

Avis de Soutenance

Monsieur Morten INGEBRIGTSEN

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés
Développement d'anions à coordination faible et pontés, obtenus par chimie organométallique de surface, en tant qu'activateurs efficaces pour la polymérisation des oléfines

Travaux dirigés par Monsieur Christophe BOISSON et Monsieur Mostafa TAOUFIK

Soutenance prévue le **jeudi 28 mai 2026** à 10h00

Lieu : Université Lyon 1, Bâtiment Irène Joliot-Curie - Auditorium I au 3 rue Enrico Fermi à
Villeurbanne

Composition du jury proposé

M. Christophe BOISSON	Directeur de recherche	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Mme Fanny BONNET	Directrice de recherche	CNRS Lille	Rapporteuse
M. Robbert DUCHATEAU	Professeur honoraire	Université de Groningen (Pays-Bas)	Rapporteur
M. Evgueni KIRILLOV	Maître de conférences	Université de Rennes	Examineur
Mme Isabelle CERMELLI	Responsable Industriel	Centre de Technologie d'Ineos Lavera - Sausset-les-Pins (13)	Examinatrice
M. Emmanuel BEYOU	Professeur des universités	Université Lyon 1	Examineur
M. Mostafa TAOUFIK	CNRS Lyon	Invité	

Mots-clés : activateur sur support solide, catalyseur à site unique, métallocène, polyéthylène

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'appliquer une méthode de synthèse innovante, fondée sur la chimie organométallique de surface, pour la préparation et la caractérisation de nouveaux activateurs à base d'aluminate supportés hautement efficaces, agissant comme anions à faible coordination, destinés à la copolymérisation de l'éthylène et du 1-hexène en polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE). La première partie rend compte de l'immobilisation de $\text{AlH}_3\text{NMe}_2\text{Et}$ à la surface d'une silice déshydroxylée à 200 °C ($\text{SiO}_2\text{-200}$). Sur la base d'une caractérisation approfondie des espèces de surface, notamment par RMN à l'état solide à haut champ, le précurseur alane réagit sélectivement avec les silanols de surface, ce qui, après fonctionnalisation par le pentafluorophénol, donne lieu à une structure de surface d'anions à faible coordination pontés ($\mu\text{-WCA}$), qui agissent comme un activateur hautement efficace pour les précatalyseurs métallocènes dans la polymérisation de l'éthylène ($> 2\,000\text{ gPE g}^{-1}\text{ h}^{-1}$). À partir de ces résultats, la deuxième partie présente une synthèse modifiée en trois étapes permettant de préparer des $\mu\text{-WCA}$ à partir de

précurseurs d'alkylaluminium (AlMe_3 , AlEt_3 , $\text{Al}i\text{Bu}_3$) portant différentes amines tertiaires. Ces nouveaux μ -WCA ont été utilisés comme activateurs pour des complexes métallocènes MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) dans la copolymérisation éthylène/1-hexène afin d'étudier l'effet des amines tertiaires et des ligands auxiliaires dans la sphère de coordination du métal. À partir des résultats obtenus dans cette étude, la dernière partie de ce travail détaille la formulation de combinaisons complexe/activateur judicieusement choisies, y compris la synthèse de $\text{rac-Et}(\text{H4Ind})\text{ZrMe}_2$, dans le but d'obtenir un catalyseur formulé stable, ce qui a été réalisé avec succès.

Summary:

The aim of this work is to apply an innovative synthetic method based on surface organometallic chemistry for the preparation and characterization of novel highly efficient supported aluminate activators, weakly coordinating anions, for ethylene/1-hexene co-polymerization into linear low-density polyethylene (LLDPE). The first part reports the immobilization of $\text{AlH}_3\text{NMe}_2\text{Et}$ on the surface of a silica dehydroxylated at 200 °C ($\text{SiO}_2\text{-200}$). Based on thorough characterization of the surface species, in particular by high-field solid-state NMR, the alane precursor reacts selectively with surface silanols, which after functionalization by pentafluorophenol results in a bridged weakly coordinating anion (μ -WCA) surface structure, which act as a highly efficient activator for metallocene pre-catalysts in ethylene polymerization ($> 2\,000\text{ gPE g}^{-1}\text{ h}^{-1}$). From these findings, the second part presents a modified three-step synthesis to prepare μ -WCAs from alkyl aluminum pre-cursors (AlMe_3 , AlEt_3 , $\text{Al}i\text{Bu}_3$), bearing different tertiary amines. The novel μ -WCAs were employed as activators for MCl_2 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$) metallocene complexes in ethylene/1-hexene co-polymerization to study the effect of tertiary amines and ancillary ligands in the coordination sphere of the metal. Utilizing the results obtained from this study, the last part of this work details the formulation of judiciously chosen complex/activator combinations, including the synthesis of $\text{rac-Et}(\text{H4Ind})\text{ZrMe}_2$, with the goal of obtaining stable formulated catalyst, which was successfully achieved.