

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE-PHYSIQUE
Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS)

THÈSE présentée par :

Julien EGLY

soutenue le : **11 décembre 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Synthèse de complexes métalliques et
leurs applications en polymérisation de
polyesters, en catalyse et en photo-
physique.**

THÈSE dirigée par :

M. BELLEMIN-LAPONNAZ Stéphane Directeur de recherche CNRS, IPCMS, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. MEZAILLES Nicolas

M. ROUSSEAU Alain

Directeur de recherche CNRS, LHFA, Toulouse

Ingénieur de recherche INSA de Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY

Mme SCHNEIDER Nathanaëlle

M. STEFFANUT Pascal

Chargée de recherche CNRS, IPFV, Paris

CLARIANT AG, Muttentz

Remerciement

Un grand merci à Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ pour m'avoir accueilli dans son équipe et à sa disponibilité quotidienne, permettant de ainsi de nombreux échanges qui ont été indispensables à la réussite ce projet

Je tiens à remercier Dr. Nicolas MEZAILLES, Dr. Alain ROUSSEAU, Dr. Nathanaëlle SCHNEIDER et Dr. Pascal STEFFANUT pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de thèse en tant que membre du jury.

Je remercie fortement Ismail BEN YOUSSEF, qui sans lui, les différents essais de polymérisation auraient été beaucoup plus compliqués à réaliser. Je souhaiterais aussi le remercier pour tout le temps qu'il a investi pour ce projet. De même, je remercie le laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de Lyon pour m'avoir donné l'accès au réacteur pilote, tout le long de ces trois dernières années.

Bien sûr je tiens à remercier toute la team Bellemin, à commencer par Thierry ACHARD et Aline MAISSE-FRANCOIS, pour leur soutien et leur bonne humeur quotidienne au laboratoire. Je remercie aussi tous les docteurs qui m'ont précédé au sein de cette merveilleuse équipe : Mathilde, Maya et Yannick ainsi que tout particulièrement Damien.

Je tiens à remercier toute l'équipe du Département des Matériaux Organiques (DMO) de l'IPCMS pour leur accueil chaleureux et d'avoir rendu ces trois dernières années un peu plus intéressantes et enrichissantes, jours après jours. Je tiens à remercier particulièrement Emilie COUZIGNE, Emilie VOIRIN et Nicolas BEYER et l'infatigable Benoît HEINRICH pour leur support technique et scientifique. Je remercie également Matteo MAURO pour ses conseils et son expertise dans le domaine de la photo-physique. Je tiens aussi à remercier tous les anciens et actuels thésards du DMO avec qui j'ai pu échanger tout le long de ma thèse, et qui ont su ou me supporte encore au quotidien : Nico, Anna, Sophie, Marion, Manouel, Flavien, Matthieu, Melania, Samir, Nesrine et Florian.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'IPCMS, notamment Marie-Noëlle LALLOZ et Céline KIEFFER.

Je souhaite remercier les membres des différents plateformes analytiques de l'Université de Strasbourg, notamment Emeric WASIELEWSKI du service RMN de l'ECPM, Lydia KARMAZIN et Corinne BAILLY du service de radiocristallographie, Martine HEINRICH et Noémie SCHNEIDER du service d'analyses, de mesures physiques et spectroscopie optiques et Jean-Marc STRUB du service de masse de l'ECPM pour leur chaleureux accueil et leur coopération d'un professionnalisme exemplaire.

Je remercie la compagnie CLARIANT pour m'avoir financé durant ces trois années et de m'avoir permis de réaliser quelques expériences sur leur site de Bâle. Je remercie en particulier Mohamed SIDQI, Cornelia FRITZE et William MARCHEGANI.

Je remercie également la région Grand Est pour m'avoir co-financé.

Je tiens aussi à remercier ma famille, mon père Guy, ma mère Valérie et mon petit frère Thomas qui ont toujours été présents depuis le début de cette aventure.

Sommaire

Introduction générale **11**

CHAPITRE 1 : Etudes bibliographiques **13**

I.	Histoire du polyéthylène téréphtalate et évolution du marché	15
II.	La synthèse du polyéthylène téréphtalate.....	17
II.1	Polymérisation par la voie DMT (DiMéthyl Téréphtalate).....	17
II.2	Polymérisation directe par la voie PTA (Pure Terephthalic Acid)	18
II.3	Polymérisation via l'oxyde d'éthylène	18
II.4	La polycondensation	19
II.5	La polymérisation à l'état solide	20
III.	Les dégradations du PET lors de la polymérisation	21
III.1	Fonctions vinyliques terminales.....	21
III.2	Le diéthylène glycol	22
III.3	L'acétaldéhyde	24
III.4	Jaunissement du PET	25
III.5	Formation de polyènes	25
III.6	Dégradation thermo-oxydative.....	26
IV.	La catalyse métallique	28
IV.1	Le principe	28
IV.2	Les différents catalyseurs utilisés pour la polycondensation.....	31
IV.2.1	L'antimoine.....	31
IV.2.2	Le titane.....	32
IV.2.3	Le germanium.....	35
IV.2.4	Les autres métaux.....	35
IV.3	La sélectivité du catalyseur	36
V.	Conclusion.....	39

CHAPITRE 2 : Développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de citrate de titane pour la polymérisation du polyéthylène téréphtalate **41**

I.	Introduction	43
I.1	Le titane comme alternative à l'antimoine pour la production du PET	43
I.1.1	Les objectifs et contraintes liés au développement d'un nouveau catalyseur.....	43
I.1.2	Exemples de catalyseurs commerciaux à base de titane	45
I.2	Valorisation du trichloro éthanolate de titane (TiCEt)	48
I.2.1	La catalyse Ziegler-Natta pour la production de polyoléfines.....	48
I.2.2	TiCl ₄ -MgCl ₂ , troisième génération de catalyseurs de type Ziegler-Natta	50

II. Activité des complexes de titane pour la production de polyéthylène téréphtalate	52
II.1 Formation de polyéthylène téréphtalate : introduction	52
II.1.1 Le réacteur pilote	52
II.1.2 L'étape d'empâtage et d'estérification	53
II.1.3 L'étape de polycondensation	54
II.1.4 Caractérisation du polyéthylène téréphtalate (PET)	55
II.2 Études de référence avec des catalyseurs commerciaux.....	57
II.2.1 Définition et composition des catalyseurs utilisés en référence.....	57
III.2.2 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	58
III.2.3 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères obtenus avec les catalyseurs de références.....	60
III.2.4 Comportement thermique des polymères obtenus avec les catalyseurs de référence.....	62
III.2.5 Conclusion.....	63
III. Synthèse de citrates de titane	66
III.1 Les différentes voies de synthèse des citrates de titane.....	66
III.1.1 Synthèse à partir d'alcoolate de titane $Ti(OR)_4$	66
III.1.2 Synthèse à partir de précurseurs métalliques de type chlorure de titane(IV) $TiCl_4$	67
III.2 Synthèse des sels de citrate de titane à partir de $TiCl_3OEt$	71
III.2.1 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3]K_2$	71
III.2.2 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Mg$	72
III.2.3 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Ca$	75
III.2.4 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Zn$	76
III.2.5 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3NH_4]_2Zn$	76
III.3 Préparation des catalyseurs à partir de $Ti(OiPr)_4$	78
III.3.1 Préparation des sels de citrate de titane de formule $[Ti(H_2Cit)_3]Li_2$ et $[Ti(H_2Cit)_3]Na_2$	78
III.3.2 Préparation des sels de citrate de titane de formule $Ti(H_2Cit)_3(Me_4N)_2$ $Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)_2$ et $Ti(H_2Cit)_3(Bu_4N)_2$	79
III.3.3 Préparation de sels de citrate de titane de type $[Ti(H_2Cit)_3M]_2Zn$ avec $M^+ = Li^+, Na^+, Me_4N^+, Me_3BnN^+$	80
III.4 Conclusion.....	81
IV. Etudes des nouveaux catalyseurs en polycondensation du PET	82
IV.1 Les sels de citrates de type $[Ti(H_2Cit)_3M_2]$ avec $M^+ = Li^+, Na^+$ et K^+	82
IV.1.1 Temps de polymérisation en fonction du catalyseur	82
IV.1.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères obtenus.....	83
IV.1.3 Comportement thermique des polymères	86
IV.1.4 Conclusion	87
IV.2 Les sels de citrates de type $[Ti(H_2Cit)_3K]_2M$ avec $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ et Zn^{2+}	88
IV.2.1 Temps de polymérisation en fonction du catalyseur	88
IV.2.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères	89

IV.2.3 Comportement thermique des polymères	91
IV.2.4 Conclusion	92
IV.3 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}]_2\text{Zn}$ avec $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ et Me_3BnN^+	92
IV.3.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	92
IV.3.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères	93
IV.3.3 Comportement thermique des polymères	95
IV.3.4 Conclusion	96
IV.4 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{M}_2$ avec $\text{M}^+ = \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$ et Me_3BnN^+	97
IV.4.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	97
IV.4.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères	98
IV.4.3 Comportement thermique des polymères	99
IV.4.4 Conclusion	100
V. Polymérisation en présence d'additifs : amélioration de la cinétique de réaction et de la couleur	101
V.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	101
V.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères	102
V.3 Comportement thermique des polymères	104
V.4 Conclusion	105
VI. Conclusion générale du chapitre et perspectives.	106

CHAPITRE 3 : Développement et étude de nouveaux catalyseurs hétérogènes de polycondensation à base de titane **113**

