systèmes à base de zirconium et d'hafnium. Néanmoins la phase liquide du complexe **L** est constituée majoritairement d'hexène-1 formé à partir d'un mécanisme métallacyclique. Ce résultat peut s'expliquer par la non formation des espèces actives Zr(II) cationique et Hf(II) cationique et la présence en solution de plusieurs espèces actives.



III-2 Les systèmes de type phénoxy-imine tridentate

La catalyse homogène basée sur des métaux du groupe IV utilise principalement des catalyseurs de type métallocène.^[124] Les propriétés demandées pour des matériaux polyoléfines sont devenues de plus en plus sophistiquées et diverses. Dans ce contexte, à la fin des années 1990 des systèmes bis-phénoxy-imine avec les métaux du groupe IV ont été développés (connus sous le nom de catalyseurs FI).^[125] Ces systèmes ont notamment montré une très grande capacité d'insertion de l'éthylène surpassant les catalyseurs métallocènes dans ce domaine.^[126,127] En choisissant le bon métal, les bons substituants (notamment R₁ et R₂ proches du centre actif), le co-catalyseur approprié et les conditions opératoires associées, de nombreux challenges en catalyse des oléfines ont pu être réalisés.



Au cours des investigations sur cette famille, il est apparu que l'ajout d'un troisième coordinaat à ce ligand permettait de former des complexes mono-phénoxy-imine tridentés.^[128] A la fin des années 2000, dans le but d'améliorer les systèmes existants, l'équipe de Fujita de l'entreprise Mitsui Chemicals introduit un troisième donneur éther au ligand phénoxy-imine modifiant radicalement le comportement catalytique vis-à-vis de l'éthylène (**LII**) (Figure 9).^[29,129,130] Ce système $[(FI)TiCl_3]$ activé par du MAO ou du méthylaluminoxane modifié (MMAO) est très actif et hautement sélectif (92%) en hexène-1 (Tableau 10). Ce complexe a fait l'objet d'une attention plus particulière compte tenu de son fort potentiel pour la production très sélective d'hexène-1. L'analyse de la structure aux rayons X a montré une coordination particulière du ligand sur le titane. En effet, le titane adopte une géométrie octaédrique déformée avec le ligand en mode de coordination facial c'est-à-dire que les trois chlores se situent à 90° les uns des autres.



Figure 9 : Système de trimérisation phénoxy-imine avec sa structure aux rayons X.

Tableau 10 : Performances catalytiques du complexe **LII** activé par le MAO.

Catalyseur	Pression (bar)	C ₆ (g) (%pds)	C ₁₀ (g) (%pds)	PE (g) (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
LII	8	3,7 (91)	0.3 (6)	0,1 (2)	169
LII^a	50	157,7 (92)	12,5 (7)	0,7 (0,4)	7140

Conditions : cyclohexane (30mL), 30°C, 0,5 μmol Ti, Al /Ti = 10000, 60 minutes. ^a cyclohexane 150mL.

Ces mêmes auteurs ont également fait une étude sur la pression d'éthylène dans le réacteur (Figure 10). L'augmentation de la pression ne modifie que très légèrement la sélectivité du système en revanche, une forte hausse de l'activité est observée. Cette étude révèle une réaction d'ordre 2 par rapport à l'éthylène pour la formation d'hexène-1. Ce résultat est en accord avec un mécanisme métallacyclique où l'étape cinétiquement limitante est la formation du métallacyclopentane.

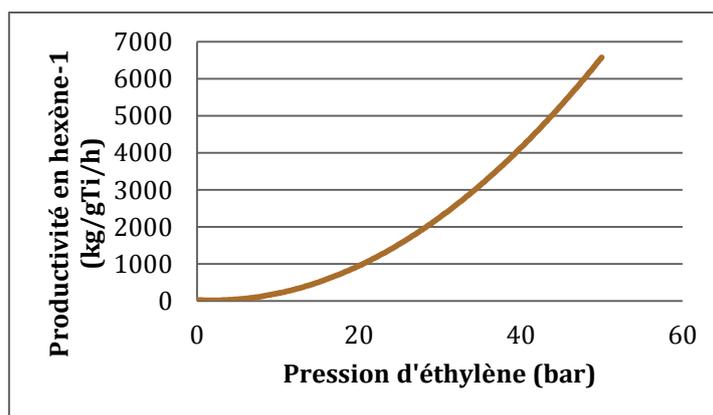


Figure 10 : Evaluation de la productivité en hexène-1 en fonction de la pression d'éthylène.

De plus, l'analyse des sous-produits de la réaction a montré qu'excepté la formation minime de polyéthylène les autres composés formés sont des produits branchés de la coupe C₁₀. Des analyses par GC-MS et RMN ont montré que le sous-produit majoritaire (environ 90%) était le 2-butylhexène-1. Comme le système [(Cp-Arène)TiCl₃] de trimérisation, la formation des sous-produits peut s'expliquer par un mécanisme métallacyclique. En revanche, comme c'est une réaction d'ordre 2 par rapport à l'éthylène le métallacyclopentane est formé avec deux molécules d'éthylène, puis l'insertion d'hexène-1 forme le 3-butylmétallacycloheptane. Ce métallacycloheptane est identique par rapport au système [(Cp-Arène)TiCl₃]. La différence du sous-produit majoritaire se fait sur l'étape de transfert d'hydrogène, la décomposition de ce cycle menant dans ce cas à la formation de 2-butylhexène-1 (Schéma 6).

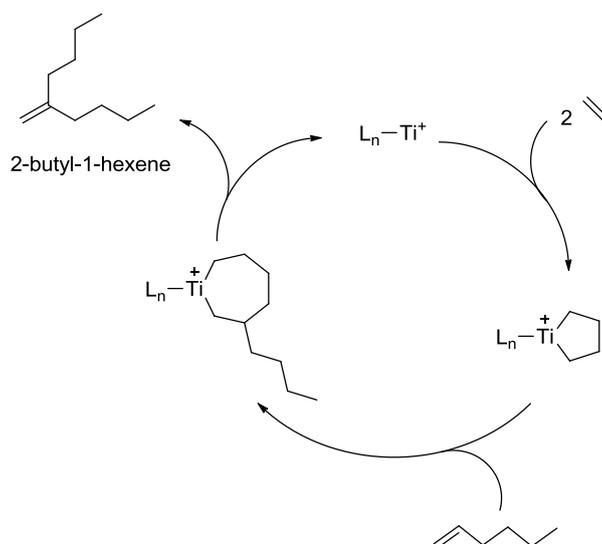


Schéma 6 : Mécanisme de formation du 2-butylhexène-1. (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

A partir de ces deux observations, le mécanisme métallacyclique a été proposé dans lequel l'espèce active est également un Ti(II) cationique. Après formation du métallacyclopentane par addition oxydante, l'insertion d'une troisième molécule d'éthylène

permet de former le métallacycloheptane. Le mécanisme de libération de l'hexène-1 n'a pas été déterminé, pouvant s'agir soit d'un transfert 3,7 d'hydrogène soit d'une β -H élimination suivie d'une élimination réductrice.

