

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42478

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : VANCOMPENOLLE TOM

Ecole doctorale :EDSMRE

Laboratoire :UCCS

Discipline : Chimie

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Régis Gauvin
- Rapporteurs : Christophe Thomas, Abderrahmane Amgoune
- Examineurs : Frédérique Pourpoint

SOUTENANCE : 15 Novembre 2017 ,10h, amphi FRANCOIS C1, université lille 1

TITRE DE LA THESE :

Ligands et catalyseurs organométalliques supportés sur silice : preparation, caracterisation avancée et applications catalytiques

RESUME :

La préparation de catalyseurs hétérogènes comportant des sites actifs bien définis est de première importance, du fait des bénéfices attendus en termes d'efficacité et de compréhension. Dans cette optique, nous avons utilisé une approche de chimie organométallique de surface pour le développement de catalyseurs supportés à base de terres rares et d'aluminium, en nous fondant sur la RMN du solide avancée à haut champ pour la caractérisation au niveau moléculaire, notamment appliquée aux noyaux quadripolaires.

Ainsi, le greffage sur silice de dérivés benzyle de lanthane et amidures de terres rares a été étudié, ainsi que leur application dans différentes réactions catalytiques en polymérisation et chimie fine. L'impact de l'immobilisation est principalement visible sur la sélectivité de ces transformations, les espèces supportées se comportant différemment de leurs homologues moléculaires. De plus, plusieurs composés à base d'aluminium (dérivés salen, alkyls et chloro-alkyles) ont été immobilisés sur silice, générant ainsi des catalyseurs et cocatalyseurs pour la carbonatation d'époxydes et pour la polymérisation et l'oligomérisation des alcènes. Là encore, une forte influence du greffage a été observée, dans la nature des produits issus de la catalyse, avec par exemple le passage d'oléfines à chaîne courte à du polyéthylène suite à l'utilisation de cocatalyseur greffé en oligomérisation. Enfin, une nouvelle méthodologie pour l'introduction de fragments chélatants bidentates monoanioniques sur la silice a été présentée et appliquée à l'immobilisation de complexes de palladium et d'iridium. Les résultats catalytiques préliminaires sont encourageants.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order: 42478****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: VANCOMPENOLLE TOM**

Doctoral School : EDSMRE

Laboratory : UCCS

Discipline : Chemistry

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Régis Gauvin
- Referees : Christophe Thomas, Abderrahmane Amgoune
- Examiners : Frédérique Pourpoint

DEFENSE : 15 Novembre 2017 ,10h, amphi FRANCOIS C1, université lille 1**TITLE OF THE THESIS :**

Silica-supported ligands and organometallics: preparation, advanced characterization and catalytic applications

ABSTRACT :

The generation of heterogeneous catalysts featuring well-defined active centers is of high importance, considering the expected benefits in terms of efficiency and of understanding. We used the surface organometallic chemistry approach to address this issue, focusing on the grafting of rare-earth metals and aluminum derivatives onto silica, and relying mostly on advanced, high-field solid state NMR for detailed characterization at the molecular level, with an emphasis on quadrupolar nuclei. Thus, the grafting of lanthanum benzyl and rare-earth metal silylamide precursors onto silica was studied, along with applications in several catalytic processes related to polymerization and fine chemistry. The impact from the immobilization is mostly found in selectivity, as supported species behave differently from the molecular counterparts. Furthermore, several aluminum species (salen derivatives, along with alkyl and chloroalkyl complexes) were immobilized onto silica, affording catalysts and cocatalysts for the carbonation of epoxides and for the polymerization and oligomerization of olefins. There again, strong influence of the grafting was observed on the products resulting from catalysis, for instance shifting from short chain olefins to polyethylene upon use of grafted cocatalysts for oligomerization. Finally, a novel methodology for the introduction of chelating bidentate monoanionic fragments onto silica was introduced and implemented for palladium and iridium species' immobilization. Preliminary catalytic applications were encouraging.