I. Introduction	115
I.1 L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la production de polyéthylène téréphtalate.....	115
I.1.1 Les oxydes métalliques	115
I.1.2 Les matériaux lamellaires.....	115
I.1.3 Zéolites et matériaux poreux	116
I.2 Avantages et inconvénients de la catalyse hétérogène	117
II. Synthèse des catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA	118
III. Etude des nouveaux catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA en polycondensation du PET	121
III.1 Etude dans les conditions expérimentales standards avec l'ajout du catalyseur avant la polycondensation (deuxième étape)	121
III.1.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	122
III.1.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères	123
III.1.3 Comportement thermique des polymères	125
III.1.4 Conclusion.....	125
III.2 Ajout du catalyseur lors de l'étape d'empatage (première étape)	126
III.2.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	126

III.2.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères	127
III.2.3 Comportement thermique des polymères	129
III.2.4 Conclusion.....	130
III.3 Polymérisation en présence d'additifs : amélioration de la cinétique de réaction et de la couleur du PET	130
III.3.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur	130
III.3.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères	132
III.3.3 Comportement thermique des polymères	133
III.3.4 Conclusion.....	134
IV. Conclusion et perspectives	136

CHAPITRE 4 : Déshydrogénation oxydante d'amine primaire en nitrile catalysée par des complexes de ruthénium(II) sans oxydant et sans accepteur d'hydrogène

137

I. Introduction	139
II. Conversion d'amine primaire en nitrile par des réactions de déshydrogénation	141
II.1 Réaction de déshydrogénation oxydative (ODH) en présence de dioxygène	141
II.1.1 La catalyse homogène au ruthénium.....	142
II.1.2 La catalyse hétérogène au ruthénium en présence de dioxygène.....	148
II.2 Réaction en présence d'un accepteur d'hydrogène	149
II.3 Réaction en absence d'oxydant et/ou d'accepteur d'hydrogène	149
II.3.1 Réaction homogène « acceptorless deshydrogenation » sans additif	151
II.3.2 Réactions homogènes « acceptorless deshydrogenation » avec additif.....	154
II.3.3 Réaction « acceptorless deshydrogenation » hétérogène	155
III. Conclusion.....	156

CHAPITRE 5 : Synthèse de complexes luminescents de cuivre et étude de l'influence des ligands phosphine sur les propriétés photo-physiques

161

CHAPITRE 6: Partie expérimentale

163

Abréviations

PET : Polyéthylène téréphtalate

PBT : Polybutylène téréphtalate

PBS : Polybutylène succinate

EG : Ethylène glycol

BDO : Butanediol

DMT : Téréphtalate de diméthyle

PTA : Purified Terephthalic Acid

IPA : Acide isophtalique

BHET : Bis-(2-hydroxyéthyl)téréphtalate

DEG : Diéthylène glycol

DE : Etape d'estérification

PC : Etape de polycondensation

Mn : Masse molaire moyenne en nombre

Mw : Masse molaire moyenne en poids

Ip : Indice polydispersité

t. a. : Température ambiante

T_{hc1} : Première température de cristallisation froide

T_{f1} : Première température de fusion

χ_{c1} : Premier degré de cristallisation

T_{c2} : Température de cristallisation chaude

T_g : Ta température de transition vitreuse

T_{hc3} : Deuxième température de cristallisation froide,

T_{f2} : Deuxième la température de fusion

χ_{c3} : Deuxième degré de cristallisation

équiv. : Equivalent

Cit : Citrate

Me : Méthyle

Et : Ethyle

iPr : Isopropyle

Bu : Butyle

Ph : Phényle

Bn : Benzyle

TfO⁻ : Ion triflate

NHC : Carbène N-Hétérocyclique

RMN ou NMR : Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry)

TGA ou ATG : Analyse thermogravimétrique

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

Introduction générale

A travers ce manuscrit, nous allons étudier les propriétés de trois métaux de transition, le titane, le ruthénium et le cuivre. appliqués dans trois différents domaines, la polycondensation de polyester, la double déshydrogénation d'amine et en photo-physique respectivement. Ce manuscrit est composé de deux parties indépendantes. Les métaux de transitions

La première partie sera axée sur l'étude de complexes de titane comme nouveaux catalyseurs de polycondensation du polyéthylène téréphtalate (PET) et d'autres polyesters. Elle englobe les **chapitres I, II et III**. Ce projet a été initié par la compagnie CLARIANT® dans le but de valoriser le trichloroéthanolate de titane (TiCl_3OEt), un produit secondaire de l'industrie, comme un potentiel précurseur de titane pour la préparation de catalyseurs.

Le **chapitre I** sera centré sur l'étude bibliographique dans le but de définir la problématique de projet et les objectifs à atteindre. Nous étudierons les différentes voies de synthèse du PET ainsi que les réactions de dégradations présentes lors de la polymérisation et les impacts qu'elles peuvent avoir sur la qualité du polymère. Nous examinerons aussi les différents systèmes catalytiques actuellement utilisés dans l'industrie ainsi que ceux qui sont encore à l'étude. Cette partie doit permettre de nous apporter la compréhension nécessaire de ce type de chimie afin de pouvoir développer nos futurs catalyseurs.

Le **chapitre II** sera centré autour de la synthèse de sels de citrate de titane, dérivés de TiCl_3OEt et de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, incorporant des cations de nature différente (alcalins, ammoniums, ions dicationiques). L'activité catalytique de nos sels sera aussi évaluée lors de polymérisation du PET, comparées à celles de différents catalyseurs commerciaux à base d'antimoine ou de titane. Les polyesters obtenus seront aussi analysés afin de déterminer leurs compositions, leurs couleurs et leurs propriétés thermiques. Et finalement certains de ces catalyseurs seront aussi tester en présence d'additifs et pour la polymérisation d'autres polyesters comme le polybutadiène téréphtalate.

Le **chapitres III** sera axé sur l'élaboration et l'étude de systèmes catalytiques à caractère plus hétérogène à base de titane et diacides aromatiques tels que l'acide téréphtalique. De même que précédemment, ces catalyseurs seront étudiés en polymérisation du PET. Les différents polymères seront aussi analysés afin de déterminer l'influence du catalyseur lors de polymérisation et ses impacts sur la qualité des chaînes de polymère.

La seconde partie du manuscrit, composée des **chapitres IV et V**, rassemble deux projets annexes dont les résultats ont déjà été publiés.

A travers le **chapitre IV**, nous étudierons la double déshydrogénation catalysée d'amines primaires en nitriles sans ajout d'accepteur d'hydrogène ou d'oxydant supplémentaire. Cette réaction est intéressante car elle permet de préparer en une unique étape des nitriles dans des conditions plus douces ou moins dangereuses et toxiques que celles habituellement utilisées (ammonoxidation, cyanation). De plus le dihydrogène est théoriquement le seul sous-produit de cette réaction, un composé qui peut être facilement valorisable, notamment dans le secteur de l'Énergie.

Nous commencerons par une étude bibliographique afin de déterminer quels sont les métaux capables de catalyser cette réaction. Puis nous étudierons un complexe commercial de ruthénium(II), le $[\text{Ru}(\text{p-cym})\text{Cl}_2]_2$, comme catalyseur de double déshydrogénation d'amines primaires en nitriles sans présence d'oxydant supplémentaire ou d'accepteur d'hydrogène. Bien que ce catalyseur soit dépourvu de ligand, il démontre une bonne activité catalytique. Les rendements obtenus en nitriles dépendent fortement de la nature du substrat, les amines aliphatiques permettent d'obtenir de bons rendements en nitrile tandis que les amines benzyliques amènent des rendements et des sélectivités plus faibles. Finalement, nous nous intéresserons à la synthèse et à l'étude de nouveaux complexes de ruthénium(II) cationiques dans l'objectif d'améliorer les rendements et la sélectivité. Ces complexes originaux sont stabilisés par un ligand bidendate carbénique NHC-thioéther. De même que précédemment, la nature du substrat influe fortement les rendements obtenus.

Le **chapitre V**, présenté sous la forme d'une unique publication, est centré sur l'élaboration et l'étude de différents complexes métalliques de cuivre(I) stabilisés par des ligands de type phosphine. Leurs synthèses originales par mécanochimie permettent de rapidement et aisément obtenir des complexes di-nucléaires. De plus ces complexes montrent une très forte luminescence sous irradiation ultra-violette. Potentiellement, ces composés peuvent être des candidats au remplacement des métaux rares (iridium, platine) dans les dispositifs photo-électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques ou OLED.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

I. Histoire du polyéthylène téréphtalate et évolution du marché

Le polyéthylène téréphtalate (ou PET) fut breveté par les chimistes anglais James Tennant Dickson et John Rex Whinfield en 1941.¹ La société DuPont ouvrit le premier site de production industrielle de fibres de polyéthylène téréphtalate aux Etats-Unis en 1953 et le commercialisa sous le nom de *Dacron*.² Le PET fut le premier polyester à être développé industriellement. Par la suite, la société britannique ICI le commercialisa sous le nom de *Terylene* à travers le monde en 1955.²

Le polyéthylène téréphtalate est un polyester linéaire, aromatique et semi-cristallin (**Figure 1**). Sa structure moléculaire lui confère certaines propriétés physico-chimiques intéressantes comme une bonne résistance chimique, une imperméabilité à certains gaz et une forte résistance mécanique aux chocs.

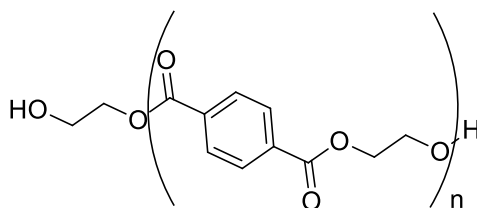


Figure 1 : Structure moléculaire du polyéthylène téréphtalate.

