

**ETUDE DE LA REACTIVITE
DES COMPLEXES PHENOXY
TRIDENTES DU Ti(IV)
VIS-A-VIS DE L'ETHYLENE**

I- Introduction

Le chapitre précédent nous a permis d'accéder à un grand nombre de complexes différents (Figure 51). Il s'agit maintenant d'évaluer la réactivité de ces complexes vis-à-vis de l'éthylène afin d'établir si possible une relation structures/réactivité. L'objectif principal recherché était d'identifier les facteurs responsables de la sélectivité en hexène-1.

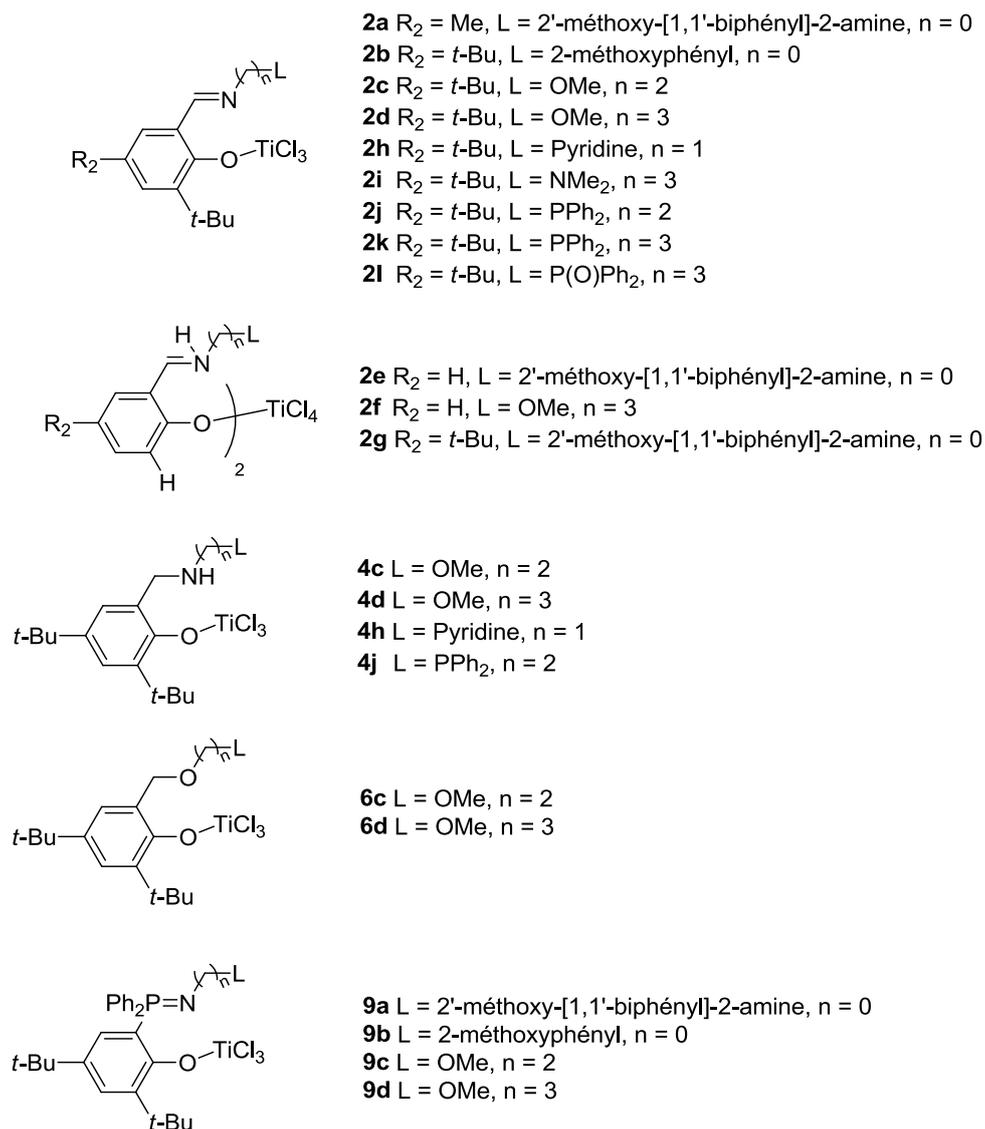


Figure 51 : Récapitulatif des complexes à disposition.

II- Choix des paramètres

II-1 Choix des conditions opératoires

Dans cette étude, un certain nombre de paramètres ont été fixés :

(i) nature du solvant : le solvant choisi est le toluène. Dans la littérature deux solvants ont été utilisés, le cyclohexane et le toluène sans qu'il n'y ait de grosse différence de réactivité.^[1,2] Le toluène a été privilégié pour deux raisons. Premièrement, le co-catalyseur MAO est vendu commercialement en solution dans le toluène et dans l'optique d'avoir un milieu homogène, le toluène est privilégié comme solvant. C'est pourquoi aucun test catalytique n'a été effectué avec un solvant polaire de type chlorobenzène. Deuxièmement la plupart des complexes évalués ne sont pas solubles dans les solvants apolaires. Il était donc préférable de travailler dans le toluène.

(ii) co-catalyseur : de nombreux co-catalyseurs peuvent être utilisés mais pour tous les tests catalytiques nous avons utilisé le MAO, co-catalyseur également utilisé dans les exemples décrits dans la littérature. Néanmoins d'autres co-catalyseurs ont été testés. Aucune activité n'est observée quand du TEA (5 équivalents) est ajouté à nos complexes sous pression d'éthylène, ces résultats étant concordant avec une étude de Redshaw.^[3] Ceci peut s'expliquer par le pouvoir alkylant trop fort de l'alkylaluminium qui entraîne une réduction du métal, la solution devenant noire dès l'ajout du TEA.

II-2 Descriptif expérimental

L'unité utilisée pour les tests d'oligomérisation est une unité multi-réacteurs comprenant six réacteurs de 35 mL (Figure 52). Ces réacteurs sont tous indépendants les uns des autres permettant de faire varier différents paramètres simultanément. Ce sont des réacteurs batch semi-ouverts avec introduction continue d'éthylène au cours de la réaction catalytique.



Figure 52 : Unité multi-réacteurs T239.

Une procédure standard a été établie. Tous les tests catalytiques seront réalisés dans ces conditions. Cette procédure s'inspire des conditions utilisées par Fujita et McGuinness.^[1,2] Pour commencer, le réacteur est purgé à l'azote, puis chargé avec du toluène et du MAO et agité pendant 10 minutes environ pour passiver les parois du réacteur. Le catalyseur en solution dans le toluène est ajouté à 25°C, puis la pression d'éthylène ajustée à sa valeur de consigne. La quantité totale de solvant sera toujours identique et égale à 10 mL. La température de réaction est maintenue à 30°C et la pression à une valeur constante de 10 à 30 bars selon les tests. Généralement la durée de réaction est d'une heure mais dans certains cas (consommation importante d'éthylène) elle peut être réduite, afin d'éviter le remplissage du réacteur. Dans tous les cas la quantité d'éthylène consommé ne pourra pas dépasser 10 grammes. En fin de réaction, les réacteurs sont refroidis à 10°C pour minimiser les pertes d'hexène-1. Le contenu du réacteur est récupéré dans un flacon et pesé. Le MAO est ensuite neutralisé avec du méthanol et la phase organique est séparée par ajout de H₂SO₄ aqueux puis analysée en chromatographie en phase gazeuse (GC). Le solide (polyéthylène) est séché à 110°C pendant une nuit puis pesé.

II-3 Points de vigilance

La consommation d'éthylène est suivie informatiquement tout au long du test catalytique. Comme dit précédemment, elle est calculée sur une heure afin d'être la plus représentative du comportement du catalyseur. Il est à noter que le profil de consommation de l'éthylène peut être différent selon le système catalytique (Figure 53).

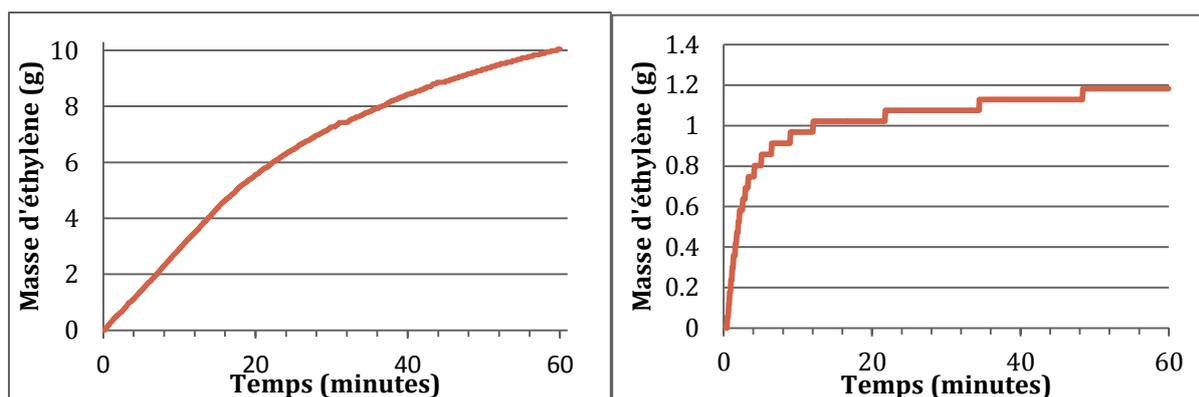


Figure 53 : Profil de consommation d'éthylène d'un système d'oligomérisation (à gauche) et de polymérisation (à droite).

Lorsque le système produit majoritairement du polyéthylène, un précipité se forme. En présence de solvant il gonfle en absorbant le solvant (Figure 54). Après une certaine quantité d'éthylène consommé, il n'y a plus de phase liquide dans le réacteur. Nos réacteurs étant de petites tailles, aucune étude cinétique n'a été envisagée sur les catalyseurs de polymérisation. Le potentiel intrinsèque de ces catalyseurs ne peut pas être exprimé par ces simples tests. Par ailleurs la quantité de polymère ne dépassant pas 1,5 g les bilans massiques sont alors difficiles à réaliser. Des activités ont néanmoins été mentionnées à titre indicatif mais ne sont pas discutées car peu significative de l'activité intrinsèque des catalyseurs. Rappelons que l'objectif de cette étude est de définir la réactivité globale des catalyseurs et leur capacité à former de l'hexène-1.

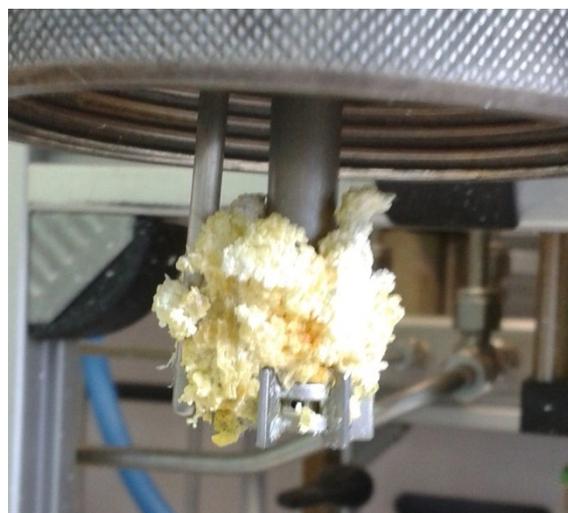
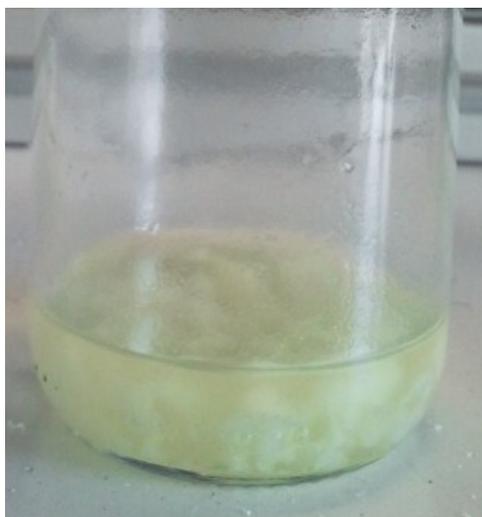


Figure 54 : Produits formés par un système d'oligomérisation (à gauche) et de polymérisation (à droite).