Dans le même esprit Bercaw a rapporté la synthèse du complexe sous la forme d'un titane triméthylé ayant pour stratégie la suppression du large excès de MAO (Schéma 7).^[131] Il a été décrit la synthèse et les propriétés structurales du complexe $[(FI)TiMe_3]$ (**LIII**) et du complexe cationique $[(FI)TiMe_2]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$ (**LIV**). L'étude structurale sur ces complexes a mis en avant le caractère hémilabile du complexe. En effet, la structure aux rayons X du complexe **LIII** a montré que le troisième donneur méthoxy n'était pas coordonné au titane, la substitution des chlores par des groupements méthyles permettant de mieux stabiliser la structure. En revanche, l'abstraction d'un méthyle par le $[B(C_6F_5)_3]$ appauvrit le centre métallique et la coordination du méthoxy permet de stabiliser la structure.

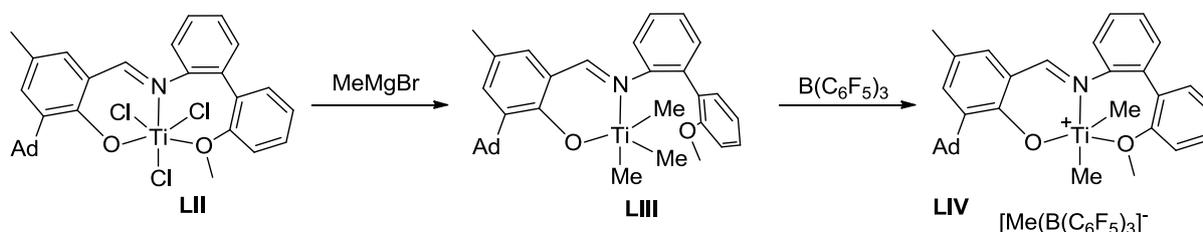


Schéma 7 : Synthèse des complexes $[(FI)TiMe_3]$ et $[(FI)TiMe_2]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$.

Le complexe **LIV** Ti(IV) cationique a montré son potentiel comme pré-catalyseur en trimérisation de l'éthylène avec la production majoritaire d'hexène-1 avec une activité faible de l'ordre de $1 \text{ kg/g}_{Ti}/\text{h}$ mais en travaillant à seulement une atmosphère d'éthylène. De plus, une étude a été faite en utilisant un mélange C_2H_4/C_2D_4 avec un rapport 50/50 comme réactif. Après détermination par GC-MS, il a été montré que le mécanisme de type Cossee Arlman n'était pas possible dans ces conditions car il n'a pas été observé de « $^1H/^2D$ scrambling ». Cette observation est en accord avec les résultats mécanistiques de Fujita.

Une étude par les mêmes auteurs a voulu s'intéresser à la formation de l'espèce active Ti(II) cationique en mettant en contact le complexe cationique **LIV** et du C_2D_4 pur (Schéma 8). Le mécanisme est proposé par Bercaw à partir de l'observation d'un dégagement de CH_3D au cours de la réaction. Ce mécanisme procède par une étape initiale d'insertion de C_2D_4 dans une liaison Ti-Me, suivie par une étape de β -D élimination et une élimination réductrice de CH_3D formant l'espèce active Ti(II) cationique.

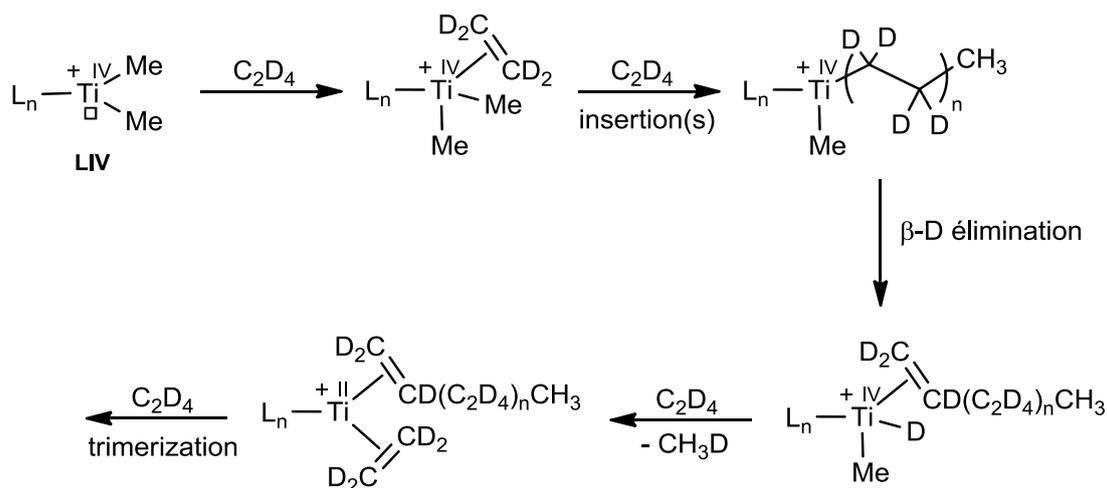
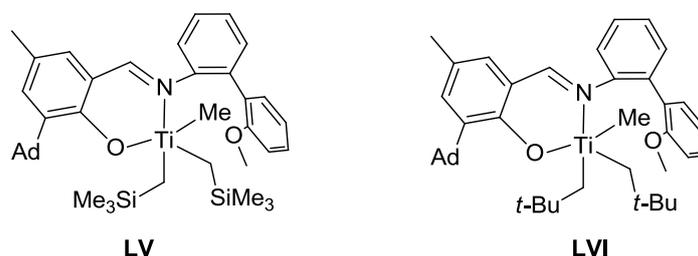


Schéma 8 : Mécanisme de formation de l'espèce active.

Ce mécanisme met en avant l'importance de l'éthylène lors de la phase d'activation ce qui a été confirmé par une étude plus récente des mêmes auteurs.^[132] Ces travaux ont été menés sur deux nouveaux complexes trialkylés (**LV** et **LVI**). Ces nouveaux complexes présentent l'avantage d'être plus facile à synthétiser tout en gardant les mêmes caractéristiques structurales. Une fois activé par du $[B(C_6F_5)_3]$, au contact de l'éthylène ces deux complexes forment majoritairement de l'hexène-1 suggérant une espèce active identique au complexe **LIV**.



Après activation, l'absence d'éthylène est préjudiciable pour ces deux complexes et des réarrangements peuvent se produire. Dans le cas du complexe **LV** une nouvelle espèce est formée résultant de la migration d'un groupement $[CH_2SiMe_3]$ sur le carbone de l'imine par une attaque nucléophile (Schéma 9). Cette nouvelle espèce n'est pas active pour la trimérisation de l'éthylène. Pour le complexe **LVI**, une décomposition s'opère également sans être toutefois identique. Une α -abstraction s'opère avec le départ d'une molécule de CMe_4 et la formation d'une espèce néopentylidène. Il a été montré que ce nouveau complexe ne permettait pas la formation d'hexène-1 à partir d'éthylène.