De par ses bonnes propriétés mécaniques, le PET a d'abord été produit essentiellement pour la fabrication de fibres synthétiques. Ainsi le PET est une matière de qualité pour la production de vêtements du quotidien ou de fibres industrielles pour l'industrie des pneumatiques, par exemple. Le PET est aussi utilisé dans le secteur de l'emballage et du conditionnement alimentaire ou pharmaceutique, que ce soit sous forme de films ou de contenants (bouteilles, récipients divers) notamment du fait de ses très bonnes propriétés barrières aux gaz. Ses propriétés ainsi que son utilisation dépendent fortement des conditions expérimentales de la polymérisation de celui-ci. Par exemple, un PET destiné à la fabrication de textile nécessite une viscosité intrinsèque proche de 0,7 dL/kg tandis qu'un polyester pour fabriquer des bouteilles demande une viscosité de 1 dL/kg.

La découverte du PET et de ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques a suscité de l'intérêt pour la synthèse de nouveaux polyesters. Ainsi, les parties aromatiques et aliphatiques ont pu être aisément modifiées amenant le développement industriel d'autres polyesters thermoplastiques comme le polytriméthylène téréphtalate (PTT), le polybutylène téréphtalate (PBT) ou encore le

polyéthylène naphtalate (PEN). Comparé au PET, les propriétés thermiques sont principalement affectées, notamment par la modification des températures de fusion T_f et de transition vitreuse T_g (**Tableau 1**).

Polyester	T_g (°C)	T_f (°C)
Polyéthylène téréphtalate ³	70	255
Polytriméthylène téréphtalate ⁴	45	228
Polybutylène téréphtalate ⁵	48	225
Polyéthylène naphtalate	121	270

Tableau 1: Température de transition vitreuse (T_g) et de fusion de divers polyesters (T_f).

Le PTT a une meilleure élasticité et un meilleur drapé que le PET, ce qui en fait un polymère adapté à la préparation de fibres et autres mono-filaments pour la production de tapis et de vêtements. Le PBT est utilisé dans la production de fibres pour le textile ainsi que dans le secteur automobile et de l'énergie (interrupteurs, pièces isolantes). Du fait de sa forte rigidité et de sa résistance aux rayonnements ultra-violet, le PEN a été fortement utilisé pour la production de pellicules photographiques de type APS (Advanced Photo System de la société Kodak) jusqu'en 2011. A présent, il est majoritairement utilisé pour la production de fibres industrielles, de contenants destinés aux sodas ainsi que dans la préparation de dispositifs électroniques.

De par leurs nombreuses utilisations (fibres, emballages, pièces industrielles...) et leur importante production mondiale, les polyesters sont considérés de nos jours comme l'une des grandes familles de thermoplastiques au même titre que les polyoléfin. La production de PET représente le plus gros tonnage de polyesters à travers le monde. En 2014, la production mondiale de PET a été établie à 42 millions de tonnes et prévoit atteindre 73 millions de tonnes en 2020.^{6,7}

Bien que le PET soit actuellement le polyester le plus produit, la technologie et les procédés développés pour sa production industrielle ont pu être adaptés à la polymérisation des autres polyesters. Ainsi la suite du manuscrit sera essentiellement concentrée sur le PET et le terme polyester lui sera réservé.

II. La synthèse du polyéthylène téréphtalate

Le PET est obtenu par polymérisation en deux étapes distinctes. La première étape correspond à la formation d'oligomères de PET (chaîne courte). La seconde étape consiste en une polycondensation de ces oligomères pour former le polymère final. La synthèse par condensation directe de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique semble être la voie de polymérisation la plus simple. Cependant au début du développement industriel du PET, l'acide téréphtalique comprenait des impuretés qui, en réagissant lors de la polymérisation, engendraient une coloration du polyester, qui peut être problématique pour la production de bouteilles. Ainsi deux procédés majeurs industriels ont été développés : le premier procédé fut par la voie dite DMT avec le diméthyle de téréphtalate, qui était plus simple à purifier que l'acide téréphtalique. Le second procédé développé industriellement fut par la voie dite PTA directement à partir de l'acide téréphtalique dès la découverte d'un procédé de purification du monomère par la société Amoco en 1966.^{8,9}

II.1 Polymérisation par la voie DMT (DiMéthyl Téréphtalate)

La première étape de transestérification est effectuée sous une pression de 1 à 8 bars entre 160 °C et 200 °C (**Figure 2**).^{10,11} Ce type de réaction étant équilibré et lent, l'éthylène glycol est introduit en excès avec rapport molaire EG/DMT proche de 2. Le méthanol, sous-produit de la réaction, est constamment retiré du milieu réactionnel par distillation. Toujours dans le but d'accélérer la première étape, la réaction peut être catalysée par la présence des sels métalliques tels que l'acétate de zinc ou l'acétate de manganèse.¹² Le produit majoritaire obtenu après cette étape est le bis(2-hydroxyethyl) téréphtalate (BHET).¹⁰

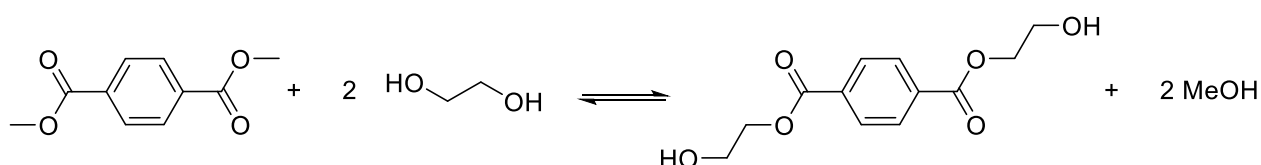


Figure 2 : Réaction de transestérification entre le diméthyl téréphtalate DMT et l'éthylène glycol.

II.2 Polymérisation directe par la voie PTA (Pure Terephthalic Acid)

Depuis le développement du procédé Amoco en 1966, la polymérisation par voie PTA est devenue la technique la plus utilisée dans l'industrie du PET. A l'instar de la voie DMT, la polymérisation via l'acide est un procédé en deux étapes. La première étape dite étape d'estérification direct (ou DE pour *Direct Esterification*) entre l'éthylène glycol et l'acide téréphtalique (**Figure 3**). La réaction est effectuée entre 2,7 et 5,5 bars de diazote à haute température.¹¹ Le ratio molaire EG/PTA est maintenu inférieur à 1,5 afin de minimiser la formation de diéthylène glycol. L'eau est constamment éliminée par distillation afin de déplacer l'équilibre vers la formation des oligomères. Contrairement à la réaction de transestérification, cette étape ne nécessite pas de catalyseur, bien que la cinétique pourrait être augmentée par la présence de catalyseurs organiques basiques (amines) ou métalliques notamment l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 .¹¹ Le BHET est principalement formé lors de cette étape ainsi que des oligomères.

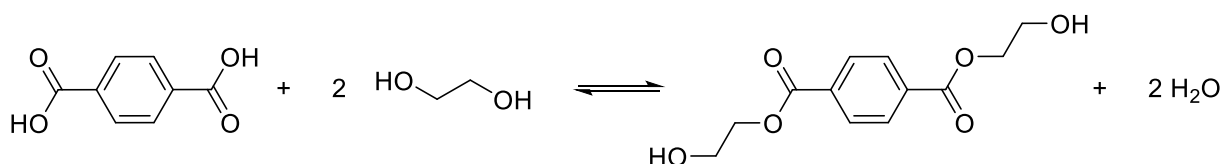


Figure 3 : Réaction d'estérification entre le PTA et l'éthylène glycol.

Cette voie apporte plusieurs avantages par rapport à la voie DMT :

- Rendement global augmenté de 15%
- Formation d'eau au lieu du méthanol lors de l'étape d'estérification
- Pas d'utilisation de catalyseur de transestérification
- Masses molaires du PET plus élevées
- Réduction des coûts de stockage (le PTA ayant une masse molaire plus faible que celle du DMT)

II.3 Polymérisation via l'oxyde d'éthylène

Plusieurs brevets^{13,14} décrivent la production de BHET par ouverture de l'oxyde éthylène (ou oxirane), catalysée par des amines. Cette méthode est économiquement viable car l'oxyde d'éthylène est le précurseur de l'éthylène glycol. Bien que le BHET obtenu soit de bonne qualité, les problèmes

de toxicité et de sécurité liés à l'utilisation de l'oxirane au sein des unités de production de PET sont encore un frein au développement de cette technique (**Figure 4**).

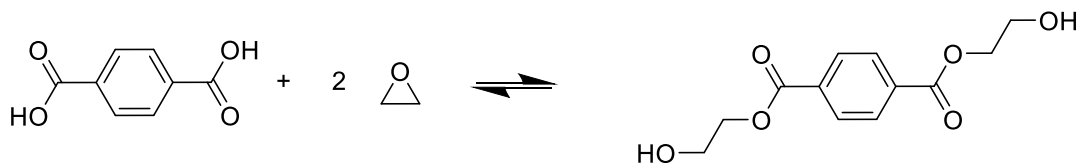


Figure 4 : Préparation du BHET via ouverture de l'oxyde d'éthylène.