Le MAO est un mélange mal défini dont la stabilité dans les solvants n'est pas idéale. Sa qualité change en fonction du vieillissement de la bouteille ou encore d'un changement de lot. Cette variation modifie les performances catalytiques du complexe **2a** utilisé comme référence. S'il n'y a pas de changement au niveau de la sélectivité, un changement au niveau de l'activité est

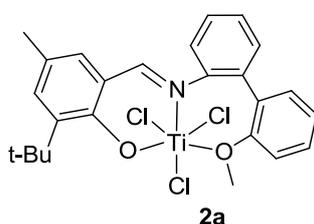
observé avec une activité pouvant aller du simple au triple (comprise entre 56 et 185 kg/g_{Ti}/h). C'est pourquoi dans chaque tableau de résultats catalytiques, les résultats du complexe de référence **2a** correspondant à cette série ont été inclus. Par ailleurs tous les tests présentés sont le résultat d'une moyenne à minima de deux tests catalytiques identiques.

III- Réactivité des complexes [(ArO-Imine-L)TiCl₃] vis-à-vis de l'éthylène

III-1 Etude de la réactivité des complexes en fonction du bras espaceur

III-1-1 Mise au point des conditions standards avec le complexe 2a

Le complexe **2a** est un analogue au système de Fujita décrit dans la littérature.^[1] Il a été pris comme référence par la suite et tous les autres complexes ont été comparés à celui-ci.



Les différents paramètres étudiés sont la pression, la température, la quantité de catalyseur introduit et le ratio MAO/Ti. Ces résultats catalytiques sont compilés dans le tableau ci-dessous (Tableau 16).

Tableau 16 : Performances catalytiques du complexe **2a**.

Entrée	Ti (μmol)	Ratio MAO/Ti	Pression (bar)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^b		
						C ₆ (C ₆ ⁼)	C ₁₀	PE
1	0,5	500	10	30	100	87 (99 ⁺)	10	2
2	1	500	10	30	136	84 (99 ⁺)	12	3
3	2	500	10	30	105	84 (99 ⁺)	14	2
4	2	500	10	80	17	12 (97)	<1	85
5 ^a	2	500	30	30	294	86 (99 ⁺)	12	2
6	1	250	10	30	97	74 (99 ⁺)	9	17
7	1	1000	10	30	149	85 (99 ⁺)	13	2

Conditions : toluène (10mL), temps de réaction : 60 minutes. ^a temps de réaction : 30 minutes. ^b C₄, C₈ et C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Ces résultats reproduisent assez fidèlement les données de la littérature (entrée 1).^[1,2] Le complexe **2a** présente une activité élevée (100 kg/g_{Ti}/h) et une très bonne sélectivité en hexène-1 (87% de C₆ dont 99,9+% d'hexène-1) (Figure 55).

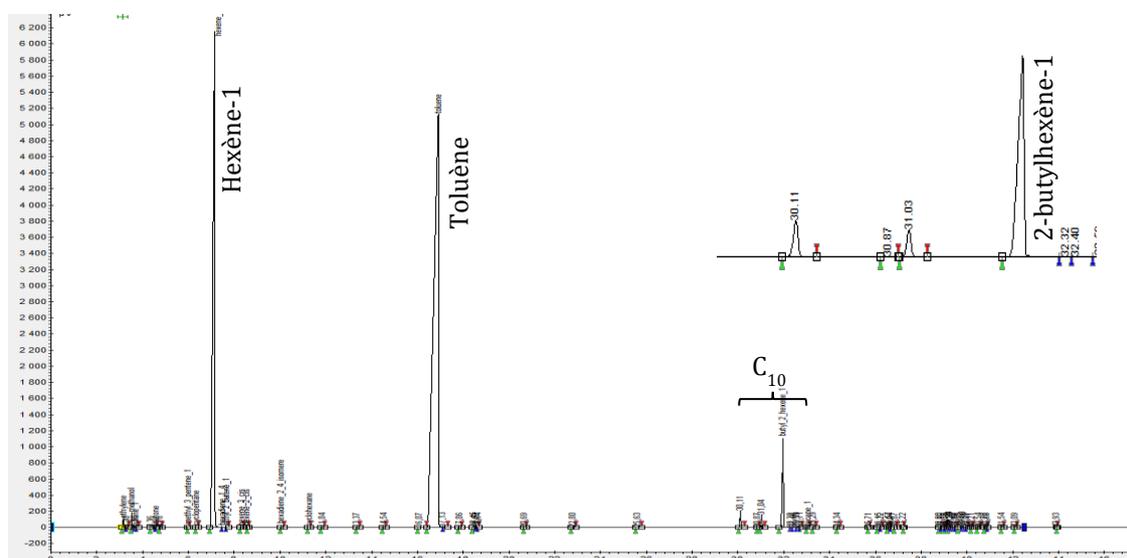


Figure 55 : Chromatogramme de la phase liquide du complexe **2a**.

Les sous-produits majoritaires sont des oléfines C₁₀. Dans ces C₁₀ le 2-butylhexène-1 est présent à plus de 85%. Ces produits sont formés par co-trimérisation de deux molécules d'éthylène et d'une molécule d'hexène-1 via un mécanisme métallacyclique. La quantité de polyéthylène formé est assez faible (environ 2%). On retrouve également des traces de butènes et d'octènes (< 0,1%) ainsi qu'une faible quantité de C₁₄ (< 0,5%).

La quantité de catalyseur introduit dans le réacteur (entrées 1-3) ne semble pas être un paramètre critique, la sélectivité n'étant quasiment pas affectée et la masse de polymère formé très faible. L'activité est également du même ordre de grandeur signifiant que nous ne nous trouvons pas en limitation diffusionnelle.

Le système catalytique **2a** a également été testé à plus haute température (entrée 4). A 80°C l'activité et la sélectivité chutent avec la formation majoritaire (85%) de polymère. On peut supposer qu'à cette température le système n'est sans doute pas assez stable après activation au MAO. Des études RMN ¹H menées sur le précurseur catalytique ont toutefois démontré une bonne stabilité du précurseur à haute température (Figure 56).

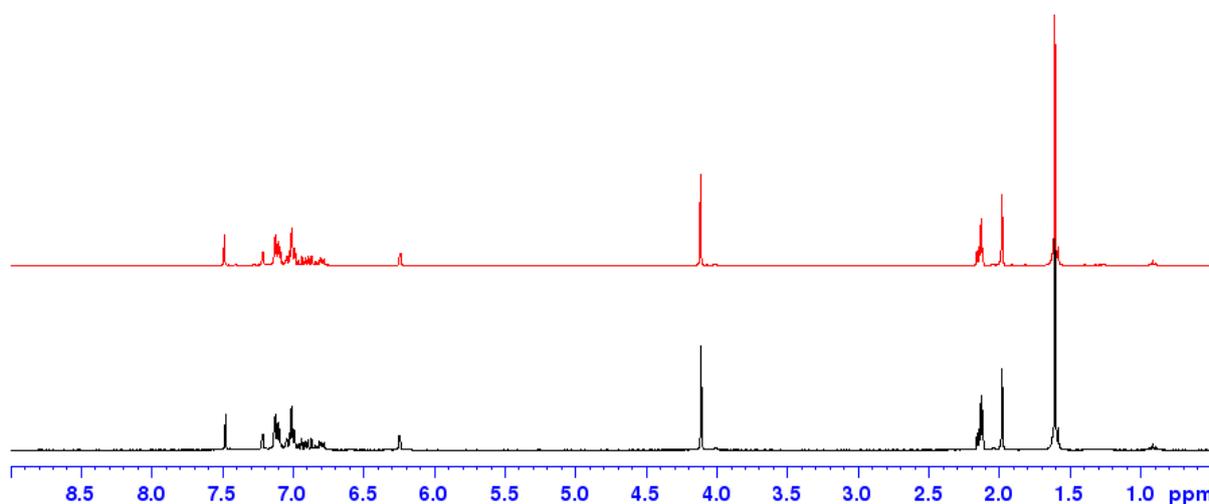
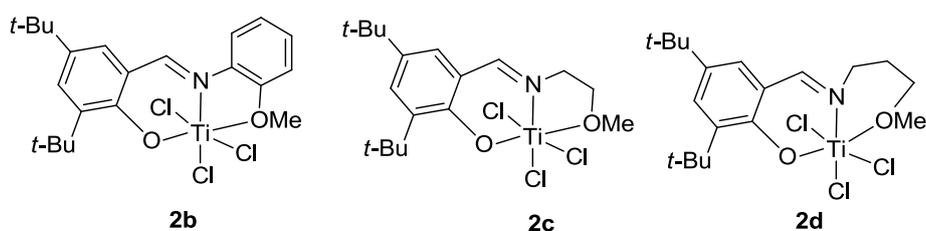


Figure 56 : RMN ^1H dans le toluène- d_8 du complexe **2a** à 30°C (courbe noire) et 80°C (courbe rouge).

Nous avons ensuite fait varier le ratio MAO/Ti entre 250 et 1000 équivalents (entrées 2, 6 et 7). A 1000 équivalents (entrée 7), il n'y a pas de modification notable du comportement catalytique. En revanche, en abaissant le ratio à 250 équivalents (entrée 6), la quantité de polymère augmente. Cette augmentation de la quantité de polymère entraîne une baisse de l'activité du système car une partie du catalyseur est piégée dans le polyéthylène. En conclusion, un ratio trop faible entre le MAO et le titane ne permet pas d'obtenir totalement l'espèce active souhaitée.

L'augmentation de la pression à 30 bars (entrée 5) implique une forte hausse de l'activité (294 kg/g_{Ti}/h) dans ces conditions, en revanche elle ne modifie pas la sélectivité de la réaction. Le ratio C₆/C₁₀ reste constant car il est régi par la conversion de l'éthylène dans le réacteur et non la pression. Cette étude de paramètres nous amène à définir les conditions opératoires optimales pour le complexe **2a** : une quantité de catalyseur de 2 μmol , une température de 30°C, 10 bars de pression et un rapport MAO/Ti de 500 équivalents.

III-1-2 Etude de la réactivité des complexes 2b-d



Dans les conditions optimales définies précédemment, les catalyseurs **2b-d** sont beaucoup moins actifs et très peu d'éthylène est consommé. Pour obtenir un bilan massique satisfaisant et être plus précis dans les résultats affichés, la quantité de produits formés doit être

suffisante. La quantité de catalyseur (5 μmol) ainsi que la pression (30 bars) ont donc été augmentées. Les résultats sont décrits dans le tableau ci-dessous (Tableau 17).

Tableau 17 : Performances catalytiques des complexes **2b-d** vs. **2a**.

