

# Synthèse de catalyseurs hybrides poreux pour l'oligomérisation de l'éthylène

Rémy Rajapaksha,<sup>1</sup> Alessandra Quadrelli<sup>1</sup>, Jérôme Canivet<sup>1</sup>

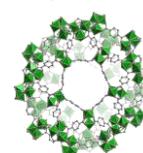
<sup>1</sup>IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex, France

Les  $\alpha$ -oligomères de l'éthylène sont utilisés en copolymérisation avec l'éthylène afin de moduler les propriétés du polyéthylène. Aujourd'hui, avec une disponibilité accrue en gaz de schiste, et donc en éthylène, il est devenu très intéressant de produire sélectivement des  $\alpha$ -oléfinés à partir de ce gaz.[1] Malgré une utilisation répandue en industrie, la catalyse homogène de cette réaction peut présenter certaines limites comme la présence de résidus métalliques ou un manque de stabilité des catalyseurs. Ainsi, la catalyse hétérogène présente cette facilité de séparation du catalyseur et du milieu réactionnel et permet de contrôler la forme des catalyseurs. Cependant, le développement de catalyseurs hétérogènes d'oligomérisation de l'éthylène n'est pertinent que s'ils permettent d'atteindre des activités ( $>10\,000\text{ mmol}_{\text{oligomères}}\cdot\text{mmol}_{\text{métal}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et sélectivités ( $>90\%$  en butène) similaires, si ce n'est meilleures, qu'en catalyse homogène.

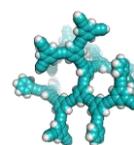
Les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) et les Polymères Organiques Poreux (POPs) sont des matériaux intéressants aussi bien pour leurs surfaces disponibles que pour l'obtention de sites actifs bien définis. Ainsi, concevoir de manière innovante des macroligands solides poreux autour des sites actifs afin de moduler leur activité et leur sélectivité permet d'atteindre des objectifs d'activités et de sélectivités inatteignables en catalyse homogène. [2-3]

Des travaux antérieurs au laboratoire ont permis le confinement d'un complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -pyridinimino au sein d'un (Fe)MIL-101 premier greffage post-synthétique pour la dimérisation sélective de l'éthylène.[4] Trois types de POPs (Bpy-MP-1, Bpy-MP-2 et Bpy-MP-3) comportant des sites bipyridines isolés ont été synthétisés. Ils diffèrent par leur voie de synthèse, leur surface spécifique et leur taille de pore mais également par leur activité en oligomérisation de l'éthylène après incorporation de complexes à base de nickel au sein de ces matériaux. Il a été mis en évidence que les sites de nickel au sein du POP Bpy-MP-3, synthétisé par polymérisation radicalaire, contrairement aux deux autres synthétisés par couplage au palladium, présentent des TOFs et des sélectivités en 1-butène aussi compétitifs qu'en catalyse homogène (tableau 1). Ainsi, moduler la structure du Bpy-MP-3 et comprendre la diffusion des réactifs et des produits au sein de ce catalyseur permettraient de tendre vers une utilisation en réacteur continu.

Catalyseur ( $\mu\text{mol}$ de Ni)	TOF ( $\text{mmol}_{\text{oligomères}}\cdot\text{mmol}_{\text{Ni}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Sélectivités (%)		
		C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>
Ni(bpy)Cl <sub>2</sub>	3 891	97	2	<1
Ni@Bpy-MP-1	4 268	74	17	9
Ni@Bpy-MP-2	703	75	14	11
Ni@Bpy-MP-3	21 687	92	7	1



MIL-101



POP

Tableau 1 : Résultats catalytiques obtenus à 25°C et 30 bar d'éthylène en continu

- [1] P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catalysis Letters* **2015**, 145, 173–192.  
[2] F. M. Wisser, M. Duguet, Q. Perrinet, A. C. Ghosh, M. Alves-Favaro, Y. Mohr, C. Lorentz, E. A. Quadrelli, R. Palkovits, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, V. de Waele, J. Canivet, *Angewandte Chemie* **2020**, 132, 5154–5160.  
[3] J. Canivet, E. Bernoud, J. Bonnefoy, A. Legrand, T. K. Todorova, E. A. Quadrelli, C. Mellot-Draznieks, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 8800–8808.  
[4] J. Canivet, S. Aguado, Y. Schuurman, D. Farrusseng, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 4195–4198.