II.4 La polycondensation

La polycondensation est une étape importante pour la formation du polyester. Les différents produits d'estérification (BHET et oligomères) réagissent entre eux dans le but d'augmenter le degré de polymérisation et la masse molaire des chaînes de polymère. Les intermédiaires réagissent suivant des réactions d'estérifications et de transestérifications. La polycondensation est généralement effectuée entre 250 °C et 290 °C sous vide (pression inférieure à 1 mbar) afin d'éliminer l'éthylène glycol et l'eau, sous-produits de cette étape.¹⁰ L'augmentation de la force exercée sur l'agitateur mécanique durant la polycondensation peut être directement corrélée à l'augmentation de viscosité du polymère fondu. Dès lors que la viscosité cible est atteinte, le milieu réactionnel est ramené à la pression atmosphérique par injection d'un gaz inerte, le plus souvent du diazote, afin de ralentir grandement la polycondensation.

A haute température de polycondensation, des réactions secondaires et de dégradations sont possibles et coexistent avec celles de polymérisation (estérification et transestérification). Les produits issus de ces réactions peuvent affecter les propriétés mécaniques, thermiques ou colorimétriques du polyester. En effet la présence de diéthylène glycol dans la chaîne polymère, formé par dimérisation de deux molécules d'éthylène glycol,¹⁵ engendre une baisse des propriétés thermiques et mécaniques du polymère.¹⁶ D'autres produits de dégradation peuvent aussi avoir un impact négatif sur la couleur du PET, généralement traduit par un jaunissement qui est gênant pour l'application bouteille.

La polycondensation est une opération obligatoire mais complexe pour la formation du PET. La cinétique des réactions de polymérisation est lente. Toute augmentation de la température augmenterait la vitesse de polycondensation au détriment de la qualité du polyester. En effet les

réactions secondaires sont d'autant plus favorisées à hautes températures. L'utilisation de catalyseurs est donc une nécessité pour achever une polycondensation rapide tout en évitant la détérioration du polymère. De plus la sélectivité et l'activité du catalyseur doivent être optimales pour minimiser la formation de sous-produits et apporter les bonnes propriétés au polyester. Des dérivés d'antimoine ou de germanium sont encore utilisés comme catalyseurs industriels bien que de nouveaux catalyseurs à base de titane commencent à apparaître sur le marché.

Un autre paramètre important à contrôler durant la polycondensation est la viscosité du polymère. Elle augmente en fonction du temps et du degré de polymérisation. En effet, plus les chaînes de polymères croissent, plus le milieu devient visqueux. Cependant pour obtenir un polyester de bonne qualité, les sous-produits, essentiellement l'éthylène glycol et l'eau, doivent être éliminés pendant la réaction. Or une viscosité trop importante devient gênante pour la diffusion et l'élimination de ces produits. Ainsi le milieu est maintenu relativement fluide avec une viscosité proche de 0,7 dL/kg, limitant ainsi la masse molaire des polymères à environ 30 000 kg/mol. Un polyester obtenu après polycondensation aura de bonnes propriétés pour le grade fibre., mais nécessite une étape supplémentaire de polymérisation pour atteindre le grade bouteille.

Pour atteindre une viscosité et une masse molaire plus élevées, nécessaire pour la production de bouteilles, le polyester doit subir une étape de polymérisation supplémentaire. La polycondensation à l'état fondu n'étant plus envisageable du fait des réactions secondaires de plus en plus nombreuses et de la viscosité grandissante, il est nécessaire de changer de méthode et d'effectuer une polymérisation à l'état solide.

II.5 La polymérisation à l'état solide

Pour obtenir des polyesters de très haute masse molaire avec une meilleure viscosité tout en minimisant les réactions secondaires, une méthode de polymérisation à l'état solide a été développée. La post-condensation solide permet ainsi d'obtenir des polyesters ayant des masses molaires supérieures à 40 000 kg/mol. Le polyester à l'état solide est chauffé sous vide à des températures plus basses que celles de la polycondensation, généralement entre 190 °C et 220 °C. Les réactions secondaires étant moins favorables à basse température, leurs cinétiques sont d'autant plus lentes que celles de polycondensation. La réaction nécessite un temps de plusieurs heures. De plus pour accélérer ce processus, un catalyseur, notamment des dérivés de zinc, peut être ajouté.^{17,18}

III. Les dégradations du PET lors de la polymérisation

Pendant la polymérisation, la haute température favorise la formation de sous-produits secondaires ou de dégradation, impactant directement les propriétés du polymère. Bien que la dégradation thermique du PET soit étudiée depuis une soixantaine d'années, les mécanismes chimiques ne sont pas encore totalement élucidés et sont encore sujets à débats dans la communauté scientifique. Ces dégradations ne sont pas exclusives à la synthèse du polymère mais peuvent aussi se produire lorsque le PET est refondu et réextrudé pour une réutilisation ultérieure. Minimiser ou inhiber ces réactions est donc aussi un objectif pour la filière du recyclage du PET et des autres polyesters de la même famille.

III.1 Fonctions vinyliques terminales

L'une des réactions de dégradation clef intervenant lors de la polymérisation est la pyrolyse de la fonction ester. Celle-ci a pour conséquence la cassure de la chaîne de polymère avec la formation d'extrémités vinyliques et de fonctions acide terminales. Le mécanisme proposé par Zimmerman¹⁹ est semblable à un mécanisme de pyrolyse d'un ester.²⁰ Il s'agit d'une coupure non-homolytique via un intermédiaire à six centres amenant une réaction sigmatropique de 6 électrons (**Figure 5**). La nature non radicalaire de cette coupure a été justifiée par Buxbaum en 1968.²¹ En effet l'ajout de piègeurs de radicaux n'a pas permis d'inhiber cette dégradation.

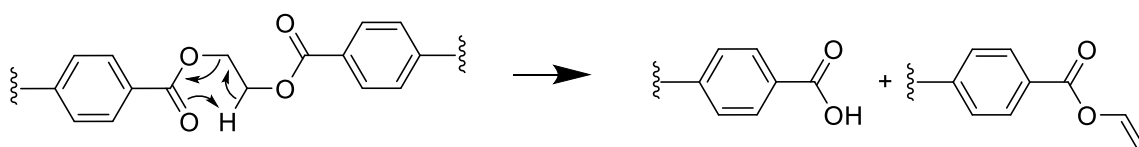


Figure 5 : Coupure non homolytique de la liaison ester.

En 1991, les études menées par McNeil et Bounekhel²² sur les dégradations thermiques des polyesters aromatiques et l'analyse des produits résiduels, notamment des gaz émis. Par analyse thermique et volumétrique, la formation de monoxyde et dioxyde de carbone a été observée lorsque que les polyesters sont chauffés au-delà de 300 °C. Le mécanisme de pyrolyse ne permettant pas

d'expliquer la formation de ces composés, les auteurs suggèrent plusieurs mécanismes par coupures radicalaires (**Figure 6**).²²

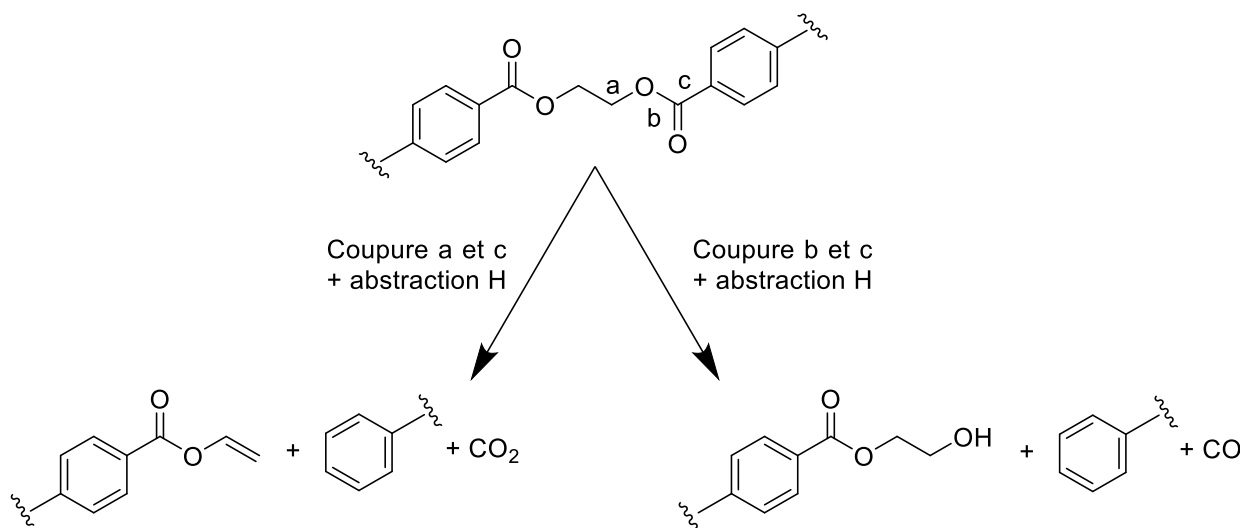


Figure 6 : Mécanismes proposés permettant d'expliquer la formation de CO et CO₂.

Les chaînes de dégradations proposées par McNeil et Bounekhel, bien qu'elles fassent intervenir des réactions radicalaires, sont compatibles avec les observations de Zimmerman¹⁹ et Buxbaum.²¹ En effet, les coupures homolytiques se faisant uniquement par dismutation radicalaire, celles-ci ne sont pas affectées par un piègeur de radicaux, qui stoppent uniquement les réactions en chaînes.

III.2 Le diéthylène glycol

Une forte quantité de diéthylène glycol (DEG) est produite lors de la polymérisation du PET, principalement durant la phase d'estérification. Issu principalement de l'éthérification de deux molécules d'éthylène glycol, ce composé peut ensuite s'insérer dans la chaîne de polymère. Ceci a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse impactant plus directement les propriétés mécaniques du matériau. La cristallinité est aussi réduite, fragilisant encore plus le polymère face aux réactions de dégradations. De plus, la stabilité thermique s'en trouve aussi diminuée, et peut être rendue problématique lors de la mise en forme du polyester, par exemple pour une production de bouteilles.