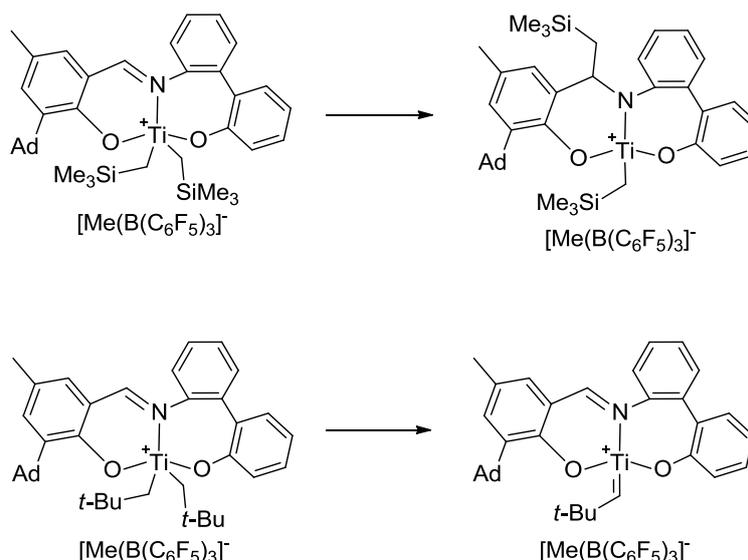


Schéma 9 : Décomposition des complexes **LV** et **LVI** en absence d'éthylène.

Différentes études ont été menées sur le degré d'oxydation du système et notamment le rôle joué par des espèces Ti(III) formées *in situ*. Une étude RPE de Bercaw permet de montrer qu'au cours de la réaction de trimérisation la quantité de Ti(III) augmente. Cette espèce Ti(III) n'est pas responsable de la formation d'hexène-1 et est plutôt un produit de dégradation.^[131] L'équipe de Redshaw a également analysé par RPE les espèces produites après activation du complexe **LII** par du MAO ou du MMAO.^[133] Dans cette étude, il a été mis en relation la proportion de Ti(III) dans le milieu avec les performances catalytiques du système associé. En effet, l'analyse RPE a montré qu'après activation du complexe **LII** par le MAO, la quantité de Ti(III) formé ne dépassait pas les 10% (Schéma 10). En revanche, activé par le MMAO, le système contient plus de 50% de Ti(III). Ce changement de comportement est expliqué par la présence de TIBA dans le MMAO formant un complexe bimétallique avec le titane (Schéma 10).

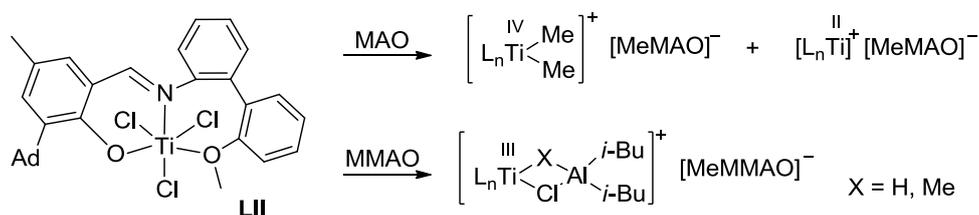


Schéma 10 : Espèces actives présentes en fonction du co-catalyseur utilisé.

Des tests catalytiques ont été effectués avec ces deux co-catalyseurs. A 50°C et 10 bars, après activation au MAO, la sélectivité en hexène-1 est de 82%, avec la formation de 13% de polyéthylène. En revanche, une fois activé par du MMAO, le système présente une sélectivité plus basse en hexène-1 (66%) et une augmentation significative de la production de polyéthylène (32%). Ces résultats confirment que les espèces Ti(III) formées ne participent pas à la formation d'hexène-1 mais semble impliquer dans la formation de polyéthylène.

Différentes études ont modifié la structure du ligand phénoxy-imine tridente. Un grand nombre de paramètres ont été modifiés dans le brevet décrit par la société Mitsui Chemicals.^[29] Premièrement, une variation a été apportée aux substituants portés par le phénol du ligand. Il a été rapporté que l'utilisation d'un groupement adamantyle (**LII**), cumyle (**LVII**) ou encore *tert*-butyle (**LVIII**) en *ortho* du phénol ne modifiait que très légèrement la sélectivité du système tout en gardant une forte activité. En revanche, lorsque qu'un groupement donneur tel que le méthoxy est ajouté sur le phénol (**LIX**), la sélectivité chute (80%) avec une forte augmentation de la production de polymère (11%).

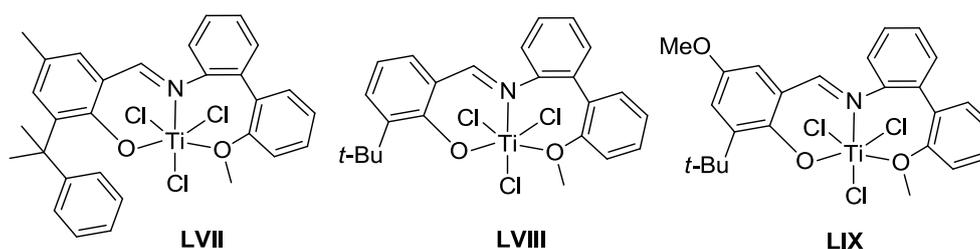
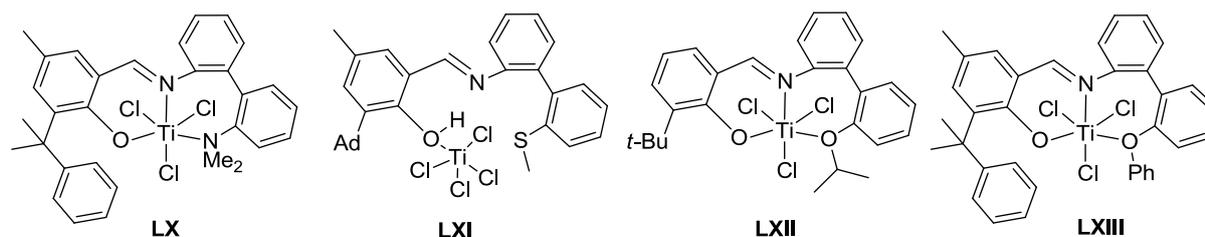


Tableau 11 : Performances catalytiques des complexes **LVII-LIX** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
LVII	86	12	2	127
LVIII	89	9	2	86
LIX	80	9	11	25

Conditions : toluène (30mL), 8 bars, 25-28°C, 1 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes.