Entrée	Complexe	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^b		
			C ₆ (C ₆ ⁼)	C ₁₀	PE
1^a	2a	105	84 (99+)	14	2
2	2b	2	2 (65)	<1	96
3	2c	4	1 (18)	<1	96
4	2d	8	4 (88)	<1	95

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a 2 μmol , 10 bars. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Pour les complexes **2b-d**, il apparaît clairement que le polyéthylène est le produit majoritaire. Une baisse significative de l'activité due à la formation de polymère et également observée.

A l'ouverture des réacteurs, le solvant a complètement été absorbé par le polyéthylène. Néanmoins des analyses ont été effectuées sur la phase liquide récupérée soit en pressant le polymère soit en ajoutant de l'heptane en fin de réaction. Cette analyse nous permet d'acquérir des informations supplémentaires. Les catalyseurs **2b** et **2c** ne présentent pas de sélectivité particulière alors que le catalyseur **2d** avec un bras espaceur propyle présente une sélectivité intéressante en coupe C₆ (87%) dans la phase liquide dont 93% d'hexène-1 dans cette coupe (Figure 57). Cette sélectivité semble indiquer la présence de plusieurs espèces actives dans le mélange réactionnel. On peut supposer qu'une des espèces présentes est impliquée dans un mécanisme métallacyclique responsable de la formation d'hexène-1.

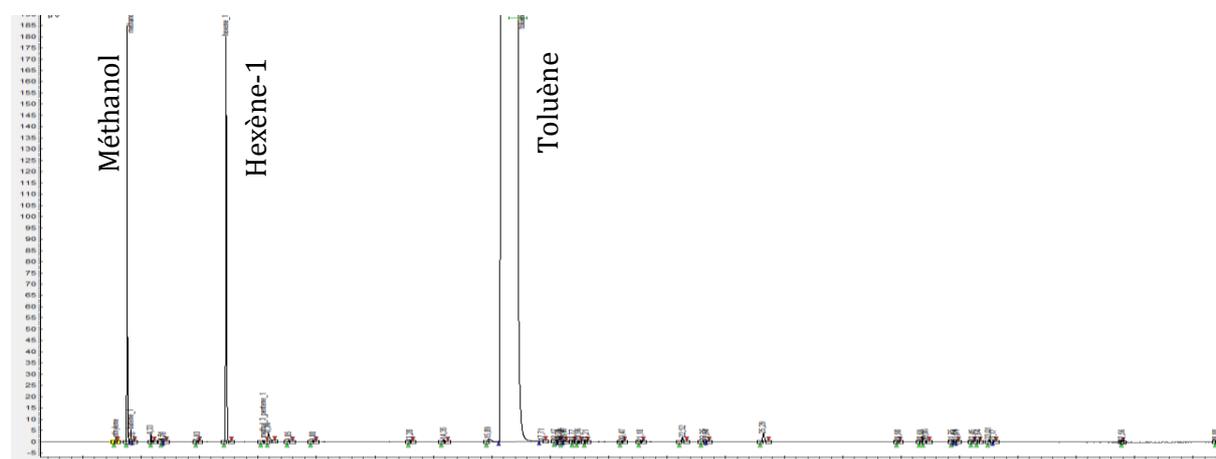


Figure 57 : Chromatogramme de la phase liquide du complexe **2d**.

Ces résultats mettent en avant l'importance de la taille du bras espaceur entre l'imine et le troisième donneur. Plus la taille du bras espaceur se rapproche d'un second cycle de coordination à 7 atomes formé par le bras espaceur biphényle entre l'imine et le méthoxy et le titane, plus le système tend à la formation sélective d'hexène-1.

Les polyéthylènes issus des quatre complexes **2a-d** ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Figure 58). Ces analyses mesurent les différences d'échanges de chaleur entre nos échantillons et une référence (ici l'air). Elles nous ont permis d'accéder aux températures de fusion et de cristallisation des polyéthylènes ainsi qu'à leurs enthalpies de fusion.

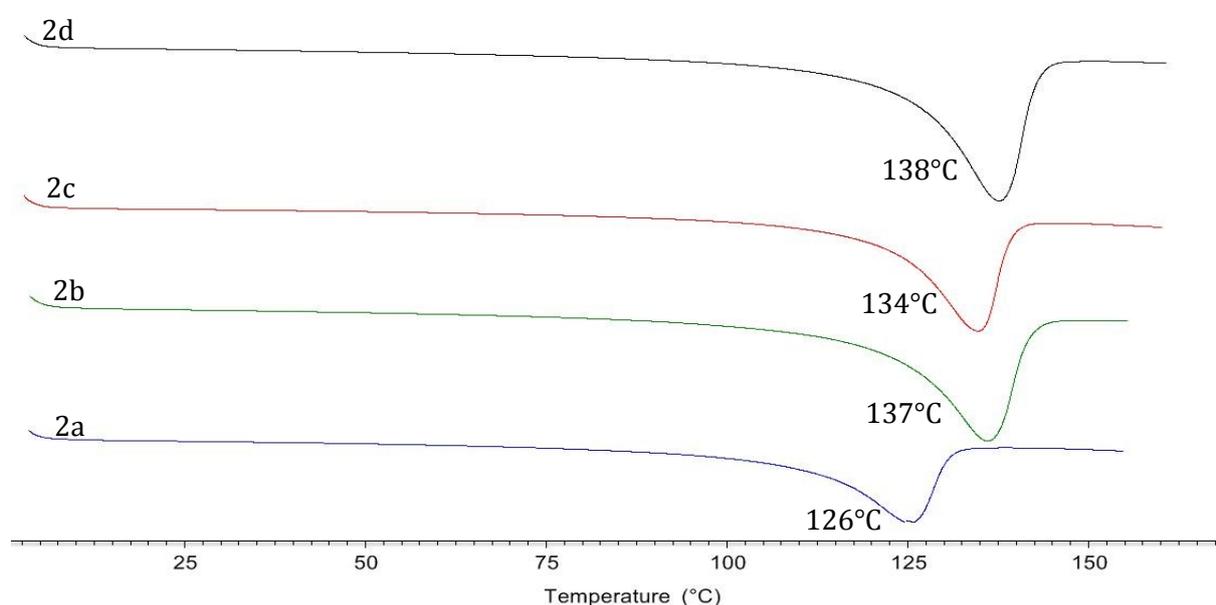


Figure 58 : DSC des températures de fusion des polyéthylènes issus des tests catalytiques avec les catalyseurs **2a-d** (deuxième montée en température) (**2a** : bleu ; **2b** : vert ; **2c** : rouge ; **2d** : noir).

Le Tableau 18 résume les résultats obtenus. Le polymère issu du complexe de référence **2a** possède une température de fusion plus basse (126°C) que les polyéthylènes formés avec les complexes **2b-d** (entre 134°C et 138°C). On peut toutefois noter que dans chacun des cas la température de fusion est assez élevée voire très élevée pour du polyéthylène. En effet, il est assez rare d'obtenir du polyéthylène dont la température de fusion est supérieure à 135°C.

Tableau 18 : Caractérisation des polyéthylènes formés par les complexes **2a-d**.

Entrée	Catalyseur	T _m (°C) ^a	% cristallinité ^b
1	2a	126	29
2	2b	138	46
3	2c	137	46
4	2d	134	34

^a Température de fusion obtenue par DSC. ^b % cristallinité obtenue par la méthode décrite par Tait.^[4]

Le taux de cristallinité des polymères peut être obtenu à partir de l'analyse DSC et de la mesure des enthalpies de fusion ΔH_f (Eq. 1).^[4] Dans cette équation, ΔH_f^* est l'enthalpie de fusion pour un polyéthylène 100% cristallin et est égale à 68,9 cal/g. Pour tous nos polymères, ce taux de cristallinité est inférieur à 50%. Ceci est caractéristique d'un polyéthylène amorphe sans structure 3D ordonnée.

$$\% \text{ cristallinité} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

La microstructure du polymère issu du test catalytique avec le complexe **2a** a été obtenue grâce à une RMN ¹³C haute température. Le polyéthylène a été dissout dans un mélange d'*ortho*-dichlorobenzène deutéré et non deutéré et la RMN a été réalisée à 120°C. Le spectre RMN ci-dessous (Figure 59) montre une incorporation d'1% d'hexène-1 dans la chaîne polymérique. De plus, l'absence d'un signal correspondant à l'extrémité des chaînes indique que le polyéthylène formé possède un haut poids moléculaire.

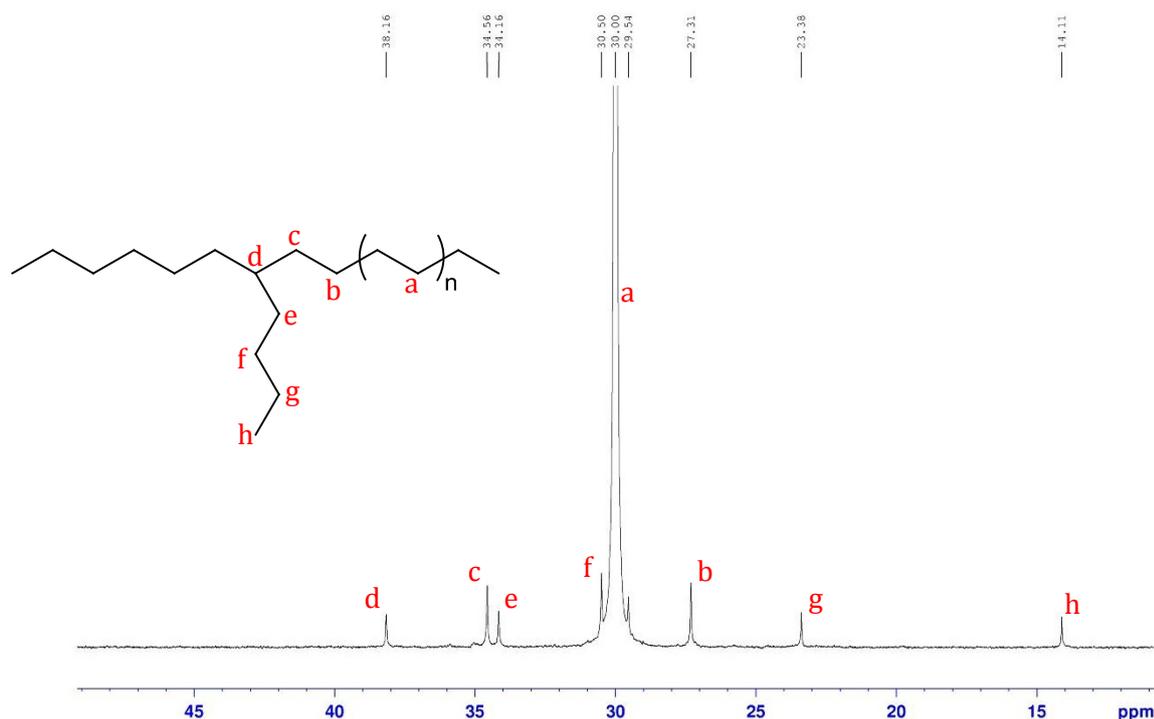


Figure 59 : Spectre RMN ^{13}C du polymère issu du test catalytique avec le complexe **2a**.

Pour les trois autres polymères possédant une température de fusion supérieure, il n'a pas été possible de les solubiliser pour effectuer une analyse RMN. Pour ces mêmes raisons, une chromatographie d'exclusion stérique à haute température (GPC-HT) n'a pas pu être envisagée. Cette absence de solubilité et la température de fusion élevée ($>135^\circ\text{C}$) semblent indiquer que les polyéthylènes formés sont très linéaires avec des ultras hauts poids moléculaires (UHMWPE).