Plusieurs mécanismes de formation du DEG sont aujourd'hui admis²³. En 1970, Hovenkamp et Munting¹⁵ suggèrent que le DEG est formé suivant la réaction de glycolyse d'une fonction ester terminale (**Figure 7**). Cette réaction est connue en présence d'acides minéraux forts comme l'acide sulfurique mais reste peu courante pour des acides organiques faibles, comme l'acide téréphtalique. Certains auteurs^{24,25,26}, proposent aussi que le DEG soit formé par une réaction d'éthérification directe entre deux unités d'alcool. Des études cinétiques^{25,27,28}, ont permis de démontrer que la vitesse de condensation d'une unité éthylène glycol libre avec une unité d'éthylène glycol terminale était plus élevée que celle de la condensation entre deux molécules libres.

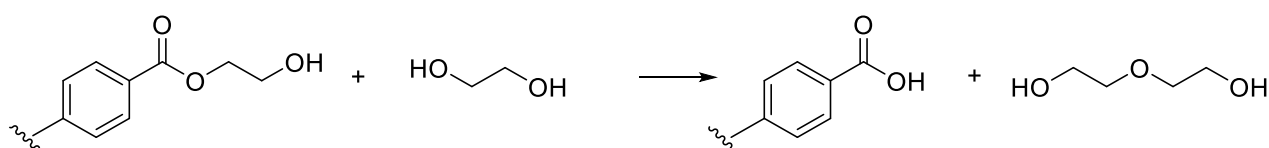


Figure 7 : Glycolyse de la fonction ester et formation de DEG.

D'autres études^{16,29} suggèrent que la formation du DEG est une conséquence de la dégradation thermique du PET et de la décomposition de sous-produits, notamment des groupements vinyliques (**Figure 8**).

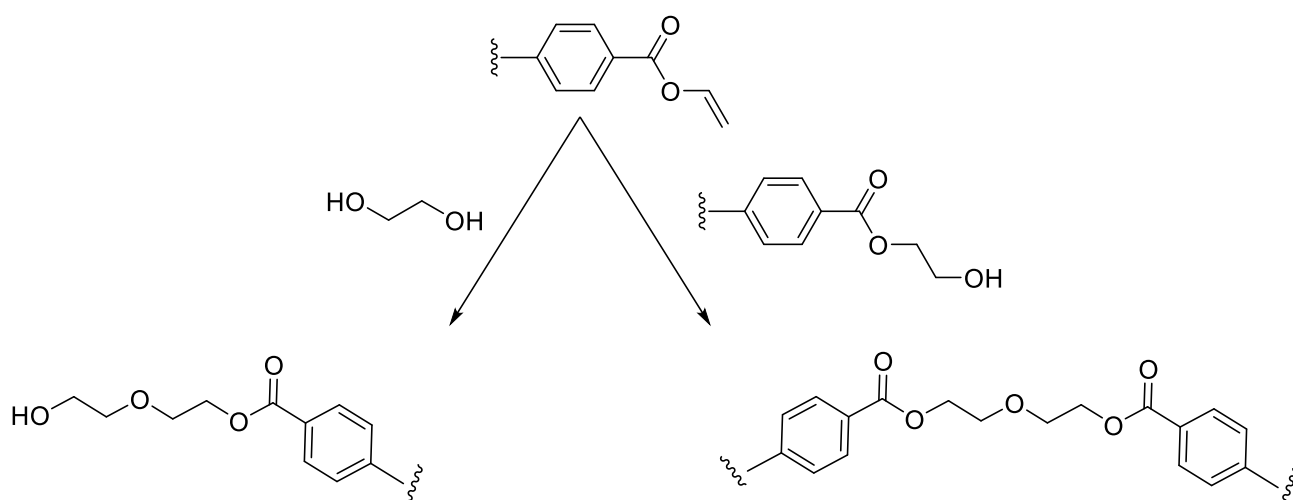


Figure 8 : Voies synthétiques pour la formation de lien DEG dans le PET issu de produits de dégradations thermiques.

Le taux de DEG dans le polymère final dépend fortement des conditions de polymérisation. La température ainsi que la nature des catalyseurs, leur concentration et l'acidité du milieu ont une influence non négligeable sur la formation du DEG. L'optimisation de ces paramètres permet une diminution du taux de DEG dans le produit final.²⁴

III.3 L'acétaldéhyde

Lors de leurs travaux, McNeil et Bounekhel ont observé la formation d'acétaldéhyde. Cette petite molécule est produite pendant la polymérisation mais aussi lors de la mise en forme à haute température du PET (extrusion, injection, moulage...). L'acétaldéhyde peut être piégé dans le polymère et ensuite migrer hors de la matière plastique, notamment dans les boissons. La concentration en acétaldéhyde étant en général très faible, la santé du consommateur n'est pas impactée. Cependant même à très faibles doses, il peut modifier le goût, par exemple le goût de l'eau est altéré si la concentration d'acétaldéhyde est supérieure à 0,02 mg/L.³⁰ C'est pourquoi la quantité d'acétaldéhyde doit être maintenue au plus bas.

III.4 Jaunissement du PET

Les réactions de dégradations ne sont pas seulement la cause de la diminution des propriétés mécaniques et thermiques du polyester. Elles contribuent aussi au jaunissement du PET lors de la polymérisation, très problématique pour l'application bouteille. Les composés responsables de la coloration proviennent de la décomposition de produits de dégradation ou de réactions thermo-oxydantes.

III.5 Formation de polyènes

Certains auteurs^{21,31} supposent que le jaunissement serait dû à la présence de polyènes, ces composés ayant des systèmes électroniques conjugués sont souvent colorés. Ces polyènes seraient issus de la polymérisation des groupements vinyliques terminaux puis de leur dégradation en acides carboxyliques et segments polyéniques (**Figure 10**). Les analyses spectroscopiques, notamment infrarouges et ultra-violettes, semblent suggérer la présence de ces structures de type polyène.³¹

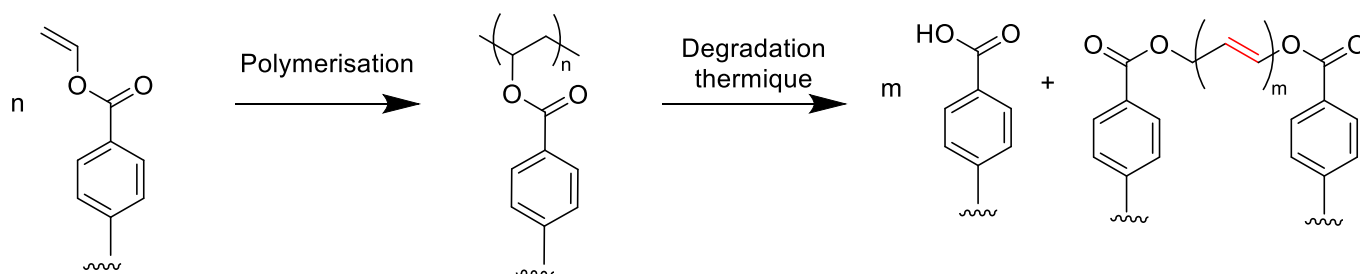


Figure 10 : Mécanisme proposé pour la formation de segments polyéniques en sein du PET.

Cependant les récentes études de dégradation du PET de MacDonald³², notamment par spectroscopie Raman, n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de polyènes dans des échantillons de PET, même très fortement colorés. A noter que la spectroscopie Raman est particulièrement adaptée à la détection de systèmes éthyléniques conjugués avec un seuil de détection d'environ 0,5 ppm. L'auteur suppose que la formation de segments polyéniques n'est pas la cause principale du jaunissement mais soutient les idées de Edge d'une dégradation thermo-oxydante du PET durant la polymérisation.³³

III.6 Dégradation thermo-oxydative

Les dégradations thermo-oxydantes, à l'instar des dégradations thermiques, peuvent impacter la structure du polyester, ses propriétés mécaniques et surtout influencer la coloration. Bien que l'étape d'estérification se déroule sous pression d'azote et la polycondensation sous vide, il n'est pas exclu que du dioxygène soit présent durant la polymérisation. De ce fait, ce type de dégradations thermo-oxydantes ne peuvent pas être négligées.

MacDonald suppose que la dégradation commencerait par une peroxydation d'un motif diéthylène glycol incorporé dans le polymère (**Figure 11**).³² Cette hypothèse a été vérifiée par les travaux de Dutta et de son équipe utilisant différentes techniques spectrométriques montrant que les motifs éthylène glycol sont peu affectés par les dégradations thermo-oxydantes.³⁴

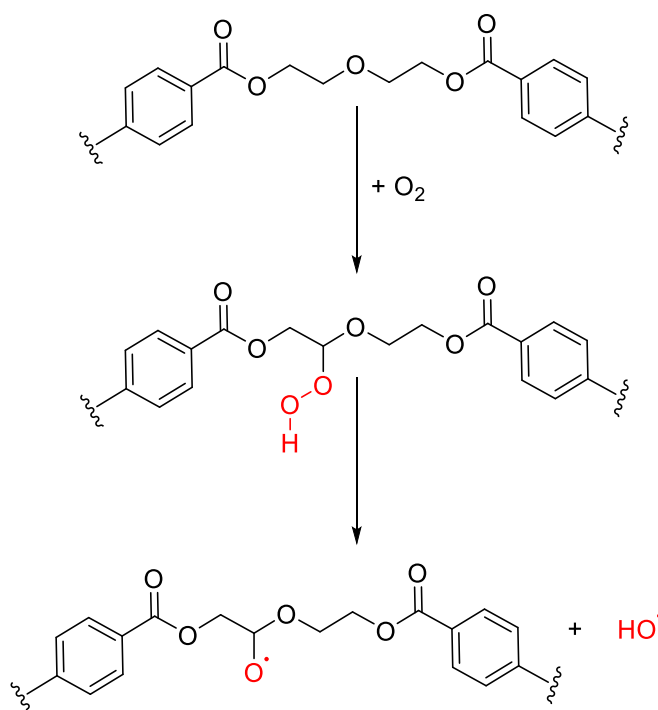


Figure 11 : Formation d'un radical hydroxyle suite à la dégradation thermo-oxydante d'une unité de DEG.