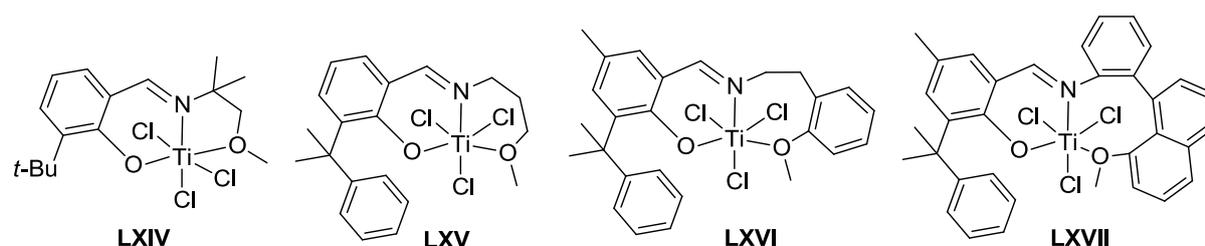
On retrouve dans le brevet de Mitsui ainsi que dans une publication de McGuinness, certaines modifications au niveau du troisième donneur.^[29,134] L'utilisation d'un donneur plus doux comme une amine (**LX**) ou un thioéther (**LXI**) fait complètement chuter l'activité et la sélectivité avec la formation majoritaire de polyéthylène. McGuinness rapporte que le complexe **LXI** adopte une coordination particulière du ligand sur le titane. Le titane présente quatre chlores dans sa sphère de coordination et le phénol est non déprotoné. Dans un deuxième temps, le troisième donneur est toujours une fonction éther dont le substituant a été modifié. Le complexe **LXII** présentant un groupement *iso*-propyle indique une sélectivité en hexène-1 élevée (92%), en revanche, son activité est fortement diminuée ceci peut s'expliquer par une difficulté de l'éthylène à atteindre le site actif. Le complexe **LXIII** comportant un troisième donneur phénoxy présente une activité très faible avec une chute de la sélectivité accompagné d'une augmentation de la quantité de polymère. Ceci peut s'expliquer par un groupement éther moins donneur de par la délocalisation de ses électrons sur le cycle aromatique.

**Tableau 12** : Performances catalytiques des complexes **LX-LXIII** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/(g _{Ti} .h))
LX	2	0	98	nc ^b
LXI^a	11	1	87	1
LXII	92	<1	8	13
LXIII	77	<1	23	2

Conditions : toluène (30mL), 8 bars, 25-28°C, 1 µmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a toluène (50mL), 5 bars, 30°C, 20 µmol Ti, Al /Ti = 300, 30 minutes. ^b donnée non connue.

Par la suite, la taille du groupement espaceur entre l'imine et l'éther a été étudiée.^[29,134] Il a été remarqué que si le second cycle de coordination n'est pas de 7 atomes comme pour les exemples **LXIV**, **LXV** et **LXVI**, la sélectivité de ces complexes est complètement modifiée avec la formation majoritaire de polyéthylène. il n'est également pas favorable de perdre la conjugaison du ligand. En effet, le complexe **LXVII** présente lui aussi une faible sélectivité en hexène-1 (34%) probablement due à une flexibilité plus importante du bras espaceur, le complexe de référence **LII** présentant pour sa part une géométrie beaucoup plus contrainte.

**Tableau 13** : Performances catalytiques des complexes **LXIV-LXVII** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/(g _{Ti} .h))
LXIV^a	1	-	92	<1
LXV	35	<1	65	2
LXVI	34	<1	66	6
LXVII	58	<1	42	2

Conditions : toluène (30mL), 8 bars, 25-28°C, 1 µmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a toluène (50mL), 5 bars, 30°C, 20 µmol Ti, Al /Ti = 300, 30 minutes.

D'autres études ont également porté sur la modification de la partie phénoxy-imine du ligand. La société japonaise Mitsui a déposé 2 brevets avec des complexes pyrrolure-imine

(**LXVIII**)^[135] ou catécholate (**LXIX**)^[136] du titane activés par du MAO. Ces systèmes ne montrent qu'une sélectivité très modeste vis à vis de l'hexène-1 (au maximum 40% d'hexène-1). A noter que le complexe **LXIX** est obtenu en mélange avec la forme bis-phénoxy qui est largement majoritaire (93%). McGuinness a rapporté la synthèse d'un complexe comprenant un ligand phénoxy-amine **LXX**. Ce ligand ne se coordonne pas de façon tridente sur le titane. Une structure aux rayons X de ce complexe montre que l'amine est protonée et que le titane possède quatre chlores dans sa sphère de coordination. Une fois activé par le MAO, ce complexe est très peu actif et ne produit quasiment que du polyéthylène.

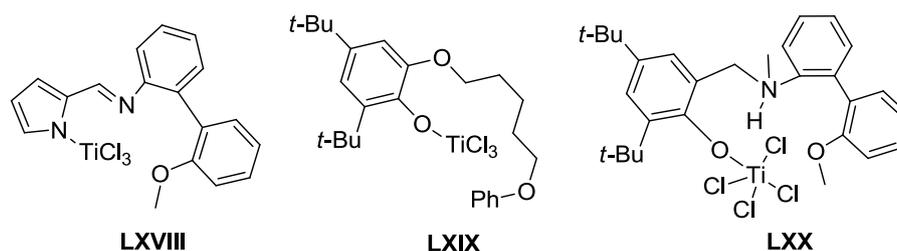


Tableau 14 : Performances catalytiques des complexes **LXVIII-LXX** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
LXVIII	40	-	60	4
LXIX	8	-	92	6
LXX^a	2	1	96	1

Conditions : toluène (30mL), 8 bars, 25-28°C, 1 μmol Ti, Al /Ti = 1000, 30 minutes. ^a toluène (50mL), 5 bars, 30°C, 20 μmol Ti, Al /Ti = 300, 30 minutes.

L'équipe de McGuinness a également rapporté la synthèse d'une série de catalyseurs au titane qui tend à combiner le ligand développé par Fujita et le ligand développé par Hessen (**LXXI-LXXV**).^[137] Dans cette publication, il remplace le troisième donneur par un groupement aromatique possédant un caractère hémilabile. Aucun des complexes synthétisés n'a été obtenu sous la forme tridente. Trois complexes ont été obtenus avec un deuxième ligand, le THF qui stabilise la structure alors que les deux autres ont été obtenus sous la forme bis-phénoxy. Une fois activés par le MAO, tous ces complexes conduisent très majoritairement à la formation de polyéthylène. Toutefois, on peut noter que le complexe **LXXI** possède une part importante d'hexène-1 (65%) dans sa phase liquide. Le pendant aromatique permettrait de stabiliser les étapes clés du mécanisme métallacyclique comme pour le système de Hessen.