III-1-3 Utilisation d'un agent de transfert

IFP Energies nouvelles a développé une compétence sur l'utilisation d'un agent de transfert de type aluminium ou magnésium lors de la formulation d'un système catalytique d'oligomérisation de l'éthylène.^[5] Cette mise œuvre consiste à former en premier lieu un complexe d'aluminium ou de magnésium avec le ligand choisi et de le mettre en œuvre avec un précurseur catalytique. Cette stratégie a été appliquée au cas des ligands {P,N,P,N} pour faciliter la formation d'un complexe de chrome.^[6] Il nous paraissait intéressant de transférer cette approche au cas des systèmes étudiés ici.

Pour valider cette mise en œuvre, notre premier travail a été de former un complexe de magnésium avec le ligand **1a**.^[7] Le précurseur de magnésium utilisé est le *n*-butyloctylmagnésium (BOMag). Il est ajouté lentement à une solution de ligand dans l'éther. Le

solide jaune vif obtenu est lavé au pentane puis isolé avec un haut degré de pureté mais un rendement limité par la solubilité partielle du complexe dans les hydrocarbures (rdt = 60%) (Schéma 42).

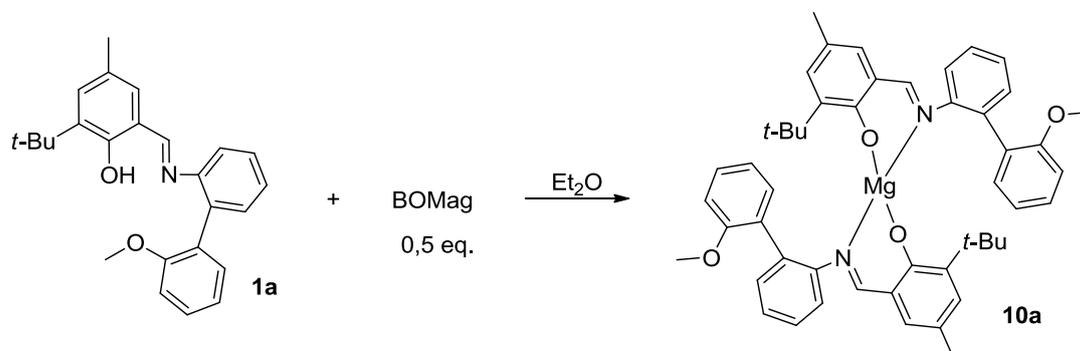


Schéma 42 : Synthèse du complexe **18**.

Les premiers essais de complexation avec un équivalent de BOMag par rapport au ligand ont montré la formation d'un complexe bis-phénoxy-imine sur le magnésium.^[8] C'est pourquoi l'expérience a été renouvelée avec 0,5 équivalent de BOMag pour obtenir un complexe plus propre. Les premières analyses RMN dans le CD_2Cl_2 montraient une dégradation du complexe avec l'apparition progressive du ligand libre. C'est pourquoi par la suite cette analyse est effectuée dans le C_6D_6 . L'analyse RMN ^1H de ce produit ne présente plus de proton aliphatique correspondant aux chaînes alkyles présentes initialement sur le magnésium attestant la formation d'un complexe comportant deux ligands (Figure 60). L'analyse élémentaire sur ce complexe soutient cette observation. Le déplacement chimique des protons du méthoxy à 3,22 ppm suppose la non coordination de celui-ci au magnésium.

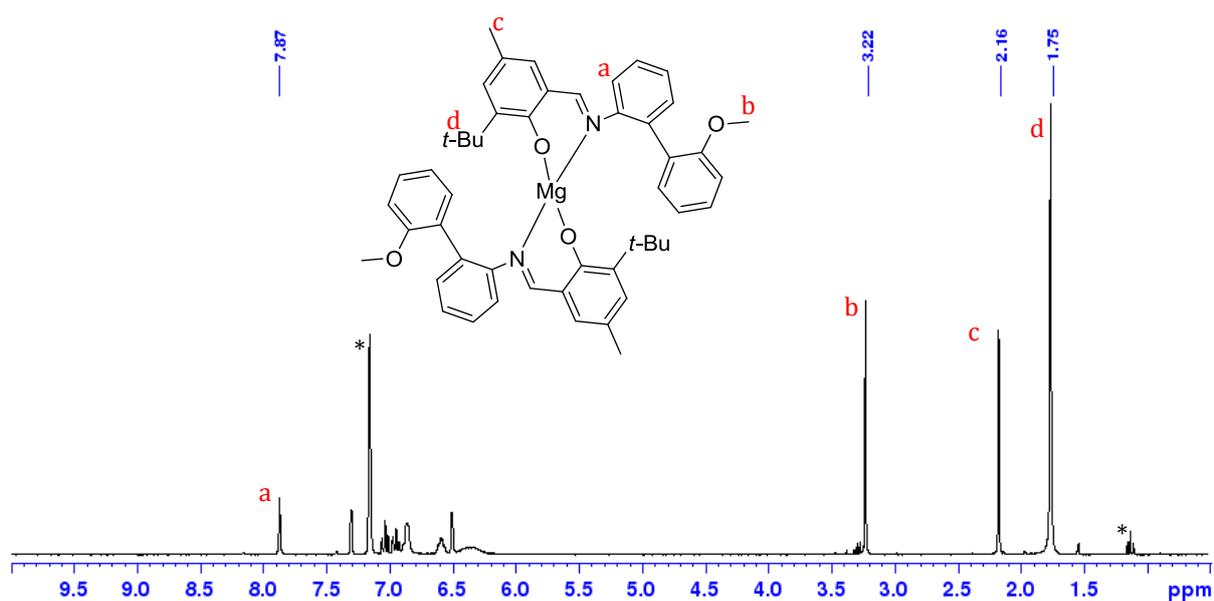


Figure 60 : RMN ^1H du complexe **10a** dans le C_6D_6 (* solvants C_6D_6 et Et_2O).

Une fois le complexe synthétisé, sa réactivité vis-à-vis de l'éthylène en présence de $[\text{TiCl}_4]$ a été évaluée. Le mélange du complexe **10a** et du $[\text{TiCl}_4]$ est réalisé dans un schlenk dans du toluène préalablement à l'introduction dans le réacteur. Le test catalytique se déroule ensuite selon la procédure préalablement définie. Les résultats catalytiques sont décrits ci-dessous et mis en comparaison avec le complexe **2a** dans des conditions opératoires similaires (Tableau 19).

Tableau 19 : Performance catalytique du complexes **10a** vs. **2a**.

Entrée	Complexe	Ratio Mg/Ti	Temps (min)	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^a		
					C ₆ (C ₆ =)	C ₁₀	PE
1	2a	-	33	79	83 (99+)	13	2
2	10a / TiCl ₄	0,5	18	141	83 (99+)	15	<1

Conditions : toluène (10mL), 10 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500. ^a C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

L'utilisation d'un agent de transfert augmente significativement l'activité du système (de 79 à 141 kg/g_{Ti}/h). En revanche, elle n'affecte pas la formation d'hexène-1. Néanmoins, visuellement la quantité de polyéthylène en fin de réaction semble moins importante. Toutefois, il est délicat sur des faibles masses (>100 mg) de conclure sur la capacité de cette nouvelle mise en œuvre à diminuer la quantité de polyéthylène formé. Des tests catalytiques ont été entrepris sur une unité de plus grande capacité (500 mL) pour permettre une quantification précise du polymère sans résultats probant pour le moment. Cette stratégie a ensuite été étendue à d'autres ligands **10b** et **10d** (Schéma 43).

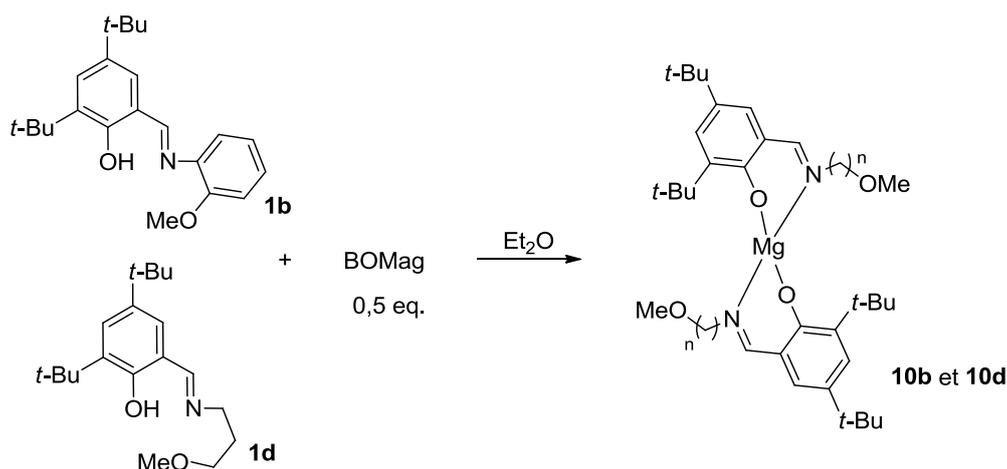


Schéma 43 : Synthèse des complexes **10b** et **10d**.

Après lavage au pentane les deux complexes sont obtenus avec une grande pureté. Le complexe **10b** étant assez soluble dans les hydrocarbures, son rendement final est assez faible (23%). Les informations relevées grâce à l'analyse de la RMN ¹H sur ces deux complexes sont

similaires au complexe **10a**. Les déplacements chimiques des protons des groupements méthoxy à 3,13 ppm pour le complexe **10b** et 2,97 ppm pour le complexe **10d** supposent la non coordination du troisième donneur au magnésium.

Une fois ces deux complexes synthétisés, ils ont été mis au contact de l'éthylène en présence de $[\text{TiCl}_4]$ en utilisant la procédure décrite pour le complexe **10a**. Les performances catalytiques sont détaillées ci-dessous. Elles sont comparées à celles des complexes de titane isolés qui possèdent des ligands identiques (Tableau 20).

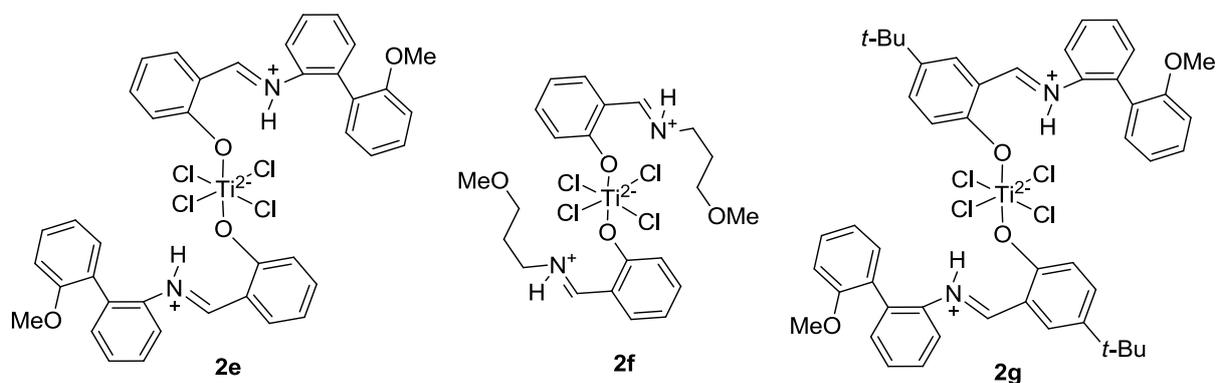
Tableau 20 : Performances catalytiques des complexes **10b** et **10d** vs. **2b** et **2d**.