En 1996, Edge et son équipe avaient remarqué qu'un échantillon de PET fondu sous une atmosphère de dioxygène se colorait plus rapidement que sous azote.³³ La coloration jaune serait due à l'hydroxylation du noyau téréphtalique par le radical hydroxyle. Ceci aurait pour conséquence la formation de composés de type hydroquinoïde ou quinoïde dans l'étape finale d'oxydation (**Figure 12**).

La méthode de dérivation par l'anhydride trifluoracétique utilisée par Dutta et son équipe a permis de prouver l'existence de nouvelles fonctions hydroxyles sur les noyaux aromatiques après chauffage.³⁴ De plus, une quantité de l'ordre du ppm de ces composés dans le polymère serait suffisante pour avoir une coloration visible à l'oeil.³²

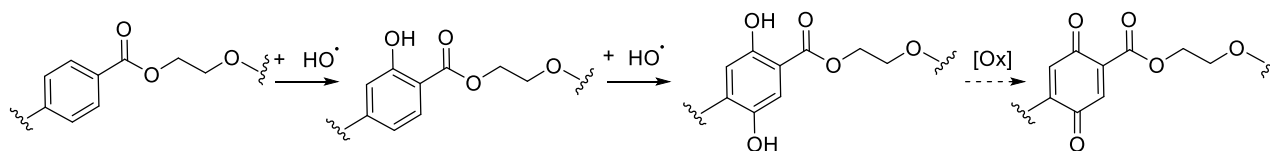


Figure 12 : Mécanisme proposé pour la formation de dérivés quinones dans le PET.

La production du polyéthylène téréphtalate est un procédé complexe où chaque paramètre doit être précisément contrôlé. La haute température requise lors de sa production est une des causes de la dégradation et de la formation de sous-produits indésirables, entraînant une altération des propriétés du polymère. Une incorporation trop importante de DEG dans la chaîne fait baisser les propriétés mécaniques, tandis qu'une concentration élevée d'acétaldéhyde peut altérer le goût des aliments. Le jaunissement du polyester est aussi un facteur important. Ainsi pour diminuer le temps de réaction et réduire l'exposition du polyester à cette forte température, l'utilisation de catalyseurs métalliques s'est imposée comme la stratégie idéale pour parvenir à produire du PET avec les caractéristiques ciblées requises (bonne masse molaire, bonne transparence et faiblement coloré voir incolore, bonne viscosité intrinsèque).

IV. La catalyse métallique

Le PET a su s'imposer comme un matériau de choix pour le secteur l'emballage et du conditionnement du fait de sa transparence cristalline, de ses bonnes priorités barrières aux gaz (notamment au dioxygène, pour une meilleure conservation des aliments par exemple) et de ses excellentes propriétés mécaniques. Afin de satisfaire la demande en polyester toujours croissante, les procédés ont été optimisés par création d'interfaces entre plusieurs domaines techniques (rhéologie, catalyse, développement de réacteurs).

L'utilisation d'un catalyseur s'est avéré une nécessité pour les industriels. En effet le catalyseur permet d'obtenir un polyester de meilleure qualité avec sur laps de temps court. Le temps de polymérisation étant réduit à haute température, les réactions de dégradations sont ainsi minimisées. La sélectivité est aussi un point important car le catalyseur ne doit pas accélérer la dégradation du polymère. Outre ces deux critères fondamentaux, un catalyseur, voué à une application industrielle, doit aussi être stable thermiquement et peu onéreux.

Ainsi la recherche de nouveaux catalyseurs de polycondensation, plus actifs et plus sélectifs est toujours d'actualité. De plus celle-ci s'est grandement accrue durant les vingt dernières années pour trouver un substitut aux catalyseurs à base d'antimoine qui présentent des problèmes de toxicité, ces derniers étant sous une possible interdiction pour la production de PET de grade bouteille.

IV.1 Le principe

Les mécanismes de polymérisation métallo-catalysés peuvent être classés en deux familles en fonction de l'interaction du catalyseur avec le substrat. Soit le métal joue le rôle d'acide de Lewis, activant le groupement carbonyle du DMT (ou du BHET) par coordination, soit il réagit avec les fonctions hydroxyles terminales, augmentant ainsi leur caractère nucléophile.

Le premier mécanisme proposé pour la polycondensation catalysée est comparable au mécanisme d'activation d'une fonction ester par un proton ou un acide de Lewis. Le groupement carbonyle, activé par coordination d'un métal, subit alors une attaque nucléophile d'une fonction hydroxyle terminale permettant la réaction de transestérification (**Figure 13**).

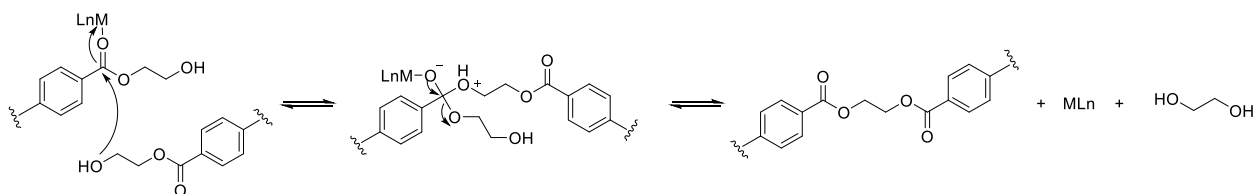


Figure 13 : Mécanisme de la réaction de transestérification catalysée par un acide de Lewis métallique (M) lors de la polycondensation.

Ainsi plusieurs auteurs ont tenté de corrélé l'activité du métal à ses propriétés physico-chimiques, par exemple, leur rayon cationique ou encore la force et longueur de la liaison métal-oxygène. Pour Tomita, l'activité du catalyseur est liée à sa facilité à former et à défaire des liaisons de coordination avec les fonctions esters. Il a étudié la stabilité de complexes issus de différents métaux (Sb, Co, Zn, Al, Ti) avec la 1,3-diphénylpropane-1,3-dione (DBM) qu'il suppose être un bon modèle pour comprendre la complexation du catalyseur avec la fonction ester.³⁵ L'auteur a ensuite corrélé la vitesse de propagation des chaînes p en fonction de la stabilité du complexe métal-DBM (**Figure 14**). La courbe obtenue, en forme de cloche, signifie que si la stabilité du complexe métal-DBM est trop faible, la coordination est peu favorable et donc l'activité en pâtit. De même si le complexe est trop stable, il sera moins enclin à effectuer la réaction de transestérification.

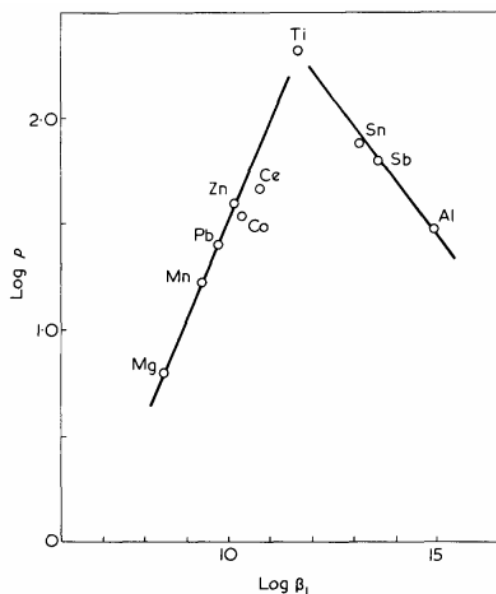


Figure 14: Corrélation entre l'activité en polycondensation et la stabilité du complexe métal-DBM.³⁵

Chung a étudié plusieurs catalyseurs de polycondensation et a montré que l'activité était dépendante de l'acidité du métal, résultante de l'électronégativité, du potentiel d'oxydation et du

rayon ionique du métal.³⁶ La courbe en forme de cloche publiée est semblable à celle de Tomita. De plus il peut ainsi différencier deux types de métaux suivant leurs propriétés électroniques, ceux actifs en polycondensation ayant un gap électronique proche de 4 eV comme l'antimoine, le titane ou le zinc, et ceux peu actifs ayant un gap supérieur à 4 eV comme le sodium ou le calcium.