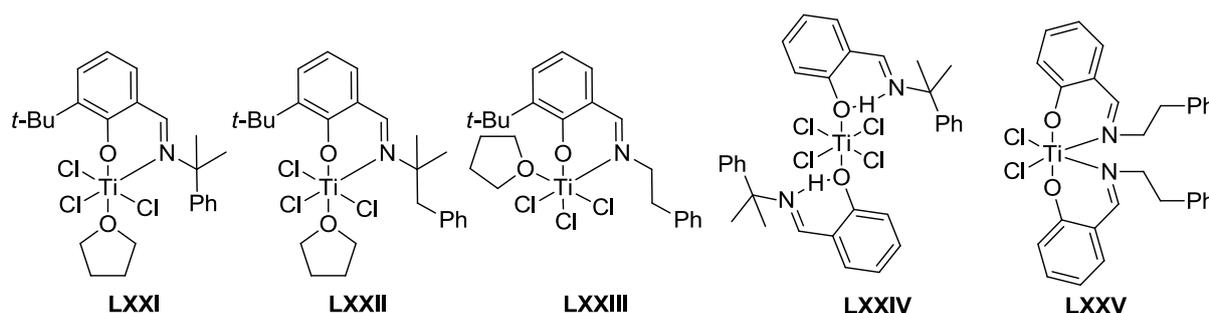


Tableau 15 : Performances catalytiques des complexes **LXXI-LXXV** activés par le MAO.

Catalyseur	C ₆ (%pds)	C ₁₀ (%pds)	PE (%pds)	Activité (kg/g _{Ti} /h)
LXXI	<1	<1	99,6	12
LXXII	<1	<1	99,6	3
LXXIII	<1	<1	95,9	4
LXXIV	-	-	99,9	3
LXXV	-	-	99,9	3

Conditions : toluène (50mL), 10 bars, 25-28°C, 20 μmol Ti, Al /Ti = 300, 30 minutes.

Au cours de ces travaux, Redshaw a tenté différents co-catalyseurs pour activer le complexe **LII**.^[133] Il a remarqué que seul les co-catalyseurs de type méthylaluminoxane était en mesure d'activer les complexes pour obtenir des systèmes de trimérisation. L'utilisation d'alkylaluminiums mène à des systèmes très peu actifs ne donnant que des traces de polyéthylène.

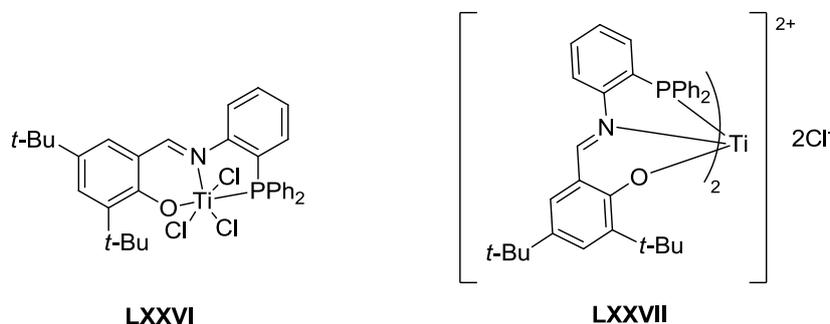
IV- Les systèmes d'oligo/polymérisation d' α -oléfines du titane comprenant des ligands tridentes.

Les ligands multidentates qui incorporent des fonctionnalités capable de se coordonner au métal, font l'objet de nombreuses études. Ces ligands peuvent altérer les effets stériques et électroniques des complexes et le choix des fonctions permet de contrôler précisément le comportement de ces catalyseurs en polymérisation ou pour d'autres applications. Nous avons décrit ici les principaux résultats, issus de la littérature, des systèmes comprenant des ligands tridentes utilisés en oligomérisation ou en polymérisation d' α -oléfines. Le travail de cette thèse étant focalisé sur le titane nous n'avons décrit que des systèmes utilisant ce métal, pour plus d'informations sur les autres métaux du groupe IV on pourra se reporter à la revue de 2012 publiée par Redshaw et Tang.^[138]

IV-1 Les complexes comprenant un ligand phénoxy-imine

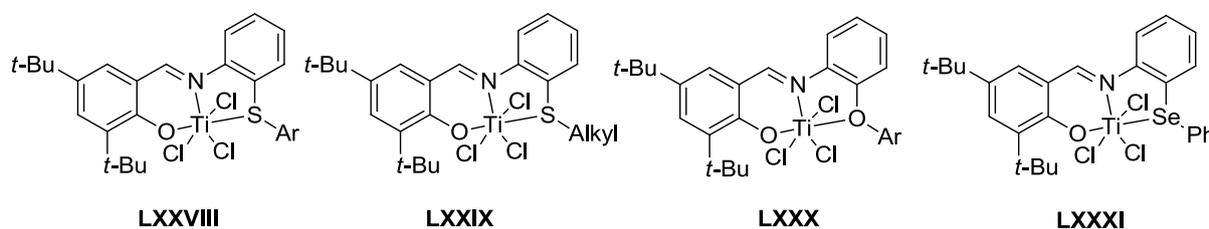
Comme il a été déjà dit plus tôt, les ligands phénoxy-imine présentent de nombreux avantages pour l'optimisation de nouveaux systèmes catalytiques. Il est notamment assez facile d'introduire une troisième fonctionnalité à la suite de l'imine et de diversifier les donneurs (N, P, O, S).

L'équipe de Tang a décrit un ligand phénoxy-imine portant un troisième donneur phosphine.^[139] La complexation du ligand avec un équivalent de $[\text{TiCl}_4]$ a amené à la formation du complexe **LXXVI** tridentate mono-chélaté. En revanche, il a été rapporté que si la synthèse est effectuée avec seulement 0,5 équivalent de $[\text{TiCl}_4]$ la structure du complexe est différente (**LXXVII**). Deux ligands se coordonnent au métal, tout en maintenant la coordination de la phosphine. En présence de MMAO et d'éthylène, le complexe bis-phénoxy **LXXVII** ne présente qu'une très faible activité. En revanche, dans les mêmes conditions, le complexe mono-chélaté **LXXVI** affiche une bonne activité (29 kg/g_{Ti}/h) en polymérisation de l'éthylène. Les analyses du polymère n'ont montré aucun branchement sur la chaîne polymérique. La co-polymérisation éthylène/hexène-1 avec le catalyseur **LXXVI** a montré une bonne incorporation de l'hexène-1.