Entrée	Complexe	Ratio Mg/Ti	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^a		
				C ₆ (C ₆ =)	C ₁₀	PE
1	2b	-	2	2 (65)	<1	96
2	2d	-	8	4 (88)	<1	95
3	10b / TiCl ₄	0,5	16	<1(86)	<1	99
4	10d / TiCl ₄	0,5	13	2(93)	<1	98

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Les entrées 3 et 4 montrent que l'utilisation d'un agent de transfert ne permet pas de modifier la réactivité du système, le polyéthylène restant largement majoritaire. En revanche, au cours de la réaction un exotherme atteignant 60°C se produit. Contrairement au système de trimérisation, cet exotherme peut expliquer l'augmentation de l'activité. Cette hausse de la température entraîne une augmentation de la consommation d'éthylène mais semble également favoriser la formation de polyéthylène. Néanmoins, pour le catalyseur **10d**, l'analyse de la phase liquide montre la formation majoritaire d'hexène-1.

III-2 Etude de la réactivité des complexes en fonction de l'encombrement en *ortho* du phénol



Le chapitre précédent a montré que les ligands ne présentant pas de groupement en *ortho* du phénol possédaient un comportement atypique vis-à-vis du titane et ne formaient pas de complexes tridentes. Néanmoins, les trois complexes synthétisés **2e-g** ont été évalués en oligomérisation de l'éthylène selon la procédure décrite au paragraphe II-2 (Tableau 21). Ces complexes n'étant pas solubles dans le toluène, ils sont introduits dans le réacteur en suspension.

Tableau 21 : Performances catalytiques des complexes **2e-g** vs. **2a**.

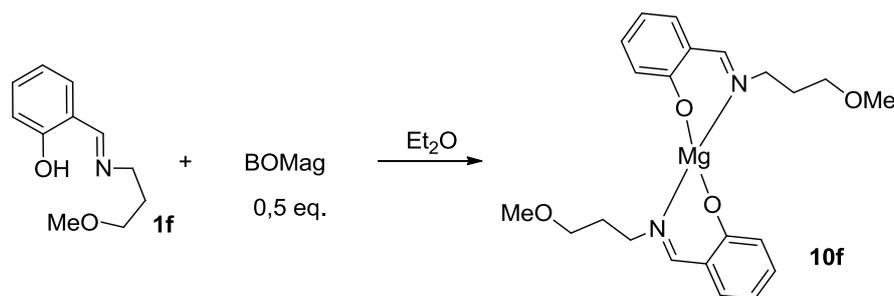
Entrée	Complexe	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^b		
			C ₆ (C ₆ ⁻)	C ₁₀	PE
1^a	2a	105	84 (99 ⁺)	14	2
2	2e	6	1 (69)	<1	96
3	2f	10	<1 (74)	<1	98
4	2g	8	1 (77)	<1	94

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a 2 μmol, 10 bars. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Les résultats catalytiques montrent la formation majoritaire et quasi-exclusive de polyéthylène pour ces trois catalyseurs. L'analyse des phases liquides ne montrent aucune sélectivité particulière. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que ces complexes peuvent jouer un rôle de réservoir à [TiCl₄], le [TiCl₄] étant connu pour être un précurseur catalytique de polymérisation une fois activé par le MAO.^[9]

Ces résultats montrent par ailleurs que l'utilisation d'un ligand tridente sur le titane, semble être une condition nécessaire pour avoir un système de trimérisation de l'éthylène. Les complexes **2e** et **2g** possédant pourtant un bras espaceur biphenyle conduisent à la formation de polyéthylène.

Une solution envisagée pour contourner ce problème est l'utilisation d'un agent de transfert. L'utilisation d'un complexe au magnésium peut être un intermédiaire plus simple à synthétiser et pourra permettre l'obtention des espèces souhaitées.^[6] Les trois ligands **1e-g** réagissent avec le BOMag dans l'éther. Malheureusement seul le ligand **2f** comportant un bras espaceur alkyle a pu être complexé proprement sur le magnésium (Schéma 44). Les analyses effectuées sur le complexe **10f** sont similaires à celles effectuées précédemment sur les autres complexes au magnésium. Elles révèlent notamment que deux molécules de ligands sont coordonnées au magnésium. Le méthoxy n'est toujours pas coordonné au métal avec un déplacement chimique à 3,14 ppm.

Schéma 44 : Synthèse du complexe **10f**.

Les résultats des tests catalytiques effectués avec le complexe **10f** sont présentés ci-dessous (Tableau 22).

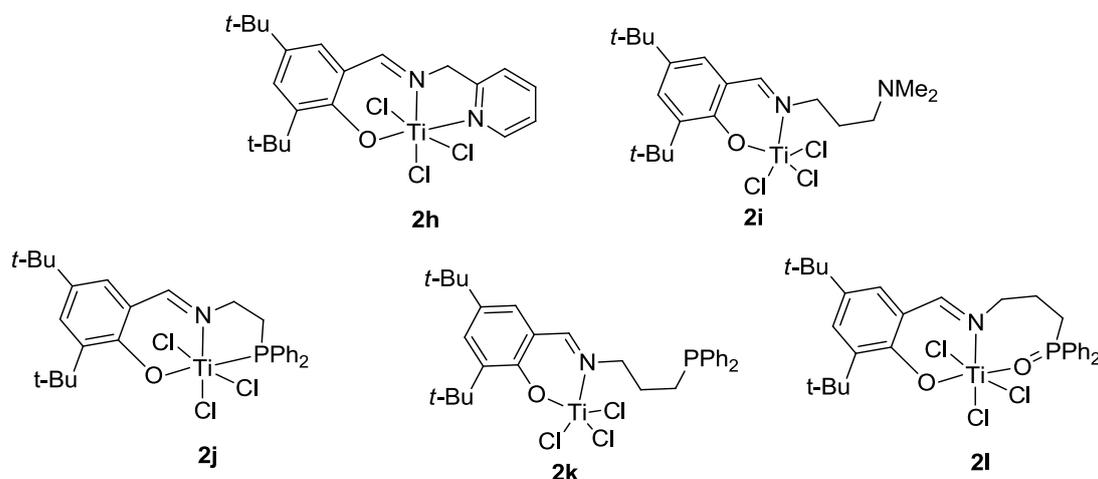
Tableau 22 : Performance catalytique du complexe **10f** vs. **2f**.

Entrée	Complexe	Ratio Mg/Ti	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^a		
				C ₆ (C ₆ ⁻)	C ₁₀	PE
1	2f	-	10	<1 (74)	<1	98
2	10f / TiCl ₄	0,5	17	-	-	99+

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Comme pour les complexes **10b** et **10d** un exotherme se produit au cours de la réaction. Cet exotherme implique une hausse de l'activité mais également une augmentation de la quantité de polyéthylène. Malheureusement, la quantité de polymère étant trop importante il n'a pas été possible de récupérer une phase liquide à analyser.

III-3 Etude de la réactivité des complexes en fonction de la nature du troisième donneur.



Le dernier paramètre étudié pour la famille des phénoxy-imine est la nature du troisième donneur et l'évaluation de la force de coordination de ce dernier sur le titane. Des complexes

présentant des donneurs plus fort (pyridine complexe **2h**), plus faibles (amine complexe **2i**, phosphine complexes **2j-k**) ou équivalent (oxyde de phosphine complexe **2l**) sont activés au MAO puis mis sous pression d'éthylène (Tableau 23).

Tableau 23 : Performances catalytiques des complexes **2h-l** vs. **2a**.

Entrée	Complexe	Activité (kg/gTi/h)	Produits formés (%pds) ^b		
			C ₆ (C ₆ ⁼)	C ₁₀	PE
1^a	2a	105	84 (99 ⁺)	14	2
2	2h	16	-	-	99 ⁺
3	2i	9	1 (72)	<1	97
4	2j	1	-	-	99 ⁺
5	2k	8	-	-	99 ⁺
6	2l	5	3 (24)	<1	94

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 µmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a 2 µmol, 10 bars. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Le catalyseur **2h** après activation au MAO produit exclusivement du polyéthylène mais a eu un comportement catalytique particulier. Après 35 minutes de test, un exotherme s'est produit entraînant une augmentation de l'activité du catalyseur (Figure 61). A l'ouverture du réacteur le polymère obtenu était différent visuellement mais sa température de fusion (136°C) et sa cristallinité (45%), obtenues par analyse DSC, sont similaires aux polymères analysés dans le paragraphe II-1-3. On peut supposer que le polyéthylène obtenu est très linéaire amorphe avec un haut poids moléculaire. Ceci semble indiquer que les espèces actives mises en jeu lors de la catalyse sont similaires.

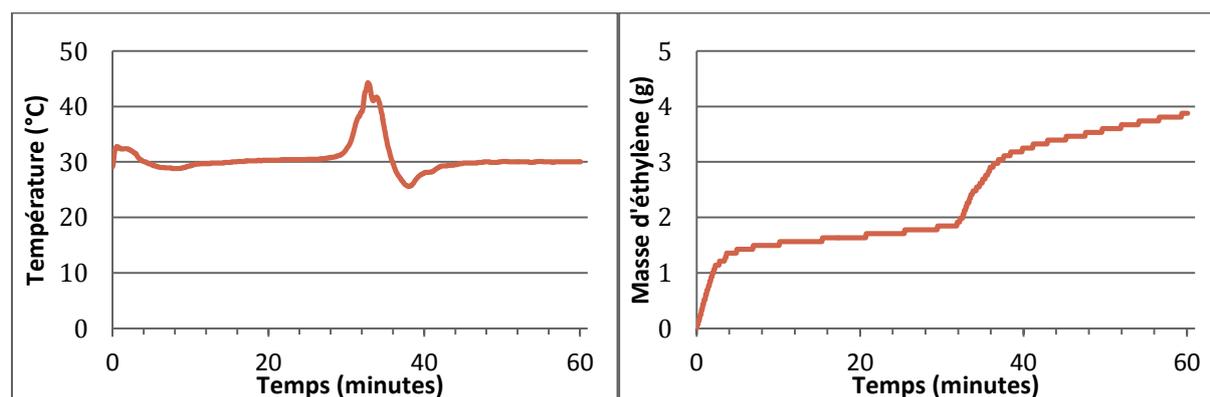


Figure 61 : Profil de température (à gauche) et de consommation d'éthylène (à droite) pour le test catalytique avec le complexe **2h**.

Les catalyseurs **2i**, **2j** et **2k** (entrées 3-5) présentent des troisièmes donneurs amines ou phosphines assez faibles. Les tests catalytiques montrent la formation majoritaire (complexe **2i**) voire exclusive de polymère (complexes **2j** et **2k**). Les résultats catalytiques pour le complexe **2l**

montrent également la formation majoritaire de polyéthylène. De façon surprenante l'analyse de la phase liquide issue du test catalytique avec le complexe **2l** (entrée 6) ne montre pas de sélectivité particulière en hexène-1. Ce complexe présente pourtant un groupement espaceur de même taille que le complexe **2a** et également un atome d'oxygène comme troisième donneur. On pouvait s'attendre à l'observation d'une sélectivité en hexène-1. Cette absence de sélectivité peut être expliquée par une flexibilité trop importante du bras espaceur.