Santacesaria et son équipe³⁷ ont montré que le mécanisme évoqué précédemment (**Figure 13**) fonctionne pour les métaux de faibles degrés d'oxydation et notamment les métaux bivalents tels que le zinc, rejoignant ainsi les travaux de Schollmeyer *et al.*³⁸ Cependant d'après leurs études cinétiques, un autre mécanisme est suggéré pour les métaux de plus hauts degrés d'oxydation comme pour Sb(III) ou Ti(IV). Étonnamment, Maerov a montré que le triphényle d'antimoine (III) (ou triphenylstibine) n'avait aucune activité catalytique en polycondensation, éliminant ainsi la polymérisation par simple activation du carbonyle.³⁹ Cependant des composés d'antimoines possédant des ligands alcoolates, comme le bis(hydroxyéthoxy)-phénylantimoine(III), étaient bien plus actifs. L'auteur mentionne aussi que le trioxyde d'antimoine (III) n'est probablement pas l'espèce active mais réagit au début de la réaction soit avec l'éthylène glycol ou soit avec des fonctions hydroxyles terminales pour générer des alkoxydes métalliques. Ainsi l'antimoine semblerait catalyser la polycondensation par un mécanisme d'échanges de ligands alcoolates intramoléculaires (**Figure 15**).⁴⁰ Ce même mécanisme peut être appliqué à l'étain(IV).⁴¹

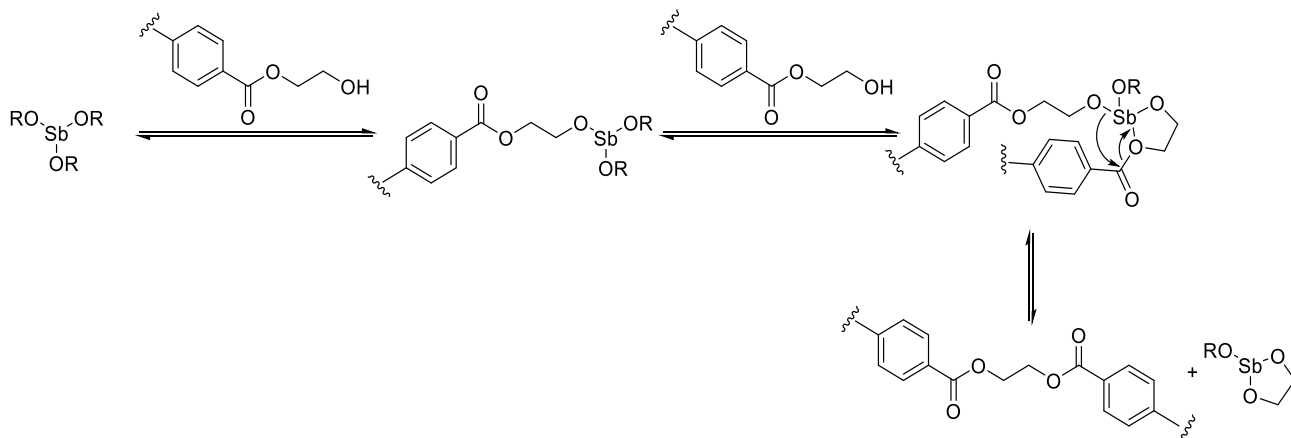


Figure 15 : Mécanisme proposé de la catalyse par l'antimoine avec échange intramoléculaire de ligands.

Dans les années 1990-2000, Weingart étudia les mécanismes de polymérisation de polyesters en présence de titane comme catalyseur.^{23,42} Il démontra alors que le mécanisme était favorisé grâce à la chélation d'une molécule d'éthylène glycol sur le titane, permettant ainsi de former des complexes plus stables. En outre, il montra aussi que les échanges de ligands alcoolates étaient plus rapides au sein de la sphère de coordination du titane.

IV.2 Les différents catalyseurs utilisés pour la polycondensation

IV.2.1 L'antimoine

L'antimoine est le catalyseur historique de la polycondensation du PET. Il est toujours utilisé sous divers dérivés, les plus communs étant le trioxyde d'antimoine et l'acétate d'antimoine. Son degré d'oxydation +III lui confère l'acidité adéquate pour catalyser les réactions de transestérification. De plus l'activité du catalyseur est dépendante de la concentration de fonctions hydroxyles ; ainsi plus la concentration est haute, plus l'activité du centre métallique est réduite.⁴³ C'est pourquoi les dérivés d'antimoines sont seulement utilisés lors de l'étape de polycondensation et non lors de l'étape d'estérification où la concentration en diol est maximale.

Son activité relativement modérée est compensée par une bonne sélectivité. En effet, son caractère faible d'acide de Lewis ne lui permet pas de contribuer efficacement aux réactions secondaires et à la formation de sous-produits. Cependant bien qu'étant inactif, il n'en est pas moins sensible aux réactions d'oxydoréductions. En effet, l'antimoine (+III) est couramment réduit en antimoine métallique lors de la polymérisation ce qui conduit à une baisse de la transparence et de la clarté du polyester. Le polymère prend alors une teinte grise du fait de la précipitation du métal. Bien que le polymère soit plus terne, cette coloration permet aussi de masquer le faible jaunissement du PET. Plus rarement, l'antimoine (+III) peut aussi être oxydé en oxyde d'antimoine (+V). Le caractère d'acide de Lewis étant alors plus élevé, il peut participer à la dégradation du polymère.

Ainsi l'antimoine est le catalyseur idéal car il possède une activité modérée et une bonne sélectivité, ce qui lui permet de minimiser les réactions secondaires. De plus le devenir du métal en fin de réaction permet d'atténuer la coloration liée à la polycondensation. Ainsi il s'agit à ce jour du catalyseur le plus utilisé pour la synthèse de PET. Cependant l'antimoine et ses dérivés sont de plus en plus contrôlés par les autorités sanitaires et les instances gouvernementales depuis une vingtaine d'années. En effet, l'antimoine est suspecté d'être un agent cancérigène pour l'homme et toxique pour la faune et la flore. L'objectif à court terme est d'interdire leur utilisation pour la production de polyesters destinés au conditionnement alimentaire et plus particulièrement les bouteilles plastiques. En effet, la migration de l'antimoine du PET vers les aliments n'est plus à démontrer. Ainsi en 2011, la Commission Européenne a fixé la limite de migration spécifique (LMS) de l'antimoine à 0,04

milligramme d'antimoine pour un kilogramme de denrée alimentaire.⁴⁴ Depuis 2003, L'OMS préconise, pour une eau potable, une teneur maximale en antimoine de 0,02 mg.L⁻¹.⁴⁵

Ainsi dans le contexte d'une possible interdiction des catalyseurs à base d'antimoine pour le secteur de l'alimentaire, les producteurs de polyesters ont lancé de vastes campagnes d'étude afin de trouver et de développer une alternative à ce métal. La recherche pour trouver un substitut de l'antimoine était déjà en cours depuis les années 50, mais la crainte d'interdiction a permis de fortement progresser dans ce domaine. Cependant de récentes études ont montré que la teneur en antimoine dans l'eau en bouteille est très inférieure à celle des différentes législations actuelles et que cette faible concentration ne constituait pas un risque pour la santé du consommateur. Par conséquent, le développement d'une alternative est beaucoup moins prioritaire mais elle reste tout de même un enjeu économique majeur, car le trioxyde d'antimoine n'est toujours pas enregistré au dispositif européen REACH.

IV.2.2 Le titane

Le titane est le meilleur candidat pour le remplacement de l'antimoine. Premièrement, il est abondant (neuvième élément de la croûte terrestre) ce qui en fait un catalyseur économiquement abordable. Deuxièmement, le titane est inerte vis-à-vis des mécanismes biologiques donc peu toxique, il est d'ailleurs souvent utilisé pour les prothèses dans le milieu médical. Et finalement, l'activité catalytique du titane est beaucoup plus importante que celle de l'antimoine, une concentration inférieure à 10 ppm de titane est aussi active que 250 ppm d'antimoine. Cependant cette plus forte activité se traduit aussi par un jaunissement important du polyester durant la synthèse.

Les premiers systèmes ont été basés sur l'utilisation d'alcoolates de titane comme catalyseur. La société Eastman Kodak breveta déjà en 1955 différents alcoolates de titane pour la préparation du PET.⁴⁶ A cette époque, la problématique de la forte coloration du polyester était déjà présente. Par ailleurs, ces catalyseurs sont sensibles à l'hydrolyse et se transforment progressivement en oxyde de titane, moins actifs. Ainsi la reproductibilité de résultats qui utilisaient ces catalyseurs pouvait être discutable en fonction des conditions de stockage ou encore de la qualité des monomères (teneur en eau dans l'éthylène glycol par exemple). Ainsi pour répondre aux différentes problématiques (jaunissement du polyester, problème de stabilité du catalyseur), les systèmes catalytiques à base de titane ont constamment évolué durant la deuxième partie du XX^{ème} siècle.

Une des stratégies pour améliorer la stabilité de ces complexes à l'hydrolyse, est de protéger le centre métallique avec différents ligands. Les plus étudiés et utilisés ont été les acides 2-hydroxy carboxyliques comme les acides lactique, citrique, tartrique ou oxalique. Ces composés sont économiquement abordables et certains comme l'acide citrique et tartrique sont biocompatibles, non toxiques et sont déjà utilisés comme additifs alimentaires. Initialement la compagnie Dupont de Nemours et plus récemment la société Dorf-Ketal commercialisent une gamme de catalyseurs à base de titane (nommée Tyzor®) allant des organo-titanates les plus simples (par exemple le Tyzor® TPT est une solution de titane tétra-isopropyle en solution dans l'éthylène glycol) aux chélates de titane (comme le Tyzor® LA, composé d'un atome de titane chélaté par deux équivalents d'acide lactique) (Figure 16).

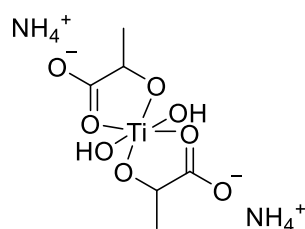


Figure 16 : Structure du Tyzor® LA commercialisé par Dorf-Ketal.