Cette même équipe a également développé des ligands phénoxy-imine portant des groupements soufrés comme troisième donneur.^[140,141] Une structure aux rayons X du complexe **LXXVIII** obtenu avec le $[\text{TiCl}_4]$, indique que le titane adopte une géométrie octaédrique avec un ligand en mode de coordination méridionale. Après activation au MMAO, ces complexes présentent une haute activité en polymérisation de l'éthylène (82 kg/g_{Ti}/h). Différents substituants peuvent être introduits sur le groupement aromatique du thioéther. Par exemple, l'augmentation de l'encombrement stérique en position *ortho* diminue l'activité du système mais augmente le poids moléculaire du polymère car la cinétique de transfert de chaîne est réduite. Par extension, il a également été rapporté des complexes comportant un troisième donneur alkyl-thioéther (**LXXIX**).^[142] Ce changement ne modifie pas la structure générale du complexe

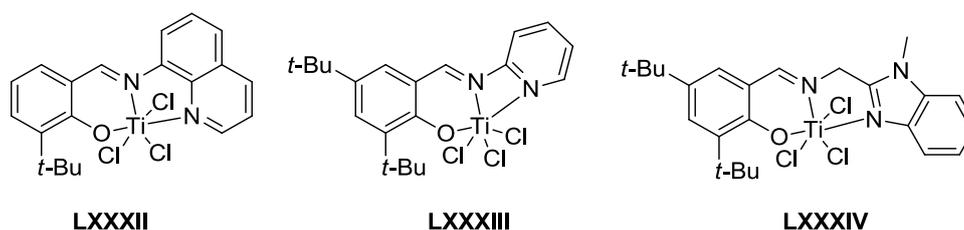
qui reste similaire au complexe **LXXVIII**. Ces catalyseurs restent très actifs en polymérisation de l'éthylène. On peut toutefois noter que ces systèmes alkyl-thioéther (**LXXIX**) présentent une activité beaucoup plus intéressante que les complexes **LXXVIII** en co-polymérisation éthylène/norbornène une fois activé par le MMAO.



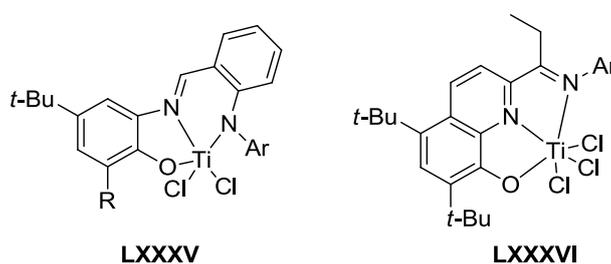
Dans le même esprit d'autres donneurs du groupe XVI (O, Se) ont remplacé le soufre sur les ligands phénoxy-imine.^[143] La structure du complexe **LXXX** indique une géométrie similaire aux analogues soufrés décrits au-dessus. En revanche, il a été remarqué que la longueur des liaisons Ti-Cl étaient plus longue dans le cas d'un troisième donneur oxygéné. Cette observation est en accord avec le fait que l'oxygène possède un pouvoir donneur plus fort que le soufre. Cette différence modifie le comportement de ces catalyseurs en polymérisation de l'éthylène. En effet une fois activé par le MMAO, le complexe **LXXX** possède une activité plus faible que ces analogues soufrés (**LXXVIII**). Le complexe comprenant un troisième donneur au sélénium (**LXXXI**) est quant à lui dans le même ordre de grandeur au niveau de l'activité que le dérivé soufré. Comme pour les complexes thioéthers **LXXVIII**, l'encombrement sur le groupement aromatique des complexes **LXXX** diminue l'activité tout en augmentant le poids moléculaire du polymère formé.

Des ligands phénoxy-imine comprenant un troisième donneur azoté ont également été décrits. L'équipe de Paolucci a publié la synthèse d'un ligand phénoxy-imine portant une fonction quinoline sur le [TiCl₄] (**LXXXII**).^[144] La structure aux rayons X a révélé que le ligand avait un mode de coordination tridente méridionale sur le titane. L'activation au MAO de ce complexe mène à un système très faiblement actif (3 kg/g_{Ti}/h) en polymérisation de l'éthylène. De plus, le polyéthylène possède une distribution de poids moléculaire assez large (PDI = 24) suggérant plusieurs sites actifs. Une étude RMN ¹H de ce complexe en présence de MAO sec (dMAO) a été effectuée. Le MAO est vendu en solution et le dMAO est obtenu en évaporant le solvant pour obtenir une poudre blanche. Cette étude a confirmé cette affirmation car plusieurs espèces sont observés en solution. Une autre étude avec une série de complexes comprenant un troisième donneur pyridine (**LXXXIII**) a été rapportée.^[145] L'utilisation de la pyridine donne un second cycle de coordination plus court que la quinoline (**LXXXII**). Les complexes ont été

préparés avec le $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ et l'analyse aux rayons X a confirmé la configuration méridionale du ligand tridente sur le titane. Activé par du MAO, ce système peut atteindre une activité modérée de 11 kg/g_{Ti}/h en polymérisation de l'éthylène. Ces systèmes présentent une stabilité en température intéressante. En 2009, l'équipe de Gibson a publié un ligand phénoxy-imine comprenant un groupement benzimidazole.^[146] Le ligand réagit avec le $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ pour donner le complexe **LXXXIV**. Le ligand se coordonne de façon tridente sur le titane avec un mode de coordination méridionale. L'activation par le MAO du complexe ne permet de produire du polyéthylène, le système restant inactif. L'utilisation d'un mélange TIBA avec du dMAO permet d'obtenir la production de polyéthylène avec une activité assez modérée (5 kg/g_{Ti}/h).



L'équipe de Mu a rapporté la synthèse d'un complexe phénoxy-imine dianionique (**LXXXV**).^[147] Contrairement aux exemples précédents, la fonction imine est inversée avec l'azote directement lié au phénol. La synthèse de ce complexe est effectuée en faisant réagir le $[\text{TiCl}_4]$ et le ligand dans le toluène. En fin de réaction, le toluène est évaporé à 140°C sous vide pour obtenir un complexe dianionique. La structure de ce complexe présente une géométrie située entre bipyramide trigonale et pyramide à base carrée autour du titane. Ce système a une activité modérée en polymérisation de l'éthylène quelque soit le co-catalyseur employé. En revanche, le système se désactive rapidement avec une baisse notable de l'activité après 15 minutes.

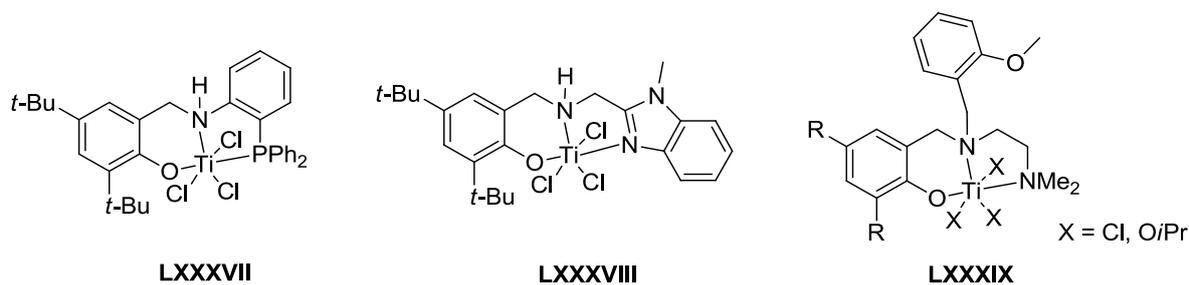


Plus récemment, un système phénoxy-imine quinoline a été rapporté (**LXXXVI**).^[148] Ce système diffère des précédents par l'introduction du troisième donneur entre le phénol et l'imine. L'atome de titane adopte une géométrie octaédrique avec un mode de coordination méridionale du ligand sur le titane. Activé par du MAO, ce système présente une bonne activité en polymérisation de l'éthylène (24 kg/g_{Ti}/h).