III-5 Conclusion

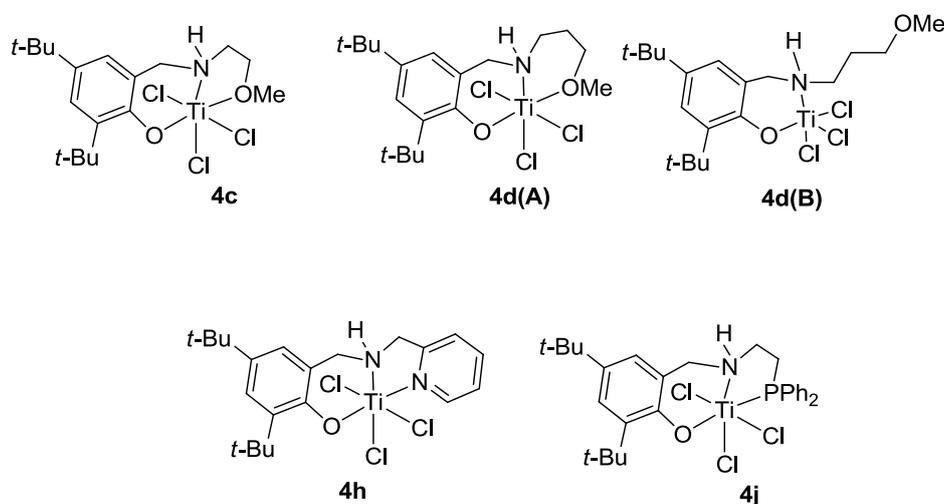
Le premier constat à effectuer est que le complexe **2a** présentant un bras espaceur biphényle et un troisième donneur méthoxy est le seul capable de réaliser sélectivement la trimérisation de l'éthylène en hexène-1. Tous les autres catalyseurs testés ont formé majoritairement du polyéthylène. Néanmoins, des différences existent entre ces complexes.

En premier lieu, on peut distinguer les complexes **2e-g** ne comportant pas d'encombrement en *ortho* du phénol. Ces complexes agissent comme une réserve à [TiCl₄].

Les autres complexes peuvent être divisés en deux catégories, ceux possédant un troisième donneur fort (complexes **2b**, **2c**, **2d** et **2h**) ou plus doux (complexes **2i**, **2j**, **2k** et **2l**) comparés au complexe **2a**. Dans chacun des cas le produit majoritaire formé est le polyéthylène. Un juste milieu doit donc être obtenu ce qui montre la finesse nécessaire pour développer ce type de complexe.

Enfin, l'utilisation d'un agent de transfert de type magnésium ne permet pas de modifier la sélectivité globale de la réaction. En revanche, une étude plus approfondie avec le complexe **10a** utilisant le ligand de référence serait intéressante pour savoir si les tendances détectées sur des petits volumes sont confirmées à plus grande échelle.

IV- Réactivité des complexes [(ArO-Amine-L)TiCl₃] vis-à-vis de l'éthylène



Seuls les complexes isolés, dont les structures ont été définies, ont été engagés en catalyse. Les résultats sont donnés ci-dessous (Tableau 24).

Tableau 24 : Performances catalytiques des complexes phénoxy-amine **4** vs. **2a**.

Entrée	Complexe	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^b		
			C ₆ (C ₆ ⁼)	C ₁₀	PE
1^a	2a	56	86 (99 ⁺)	12	1
2	4c	7	1 (30)	<1	98
3	4d	4	-	-	99 ⁺
4	4h	8	-	-	99 ⁺
5	4j	11	-	-	99 ⁺

Conditions : toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a 2 μmol, 10 bars. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Pour chaque catalyseur évalué, on observe la formation majoritaire de polyéthylène. Une phase liquide a pu être analysée pour le complexe **4c**, mais aucune sélectivité particulière n'est observée. Malheureusement, pour les trois autres complexes aucune phase liquide n'a pu être récupérée. Ceci est notamment dû à la production d'exothermes au cours de la réaction catalytique pour les complexes **4h** et **4j**. Dans le cas du complexe **4j**, l'exotherme est même important puisque la température dans le réacteur atteint 100°C.

Alors que le complexe **2d** possédait une sélectivité en hexène-1 dans la phase liquide, son analogue phénoxy-amine **4d** lui ne produit que du polyéthylène. Cette différence de réactivité vis-à-vis de l'éthylène peut être expliquée de deux façons. Premièrement une différence notable est apportée par l'hybridation du carbone entre la fonction imine et la fonction amine. Il a été

remarqué dans le chapitre II qu'une plus grande flexibilité pouvait modifier la coordination du troisième donneur. En effet le complexe phénoxy-amine **4d** possède deux modes de coordination différents ce qui n'est pas le cas pour le complexe phénoxy-imine **2d**. La perte de la conjugaison du ligand et l'augmentation du degré de liberté dans le cas des ligands phénoxy-amine semblent contribuer à une diminution de la force de coordination du troisième donneur. Cette dissociation plus aisée peut être responsable de la formation exclusive de polymère.

La production de polyéthylène pourrait également s'expliquer par la déprotonation de l'amine sous l'effet du co-catalyseur (Schéma 45). Les complexes synthétisés comportent tous une liaison N-H. Il a déjà été rapporté, sur des complexes au chrome, que des co-catalyseurs de type alkylaluminium ou méthylaluminoxane pouvaient déprotoner une fonction NH et modifier le comportement du catalyseur.^[10-13] Il a également été décrit par Rosenthal *et al.* que l'atome d'aluminium pouvait former une liaison Al-N.^[14]

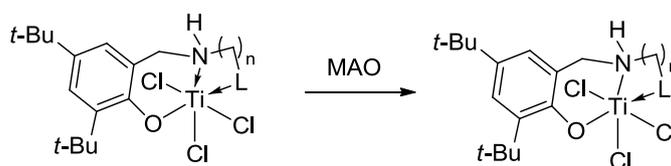


Schéma 45 : Réaction de déprotonation de l'amine par le MAO.

Alors que pour le précurseur la liaison Ti-N est une liaison dative, après déprotonation cette liaison peut devenir une liaison covalente et le ligand peut devenir un ligand dianionique. A partir de cette espèce décrite sur le Schéma 45, il n'est plus possible de former une espèce titane (II) cationique, espèce active de notre système de trimérisation.^[15] De plus, dans la littérature des complexes de type mono-phénoxy dianionique ont déjà été synthétisés. L'activation par le MAO de ces complexes en présence d'éthylène mène à la formation de polyéthylène dans chacun des cas.^[16-18]

V- Réactivité des complexes [(ArO-Ether-Ether)TiCl₃] vis-à-vis de l'éthylène

La famille des ligands phénoxy-éther est l'analogue direct de la famille des ligands phénoxy-amine. Cette fonction éther est toutefois un meilleur donneur du fait de l'oxophilie du titane. De plus, contrairement à la fonction amine possédant une liaison N-H, le MAO ne devrait pas interagir avec cet hétéroatome.

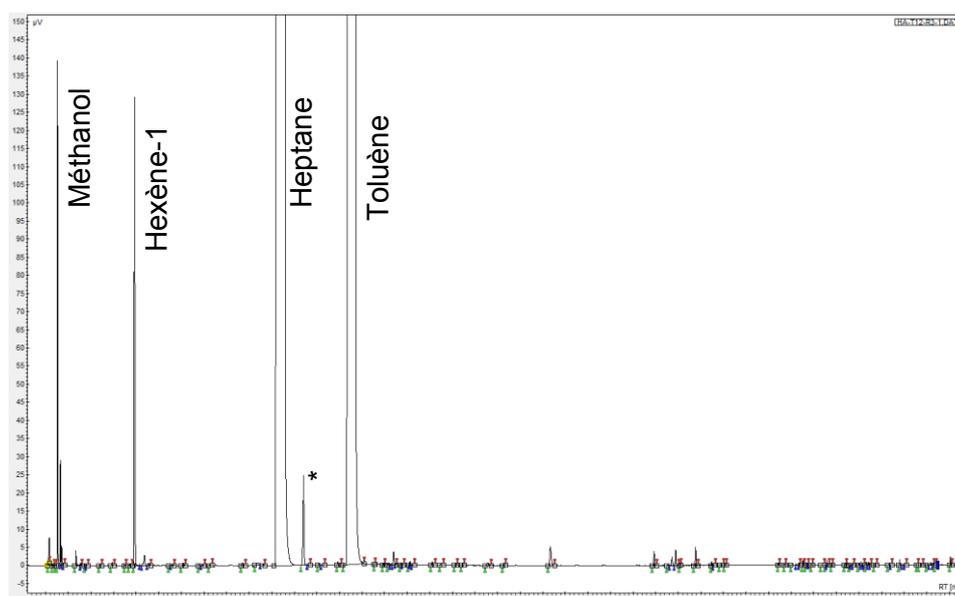


Figure 62 : Chromatogramme de la phase liquide du complexe **6d** (* Impureté heptane).

La première mise en œuvre testée est l'utilisation d'un agent de transfert. En effet, on peut supposer que l'obtention d'un complexe au magnésium permettrait une transmétallation propre du ligand entre le magnésium et le titane. Cette complexation au magnésium est tentée dans les mêmes conditions que précédemment. Une solution de BOMag est ajoutée sur le ligand **5a** dans l'éther. A la fin de la réaction, l'analyse RMN du composé montre un mélange non identifiable de plusieurs produits.

Cette première méthode ne semblant pas efficace, une autre approche est tentée. Elle consiste à réaliser les tests catalytiques en mélange, sans purification ni isolation du complexe. Cette méthode est la plus souvent utilisée dans le milieu industriel. Deux formulations ont été testées. La première est un mélange du ligand avec le $[\text{TiCl}_4]$ dans le toluène. Ce mélange est agité 10 minutes avant injection dans le réacteur. La deuxième consiste à mélanger 10 minutes le ligand dans le toluène avec le BOMag puis à ajouter le $[\text{TiCl}_4]$. Après agitation 10 minutes supplémentaires, la solution est introduite dans le réacteur. Les résultats catalytiques sont décrits ci-dessous (Tableau 26).

Tableau 26 : Performances des catalyseurs en mélange *in situ*.

Entrée	Ligand	Ratio L/Mg	Ratio L/Ti	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^c		
					C ₆ (C ₆ ⁻)	C ₁₀	PE
1 ^a	1a / TiCl ₄	-	1	70	81 (99 ⁺)	14	4
2 ^b	1a / BOMag / TiCl ₄	2	1	115	82 (99 ⁺)	15	2
3	5a / TiCl ₄	-	1	1	2 (45)	<1	92
4	5a / BOMag / TiCl ₄	2	1	2	1 (50)	<1	96

Conditions : toluène (10mL), 10 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a temps = 36 minutes. ^b temps = 22 minutes. ^c C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

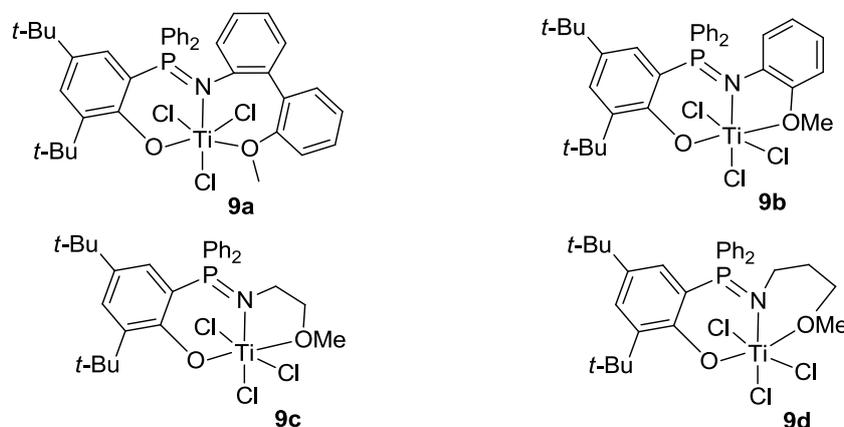
Cette méthode est tout d'abord validée avec le ligand de référence **1a**. L'utilisation de ce ligand en mélange avec le [TiCl₄] sans purification ne modifie pas son comportement général (entrée 1), l'hexène-1 est toujours formé très majoritairement. L'utilisation d'un agent de transfert conduit à la même réactivité que pour le paragraphe III-2-3 (entrée 2). Le passage par un agent de transfert augmente l'activité du catalyseur tout en abaissant légèrement la quantité de polymère. Ces résultats convaincants ont amené à tester le ligand phénoxy-éther **5a**. Le mélange *in situ* du ligand avec le [TiCl₄] activé par du MAO amène à une très faible activité en éthylène avec la formation majoritaire de polyéthylène (entrée 3), la phase liquide ne montrant aucune sélectivité en hexène-1. Ce résultat indique une dégradation immédiate du ligand au contact du [TiCl₄]. L'utilisation du BOMag (entrée 4) comme possible aide à la complexation n'apporte pas d'amélioration au système, aucune sélectivité en hexène-1 n'étant observée.

Au travers des résultats catalytiques des complexes **6c** et **6d**, on peut conclure que la famille des complexes phénoxy-éther se rapproche au niveau du comportement vis-à-vis de l'éthylène des complexes phénoxy-imine. Une sélectivité en hexène-1 dans la phase liquide est observée pour ces deux complexes. Cette étude n'a pas pu être étendue à d'autres ligands en raison de la fragilité de la liaison C-O de l'éther. Que ce soit par des méthodes de synthèse ou des mises en œuvre catalytiques différentes, le complexe **6a** comportant un bras espaceur biphenyle n'a jamais été testé proprement. Il n'a pas été possible de le comparer au complexe **2a** et d'espérer une sélectivité en hexène-1.

VI- Réactivité des complexes [(ArO-Iminophosphorane-Ether)TiCl₃] vis-à-vis de l'éthylène

La dernière famille testée est la famille des ligands phénoxy-iminophosphorane qui se rapproche structurellement des ligands phénoxy-imine vis-à-vis du titane. Contrairement aux

ligands phénoxy-amine et phénoxy-éther il a été possible de synthétiser quatre complexes différents dont l'analogue du complexe de référence, la fonction iminophosphorane étant plus stable que les fonctions amine et éther.



Les complexes **9a-d** sont activés par du MAO puis mis sous pression d'éthylène (Tableau 27). Pour rappel les complexes obtenus ne sont que partiellement isolés. Ces complexes sont en mélange avec les sels de KBr et KCl produits lors de la synthèse mais ceux-ci sont inactifs en catalyse et n'interagissent pas avec le MAO.

Tableau 27 : Performances catalytiques des complexes phénoxy-iminophosphoranes **9** vs. **2a**.

Entrée	Complexe	Activité (kg/gTi/h)	Produits formés (%pds) ^b		
			C ₆ (C ₆ ⁻)	C ₁₀	PE
1a	2a	185	82 (99 ⁺)	15	2
2	9a	6	1 (84)	<1	97
3	9b	5	1 (80)	<1	97
4	9c	5	1 (73)	<1	97
5	9d	6	1 (75)	<1	97

Conditions: toluène (10mL), 30 bars, 30°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 60 minutes. ^a 2 μmol, 10 bars, 35 minutes. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Les quatre complexes ont un comportement similaire vis-à-vis de l'éthylène, le polyéthylène étant le produit majoritaire. Les phases liquides analysées ne permettent pas de détecter une sélectivité en hexène-1. Ces résultats sont surprenants au vu des analogies structurales observées dans le chapitre II avec les complexes phénoxy-imine, le complexe **9a** présentant une configuration faciale de son ligand sur le titane identique au complexe **2a**. On pouvait s'attendre à ce que l'activation au MAO conduise à la même espèce active et par conséquent à la formation majoritaire d'hexène-1 sous pression d'éthylène.

Certaines hypothèses peuvent être émises pour comprendre ce phénomène. Premièrement dans le chapitre II, il a été montré l'instabilité du complexe en solution. Il est possible qu'au contact du MAO le complexe se dégrade totalement.

On peut également établir un parallèle avec la littérature, où il a déjà été mentionné des interactions fortes entre les fonctions iminophosphoranes et des alkylaluminiums.^[19,20] Par exemple, l'action du triméthylaluminium sur un complexe de titane présentant un ligand iminophosphorane peut modifier sa structure (Schéma 46).^[21] Dans cette étude le triméthylaluminium transfère un de ces groupements méthyles sur le ligand impliquant la coupure d'une liaison C-O. Cette modification a pour conséquence une coordination de l'atome d'oxygène avec AlMe_3 et AlMe_2 , le diméthylaluminium étant aussi coordonné à l'azote de l'imino-phosphorane. Cette modification altère bien évidemment le comportement global du catalyseur.

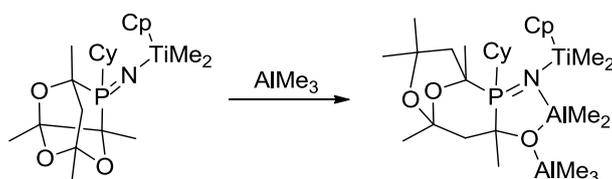


Schéma 46 : Action de l' AlMe_3 sur un complexe de titane avec un ligand iminophosphorane.

Une telle interaction est envisageable dans nos conditions. Le triméthylaluminium libre présent dans le MAO peut réagir avec notre ligand et former un complexe multi-métallique modifiant le caractère initial du ligand.

Il faut également faire attention au parallèle trop direct entre la fonction iminophosphorane et la fonction imine. D'après les données cristallographiques, les longueurs des liaisons P-N pour les complexes **9a-c** sont comprises entre 1,61 Å et 1,64 Å. En additionnant les rayons covalents de l'azote et du phosphore, une liaison simple est de 1,84 Å et une liaison double est de 1,62 Å. Ces deux valeurs limites indiquent que la liaison iminophosphorane est plus proche d'une double liaison. En revanche, l'hypothèse de la double liaison n'est pas en accord avec des calculs *ab initio* menés sur le composé modèle H_3PNH . Cette étude a montré une barrière de rotation faible autour de la liaison P-N (2,1 kcal/mol) caractéristique d'une liaison simple.^[22] Une étude sur la base des orbitales naturelles a également été menée.^[23] Elle donne une description localisée des populations électroniques et permet d'avoir accès aux indices de liaison (indices de Wiberg), charges NBO et taux d'occupation des orbitales, notamment des orbitales de symétrie π décrivant l'éventuelle double liaison. Ces calculs ont été menés sur le composé modèle H_3PNH et comparés à son équivalent imine (Figure 63). Les indices de Wiberg

et le taux d'occupation des orbitales sont en accord avec une double liaison dans le cas de la fonction imine. En revanche pour l'iminophosphorane ces résultats sont plutôt en faveur d'une liaison simple. La longueur de la liaison P-N est due à une délocalisation d'une partie de la charge du phosphore dans les orbitales antiliantes du phosphore (hyperconjugaison négative). Ainsi il semble plus indiqué d'écrire les iminophosphoranes sous la forme zwitterionique ($\text{PR}_3^+ \text{NR}^-$).

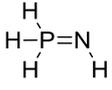
		
Indice de Wiberg	1,34	2,03
Taux d'occupation des orbitales π	1,76	1,99

Figure 63 : Comparatif iminophosphorane / imine

Ces différences électroniques, souvent négligées dans la littérature, peuvent être à l'origine du comportement différent des complexes phénoxy-iminophosphorane vis-à-vis de l'éthylène. Le fait que l'azote soit chargé négativement va apporter beaucoup plus d'électrons que la fonction imine au titane et modifier grandement son environnement.

Pour conclure, les complexes phénoxy-iminophosphorane se rapprochaient des complexes phénoxy-imine lors de la synthèse de ceux-ci. En revanche, au contact de l'éthylène la réactivité des complexes est tout autre. L'analogue au complexe de référence n'a pas amené à un système sélectif en trimérisation de l'éthylène. Cette différence peut s'expliquer soit par une interaction du ligand avec le MAO, soit par la différence électronique entre la fonction iminophosphorane et la fonction imine caractérisée par la liaison P-N fortement polarisée.

VII- Conclusion

Après une première partie purement organométallique, les complexes synthétisés ont été activés par du MAO et des tests catalytiques sous pression d'éthylène ont été réalisés. Cette étude a permis de mettre en avant toute la criticité de ce système. Tout changement effectué sur le ligand de référence **1a** modifie le comportement du complexe au titane et amène à la formation majoritaire de polyéthylène (Figure 64).

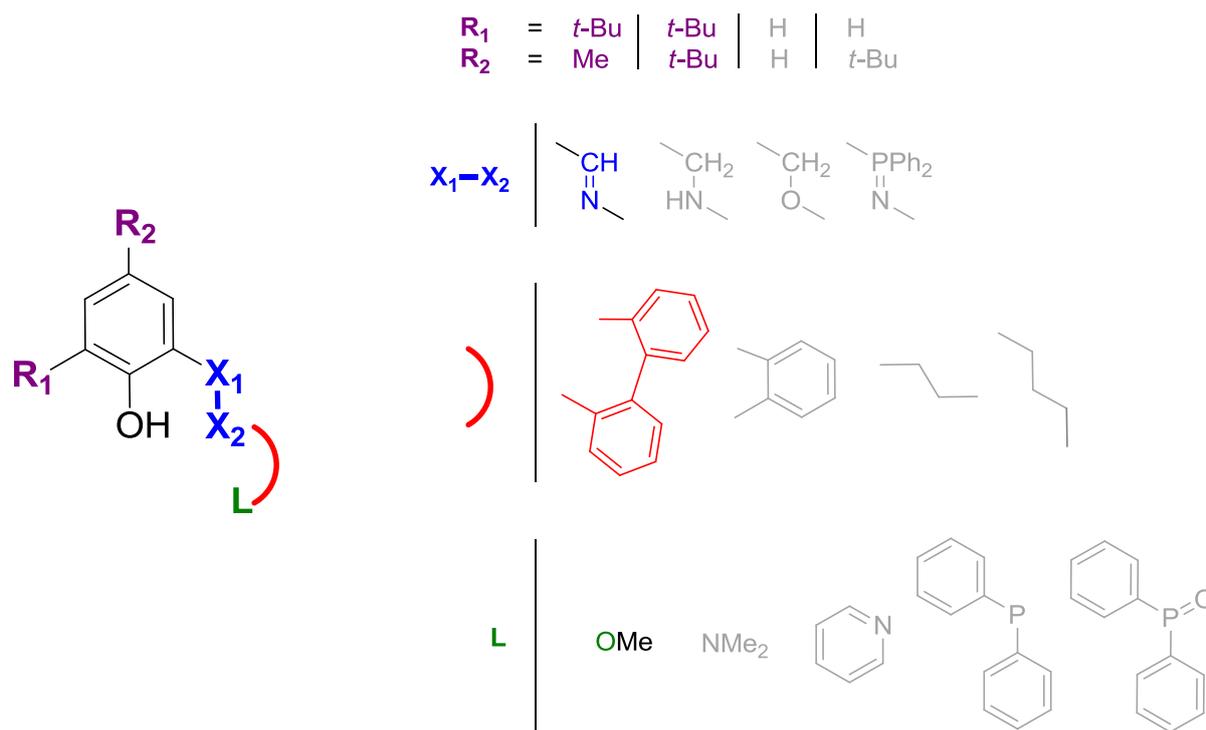


Figure 64 : Paramètres nécessaires pour la trimérisation de l'éthylène en hexène-1.