IV-2 Les complexes comprenant un ligand phénoxy-amine

Les ligands phénoxy-amine sont généralement obtenus par réduction des ligands phénoxy-imine correspondants. En suivant cette philosophie, Tang *et al.* ont rapporté la synthèse du complexe **LXXXVII**.^[139] Ce complexe a présenté la particularité d'être en mode de coordination facial, c'est-à-dire que tous les atomes de chlores se trouvent à 90° les uns des autres. Ce complexe s'est trouvé être très actif en polymérisation de l'éthylène (226 kg/g_{Ti}/h). En revanche, cette activité a été calculée sur 5 minutes, le système semblant se désactiver très rapidement. Ce système a également montré une capacité à réaliser la co-polymérisation éthylène/hexène-1. L'incorporation d'hexène-1 peut s'expliquer par une liaison très faible du phosphore sur le titane.

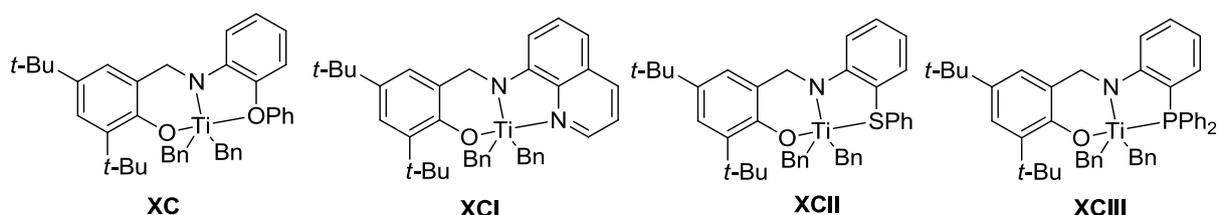
Toujours dans le même esprit, le complexe **LXXXVIII** est obtenu après réduction du ligand avec du *tert*-butyllithium. La structure aux rayons X de ce complexe révèle une coordination méridionale du ligand sur le titane. Quelque soit l'activation par le MAO seul ou un mélange TIBA/dMAO, le système est inactif vis-à-vis de l'éthylène.



Très récemment, l'équipe de Ma a publié une étude sur des systèmes phénoxy-amine portant un troisième amine (**LXXXIX**).^[149] La complexation de ces ligands sur [TiCl₄(THF)₂] ou sur [Ti(OiPr)₄] donne lieu à la formation de complexes tridentes alors que les ligands sont tétradentes. L'analyse des structures a montré que dans tous les cas le titane adopte une géométrie octaédrique avec un mode de coordination facial du ligand. Les complexes activés par de MMAO présentent une activité maximale assez bonne (82 kg/g_{Ti}/h) mais avec une chute de l'activité au bout de 10 minutes. On peut noter que le système a une bonne tenue thermique (jusqu'à 160°C).

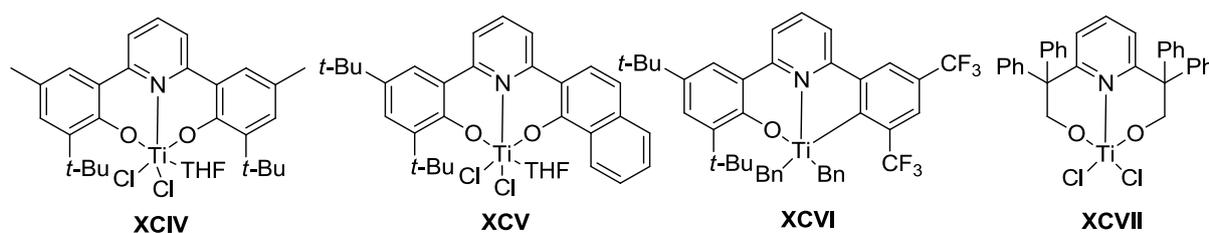
Le groupe de Gibson a développé une série de complexes phénoxy-amine dianioniques (**XC-XCIII**).^[150] Les ligands ont réagi avec le [Ti(CH₂Ph)₄] libérant deux molécules de toluène pour former des complexes dianioniques. Pour atteindre la structure aux rayons X, le dérivé avec

le troisième donneur éther a également été synthétisé avec le $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$. Sa structure a révélé une géométrie bipyramide trigonale autour de l'atome de titane. Les performances catalytiques de ces quatre complexes sont très différentes en fonction du troisième donneur. Pour les complexes **XC** et **XCI**, l'activation au MAO mène à des systèmes de polymérisation de l'éthylène faiblement actifs (environ 2 kg/g_{Ti}/h). En revanche, avec des donneurs plus doux, l'activité augmente de façon spectaculaire pour atteindre avec le complexe **XCIII** 407 kg/g_{Ti}/h.

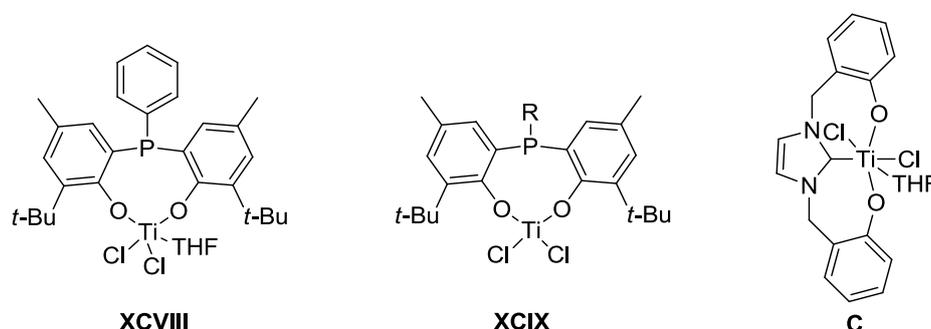


IV-3 Les complexes comprenant un ligand bis-phénoxy ou bis-alcoxy

Les systèmes bis-phénoxy (**XCIV** et **XCIV**) développés par Chan *et al.* peuvent être vus comme étant des ligands phénoxy-pyridine avec un troisième bras phénoxy.^[151] Les ligands réagissent avec le $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ pour former des complexes bis-phénoxy portant une molécule de THF. Une structure aux rayons X du complexe **XCIV** a montré que le titane adoptait une géométrie pseudo-octaédrique avec le ligand en coordination méridionale par rapport au titane. En présence de MAO, le complexe **XCIV** et le complexe non symétrique **XCIV** présentent une activité assez faible vis-à-vis de l'éthylène (< 0,1 kg/g_{Ti}/h). Il apparaît que la présence de THF dans la sphère de coordination inhibe la réaction catalytique. Un dérivé des bis-phénoxy a été synthétisé par la même équipe.^[152] Le ligand phénoxy-arylpypidine est complexé sur le $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ pour former un complexe dianionique (**XCVI**). La structure au rayons X a révélé une géométrie bipyramide trigonale avec une liaison faible C-H...F-C. En présence de MAO, ce système est actif (37 kg/g_{Ti}/h) en polymérisation de l'éthylène et forme un polyéthylène de haute masse moléculaire ($M_w > 3000000$). En 1998, Mack et Eisen ont développé un système bis-alcoxy comprenant également un troisième donneur pyridine (**XCVII**).^[153] Ce complexe obtenu à partir du $[\text{TiCl}_4]$ est actif en polymérisation de l'éthylène en présence de MAO avec une activité de 210 kg/g_{Ti}/h.



Le pont pyridine a été remplacé par l'équipe de Oda par un groupement phosphoré.^[154] Pour la synthèse des complexes deux précurseurs sont utilisés. Dans un premier temps le ligand est additionné au $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ entraînant la formation d'un complexe bis-phénoxy avec la présence d'une molécule de THF sur le titane (**XCVIII**). La structure au rayons X obtenue montre que le métal adopte une géométrie octaédrique et que contrairement au complexe **XCIV** avec la pyridine le ligand présente un mode de coordination facial sur le titane. Pour s'affranchir de la présence du THF, la réaction est également effectuée avec le $[\text{TiCl}_4]$ et des ligands possédant différents groupements sur le phosphore (Ph, *t*-Bu, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NMe}_2$, C_6F_5) (**XCIX**). Le complexe **XCVIII** une fois activé par du MMAO présente une activité modérée vis-à-vis de l'éthylène pour former du polyéthylène (20 $\text{kg/g}_{\text{Ti}}/\text{h}$). Les complexes **XCIX** comprenant un groupement fluorophényle ou diméthyl-aminobenzyle possèdent une bonne activité en polymérisation de l'éthylène (respectivement 756 et 1250 $\text{kg/g}_{\text{Ti}}/\text{h}$).

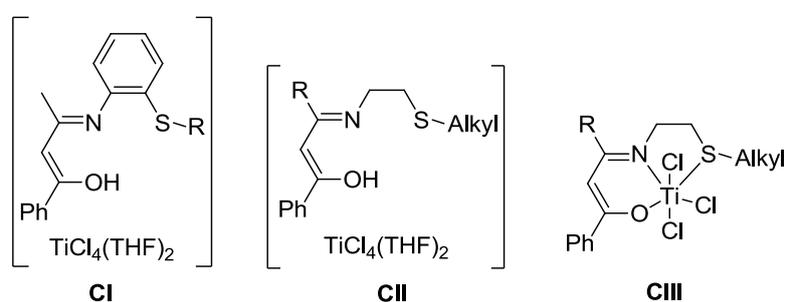


Kawaguchi *et al.* ont introduit un carbène N-hétérocyclique entre deux groupements phénoxy (**C**).^[155] Le ligand est complexé sur le $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ pour donner un complexe dichloré portant une molécule de THF. Une coordination méridionale du ligand tridentate a été confirmée par une analyse aux rayons X. En présence de MMAO, une activité de 55 $\text{kg/g}_{\text{Ti}}/\text{h}$ est obtenue pour la polymérisation de l'éthylène.

IV-4 Les complexes comprenant un ligand β -carbonylenamine

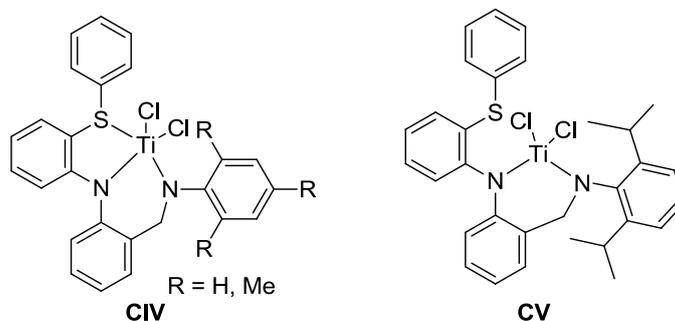
Une série de ligands énamine tridentes a été développée par Tang *et al.* en 2008 (**CI-CIII**).^[156] Dans un premier temps, ces ligands ont été testés *in situ* avec le $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ sans

purification (**CI** et **CII**). Cette stratégie permet de déployer une large bibliothèque de ligands et de faire varier les substituants sur le soufre. Le mélange est introduit dans le réacteur avec du MMAO. L'activité varie en fonction des substituants de 2 à 43 kg/g_{Ti}/h. Comme pour les ligands phénoxy-imine il a été remarqué qu'un fort encombrement sur le troisième donneur diminuait drastiquement l'activité tout en augmentant le poids moléculaire du polyéthylène formé. Le complexe **CIII** a été isolé à partir du précurseur [TiCl₄(THF)₂] pour être comparé à l'approche précédente. L'analyse aux rayons X a confirmé la structure attendue et révélé une configuration méridionale du ligand sur le titane. L'activation du complexe isolé avec le MMAO a présenté un comportement similaire au complexe non isolé. Les caractéristiques des polymères obtenues sont également identiques.



IV-5 Les complexes comprenant un ligand {N,N,S}

En 2011, l'équipe de Jin a rapporté la synthèse de ligands tridentate {N,N,S}.^[157] Ces ligands sont complexés sur le [TiCl₄] pour former des complexes dianioniques dichlorés (**CIV** et **CV**). Par une analyse EXAFS, il a été remarqué qu'en fonction du substituant de l'aniline le complexe possédait 4 ou 5 coordinations sur le titane à l'état solide. La présence de substituants *iso*-propyles très encombrants fait que le soufre ne se coordonne pas au titane (**CV**). En présence de MAO, le complexe **CV** présente une meilleure activité (26 kg/g_{Ti}/h) que les complexes **CIV** avec le soufre coordonné au titane (5-12 kg/g_{Ti}/h).



IV-6 Les complexes comprenant un ligand pinceurs

En 2011, il a été rapporté la synthèse de système au titane comprenant un ligand pinceur {N,C,N}.^[158] Le complexe **CVI** est obtenu par une réaction de transmétallation. Le complexe d'or bimétallique **CVII** réagit avec deux équivalents de $[\text{TiCl}_4]$ pour donner le complexe **CVI**. La structure aux rayons X révèle une géométrie octaédrique de l'atome de titane et une coordination faciale du ligand sur le métal. Une fois activé par du MAO, le système présente une activité relativement faible ($2 \text{ kg/g}_{\text{Ti}}/\text{h}$) vis-à-vis de l'éthylène.