L'étude faisant varier tous les paramètres excepté la fonction imine a mis en évidence la sensibilité du système. En effet, la modification de la nature du troisième donneur ou de la taille du bras espaceur entraîne une chute brutale de la sélectivité en hexène-1. Ceci est principalement due à une variation de la force du troisième donneur, nécessitant de ne pas avoir un donneur trop fort (pyridine, alkyl-OMe) ni trop faible (NMe_2 , PPh_2). De plus, l'absence de groupement encombrant en *ortho* du phénol ne conduit pas à un complexe tridentate. Cette modification de l'environnement électronique autour du titane amène à la formation majoritaire de polymère.

La diversification de la fonction imine a montré une grande disparité au niveau des fonctions choisies. La fonction amine, ne différant de la fonction imine que par la disparition de la double liaison, montre une réactivité très différente. Le changement d'hybridation du carbone ainsi que la présence d'une liaison NH amènent à la formation quasi-exclusive de polyéthylène pour ces complexes. La fonction iminophosphorane, analogue direct de la fonction imine, permettait d'accéder à toutes les structures voulues. En revanche, sa possible interaction avec l'aluminium ainsi que la différence électronique générée par la liaison P-N modifie son comportement vis-à-vis de l'éthylène et ces systèmes conduisent également à la formation de polymère. Les complexes phénoxy-éther semblent intéressants, la réactivité de ces complexes testés est similaire aux analogues phénoxy-imine avec une sélectivité observée dans la phase liquide. Malheureusement, cette étude n'a pas pu être poursuivie à cause de la fragilité de la

liaison C-O déjà mentionnée dans le chapitre II. On peut néanmoins supposer que l'obtention propre du complexe **6a** possédant un bras espaceur biphényle, produirait sélectivement de l'hexène-1 à partir d'éthylène.

Au vu de ces résultats, il est nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension du système phénoxy-imine. Il convient d'étudier plus en détails le mécanisme de formation de l'hexène-1. Ce travail a été décrit dans la partie suivante.

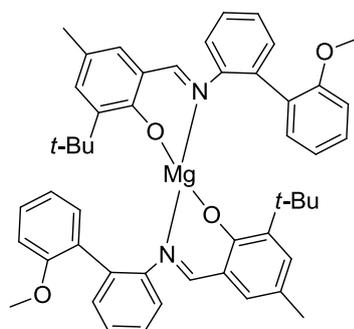
VIII- Experimental part^[1]

VIII-1 General

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-M-Braun). NMR solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3 Å molecular sieves. NMR spectra (^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) were measured on a BRUKER 300 MHz spectrometer at 25°C. NMR spectra of polymers (^{13}C) were measured on a Bruker DRX 400 MHz equipped with a PSEX 10mm probe. GC-MS analyses were recorded on an Agilent 6890 N apparatus equipped with a PONA or HP-5-MS column and an Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer. Elemental analyses were performed by Stephen Boyer (London Metropolitan University). GC analyses were performed on Agilent 6850 series II device equipped with auto samplers and fitted with PONA columns. DSC analyses were performed on TA instrument Q100. With exception of the compounds given below, all reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification. MAO was supplied by Chemtura as a 10% solution in toluene. BOMag was supplied by Chemtura as a 20% solution in heptane. Procedure for ligands 1a, 1b, 1d, 1f was described in Chapter II.

VIII-2 Synthesis of magnesium complexes

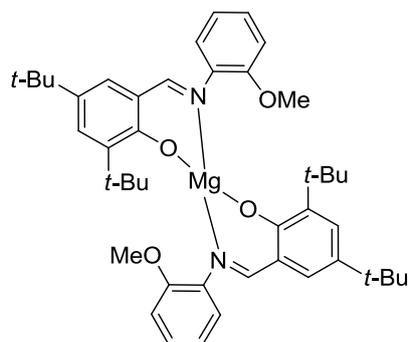
General procedure for the synthesis of complexes 10a, 10b, 10d, 10f: In a Schlenk to a solution of ligand in Et_2O at room temperature was added dropwise a solution of BOMag. The mixture colored immediately in fluorescent yellow and was stirred 2 h. The solution was concentrated and pentane was added to precipitate the complex. The solid was isolated by filtration *via* a cannula, washed with pentane and dried under vacuum.



Complex 10a: The general procedure was applied starting from ligand 1a and BOMag in Et_2O . Complex 10a was obtained (Yield = 60%) as a fluorescent yellow solid. ^1H NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.87 (s, 2H, N=CH), 7.31 (d, 2H, J = 2.3 Hz, Ar-H), 7.16 (m, 2H, Ar-H), 7.04 (t, 2H, J = 7.4 Hz, Ar-H), 6.95 (t, 2H, J = 7.7 Hz, Ar-H), 6.86 (m, 4H, Ar-H), 6.59 (m, 2H, Ar-H), 6.50 (s, 2H, Ar-H), 6.47-6.21 (m, 4H, Ar-H), 3.22 (s, 6H, O-CH₃), 2.16 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.75 (s, 18H,

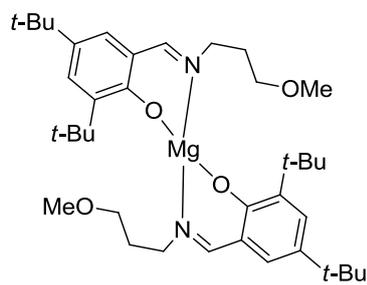
^[1] Pour les besoins des publications actuellement en cours de préparation ou déjà soumises, cette partie a été rédigée directement en anglais.

Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 174.4 (2C, CH), 170.0 (2C, C), 156.0 (2C, C), 152.9 (2C, C), 141.8 (2C, C), 133.9 (2C, CH), 133.6 (2C, CH), 132.4 (2C, C), 131.3 (2C, CH), 131.0 (2C, CH), 130.9 (2C, CH), 129.5 (2C, CH), 129.0 (2C, CH), 128.9 (2C, C), 125.4 (2C, CH), 124.5 (2C, CH), 123.4 (2C, CH), 120.5 (2C, C), 120.3 (2C, C), 59.9 (2C, CH₃), 35.6 (2C, C), 30.1 (2C, CH₃), 20.8 (2C, CH₃). Anal. Calcd. For C₅₀H₅₂N₂O₄Mg: C 78.07, H 6.81, N 3.64%. Found: C 77.82, H 6.94, N 3.22%.



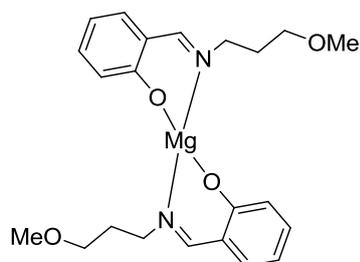
Complex 10b: The general procedure was applied starting from ligand 1b and BOMag in Et₂O. Complex 10b was obtained (Yield = 23%) as a fluorescent yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.60 (s, 2H, N=CH), 7.61 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, Ar-H), 7.19 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, Ar-H), 7.13 (m, 2H, Ar-H), 6.87 (m, 4H, Ar-H), 6.34 (m, 2H, Ar-H), 3.14 (s, 6H, O-CH₃), 1.42 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₃), 1.38 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75

MHz): δ = 171.5 (2C, C), 164.6 (2C, CH), 151.5 (2C, C), 142.1 (2C, C), 138.5 (2C, C), 133.8 (2C, C), 130.3 (2C, CH), 129.7 (2C, CH), 126.0 (2C, CH), 122.8 (2C, CH), 120.1 (2C, C), 116.8 (2C, CH), 111.3 (2C, CH), 55.3 (2C, CH₃), 35.6 (2C, C), 34.1 (2C, C), 31.8 (2C, CH₃), 29.6 (2C, CH₃).



Complex 10d: The general procedure was applied starting from ligand 1d and BOMag in Et₂O. Complex 10d was obtained (Yield = 73%) as a fluorescent yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.94 (s, 2H, N=CH), 7.63 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, Ar-H), 7.06 (d, 2H, *J* = 2.6 Hz, Ar-H), 3.62 (bs, 4H, CH₃O-CH₂), 3.20 (t, 4H, *J* = 5.7 Hz, CH=N-CH₂), 2.97 (s, 6H, O-CH₃), 1.65 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₃), 1.50

(m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.43 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 171.0 (2C, CH), 168.7 (2C, C), 140.4 (2C, C), 133.4 (2C, C), 129.4 (2C, CH), 128.5 (2C, CH), 119.9 (2C, C), 72.3 (2C, CH₂), 58.9 (2C, CH₂), 58.7 (2C, CH₃), 35.7 (2C, C), 34.1 (2C, C), 32.0 (2C, CH₃), 30.0 (2C, CH₃), 29.6 (2C, CH₂).



Complex 10f: The general procedure was applied starting from ligand 1f and BOMag in Et₂O. Complex 10f was obtained (Yield = 19%) as a fluorescent yellow solid. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.95 (s, 2H, N=CH), 7.14 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz, Ar-H), 7.06 (d, 2H, *J* = 7.6 Hz, Ar-H), 6.92 (m, 2H, Ar-H), 6.52 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz, Ar-H), 3.36 (m, 4H, CH₃O-CH₂), 3.27 (m, 4H, CH=N-CH₂), 3.14 (s, 6H, O-CH₃),

1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 170.5 (2C, C), 170.1 (2C, CH), 135.1 (2C, CH), 133.5 (2C, CH), 123.4 (2C, CH), 121.9 (2C, C), 114.2 (2C, CH), 71.4 (2C, CH₂), 58.9 (2C, CH₂), 58.4 (2C, CH₃), 30.9 (2C, CH₂).

VIII-3 Catalytic experiments (standard test)

All catalytic experiments were performed in a 6-parallel semi-batch autoclaves (T239). Reactions were carried out in a 35 mL stainless steel autoclave equipped with a mechanically stirred. In a classical procedure, the autoclave was preheated to 100°C and flushed with nitrogen cycles. After cooling to room temperature, the autoclave was filled with 500 equivalents of MAO solution in toluene and titanium pre-catalyst solution in toluene. The reactor was then pressurized with ethylene and heated at 30°C. During the reaction, the pressure was maintained constant with a replenishing flow of ethylene. After 1 h, the reaction was stopped, the autoclave cooled to 10°C and depressurized. The residual MAO was quenched with acidic methanol then a 10% H₂SO₄ aqueous solution. The organic phase was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the distribution of the oligomers obtained. The polymer formed was dried at 100°C overnight.

Thermal analysis of the polymers was conducted by using a DSC Q100 (TA Instruments). The samples (<10mg) were heated to 150°C and subsequently cooled to 0°C or -70°C at a rate of 10°C/min. A second heating until 180°C was used for data analysis. NMR spectra of polymer were performed with a mixture of deuterated and non deuterated *o*-dichlorobenzene as a solvent at 393K.