L'utilisation de cétones 2-hydroxylées comme les dérivés de la tropone a aussi permis de développer des catalyseurs stables, mais qui ont été moins étudiés.⁴⁷ De même, la complexation du titane avec le ligand triéthanolamine a permis de produire des catalyseurs moins sensibles.^{48,49} La présence de cette amine est bénéfique au système. En effet, celle-ci libre ou complexée permet de réduire le taux de DEG lors de la polymérisation.⁴⁸

Une autre stratégie pour protéger le centre métallique consiste à absorber le catalyseur dans un matériau poreux. La société Zimmer AG a breveté plusieurs systèmes basés sur cette stratégie en utilisant différents supports poreux comme du charbon actif⁵⁰ ou des zéolites⁵¹. Cette stratégie apporte un double bénéfice, le catalyseur étant absorbé dans les pores est mieux protégé de l'hydrolyse et sa diffusion est rendue progressive ce qui permet d'avoir une charge catalytique réelle faible dans le milieu réactionnel, minimisant ainsi le risque de réactions secondaires. D'autre part, cette diffusion permet aussi de maintenir une activité catalytique constante lors de la polycondensation, en remplaçant les espèces qui auraient été désactivées. De plus dans le cas de l'utilisation du charbon actif comme support, la précipitation de celui-ci dans le polymère lui donne une teinte qui masque le jaunissement. Mais cela se traduit aussi par une baisse de la transparence du polyester. De plus, pour

obtenir une activité catalytique conséquente, la concentration en matériaux poreux doit être forte, comprise entre 500 ppm et 10 000 ppm.

Bien que les catalyseurs soient plus stables à l'hydrolyse, le jaunissement est toujours présent lors de l'utilisation de ces composées. Plusieurs stratégies ont été étudiées pour minimiser la coloration. Dès les années 60, l'utilisation de dérivés phosphorés a été prospectée. En effet, ces composés sont depuis longtemps utilisés comme additifs et stabilisants dans les polymères. Par contre, ils sont aussi connus pour leur pouvoir inhibiteur de certains métaux comme le manganèse notamment après l'étape de transestérification lors de la polymérisation par la voie DMT.¹² La société ICI développa la synthèse de complexes phosphinates de titane (**Figure 17**). Cependant le polymère obtenu avait toujours un aspect jaunâtre après la polycondensation. Néanmoins cette synthèse a pu être étendue à d'autres métaux tel que le zinc, le zirconium ou encore l'aluminium qui donnèrent de bien meilleurs résultats.⁵²

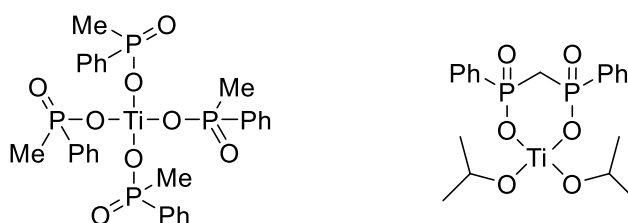


Figure 17 : Exemples de phosphinates de titane développés par la compagnie ICI.⁵²

Une stratégie envisagée a été de développer des systèmes catalytiques polymétalliques incluant le titane et au moins un autre métal afin de réduire la quantité de titane nécessaire. Ainsi le titane en plus faible concentration devrait moins catalyser les réactions secondaires non souhaitées. Plusieurs combinaisons de métaux ont été étudiées afin de minimiser le jaunissement tout en gardant un temps de polycondensation acceptable.

La combinaison de titane et d'antimoine a permis de diminuer la teneur des deux métaux tout en gardant un temps de polycondensation acceptable.⁵³⁻⁵⁶ Par exemple un mélange de 2 ppm de titane, de 25 ppm d'antimoine et de 90 ppm d'oxalate de lithium permet d'achever une polycondensation en 120 minutes soit le même temps qu'avec 240 ppm d'antimoine.⁵³ La concentration des deux métaux est donc sensiblement réduite de 10 ppm à 2 ppm de titane et de 250-300 ppm d'antimoine à 25 ppm. Malheureusement, l'intérêt de développer de tels systèmes reste relativement limité du fait d'une potentielle interdiction de l'antimoine pour le marché des polyesters destinés à l'alimentaire.

La combinaison du titane et des métaux alcalins a aussi été étudiée. Il a été montré que l'addition de composés à base de lithium permet d'augmenter la cinétique de polycondensation. En effet l'ajout d'oxalate de lithium permet d'accélérer la réaction de 100 minutes pour 10 ppm de titane à 53 minutes pour un mélange de 10 ppm de titane et 146 ppm d'oxalate de lithium.⁵³ Malheureusement, le polymère produit avec un mélange Ti/Sb/Li reste tout de même fortement coloré. Cependant, un PET moins coloré peut être produit en échangeant le lithium par du potassium dans ce système catalytique ce qui permet de conserver une concentration faible en titane pour un temps de polycondensation proche de deux heures.⁵⁷

Enfin, des systèmes catalytiques titane-germanium^{58,59}, titane-zinc⁶⁰ ou encore titane-zirconium⁶¹ ont été brevetés, cependant le jaunissement bien que atténué est encore présent.

IV.2.3 Le germanium

Le germanium est un très bon catalyseur de polycondensation, possédant une bonne activité et influençant peu la dégradation. Il a été utilisé dans les premières années du développement des films en PET. Par exemple déjà en 1964, la compagnie American Enca Corp breveta l'utilisation de dioxyde de germanium comme un catalyseur de polycondensation du PET.⁶² En effet le polyester produit avec ce métal possède une très bonne clarté et transparence, et une bonne résistance thermique et à la faible quantité utilisée, ce métal ne représente pas de danger significatif pour l'homme. Aujourd'hui la catalyse à base de germanium est essentiellement utilisée au Japon sous forme de dioxyde de germanium. En effet la législation japonaise sur l'importation et l'utilisation de l'antimoine est stricte et interdit son utilisation dans la production de polyesters. Cependant le germanium est un élément peu abondant et relativement onéreux, ainsi la généralisation de ce métal en remplacement de l'antimoine à l'entière de la filière du PET n'est pas envisageable. Au contraire, des développements sont menés pour obtenir des polyesters de même qualité sans catalyseurs à base de germanium.

IV.2.4 Les autres métaux

Beaucoup d'autres métaux possèdent une activité catalytique plus ou moins importante. Leur activité peut être modulée en fonction de leur degré d'oxydation. Les métaux alcalins tels que le

sodium ou le potassium ont une très faible activité en polycondensation. Ils sont cependant utilisés comme agents nucléants pour augmenter la cristallinité du polyester.⁶³

Les métaux au degré d'oxydation (+II) ont généralement une activité faible pour la polycondensation.⁶⁴ Néanmoins ils peuvent être utilisés lors de l'étape d'estérification car ils sont de bons catalyseurs d'interchange. Ces métaux comprennent la famille des alcalino-terreux (magnésium, calcium) mais aussi le cobalt, le manganèse, le nickel ou encore le zinc. Le zinc peut aussi être ajouté lors de la polymérisation à l'état solide pour accélérer cette étape.

Les métaux ayant les meilleures activités sont ceux qui possèdent un degré d'oxydation égal ou supérieur à +III comme l'antimoine, le titane ou encore le germanium. L'aluminium, qui est un puissant acide de Lewis possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles du titane, a fait l'objet de plusieurs brevets en tant que catalyseur pour la polycondensation. En 1955, la compagnie britannique ICI avait déjà brevetée l'utilisation d'aluminate de sodium ou de zinc comme des catalyseurs de polycondensation de PET.⁶⁵

Dans la classification des éléments, l'étain se situe dans la même période que l'antimoine et dans la même colonne que le germanium. Ses propriétés physico-chimiques sont donc relativement proches de celles de ces deux derniers éléments et son activité catalytique a été démontrée plusieurs fois.^{41,64,66} Cependant sa toxicité avérée pour l'homme limite son utilisation dans la production de PET destiné au secteur de l'alimentaire.

IV.3 La sélectivité du catalyseur

Nous savons déjà que le PET se dégrade lors de sa production à cause des fortes températures utilisées, ce qui entraîne une baisse de ses propriétés mécaniques et un jaunissement. Or l'obtention d'un polyester à hautes masses molaires nécessite l'ajout d'une espèce permettant d'accélérer la réaction, le catalyseur métallique. C'est ici que la sélectivité du catalyseur est primordiale. En effet, les hautes températures requises pour la polycondensation peuvent aussi favoriser différents chemins réactionnels tels que les transformations de dégradation qui sont probablement proches de celles de polycondensation. Le risque encouru est bien sûr qu'un bon catalyseur de polycondensation sera sûrement actif pour catalyser également les réactions secondaires de dégradation.

Curieusement, peu d'auteurs ont étudié la dégradation des polyesters en fonction du catalyseur. Pour Zimmermann, une des causes principales de dégradation et de jaunissement est la

coupure de la fonction ester.^{19,67} Cette coupure peut être due à une dégradation thermique mais peut aussi être catalysée par la présence d'un métal notamment du zinc ou de l'antimoine.

Tomita a étudié le changement de viscosité lors de la polycondensation en fonction du temps. Pour son modèle, il a fait l'hypothèse que durant le procédé, deux types de réaction ont lieu simultanément. Les réactions de polymérisation entraînent un accroissement de la chaîne de polymère et donc de sa masse molaire alors que celles de dégradations réduisent cette même masse. La viscosité étant liée à la masse molaire et au degré de polymérisation, une viscosité croissante signifie que les chaînes de polymères croissent et que les réactions de polymérisation sont prédominantes, et inversement la dégradation entraîne une diminution de la viscosité. L'évolution de la viscosité lors de la polymérisation est aussi dépendante du catalyseur (**Figure 18**). Un métal très actif comme le titane permet une rapide augmentation de la viscosité mais aussi une diminution de celle-ci tout aussi rapidement.

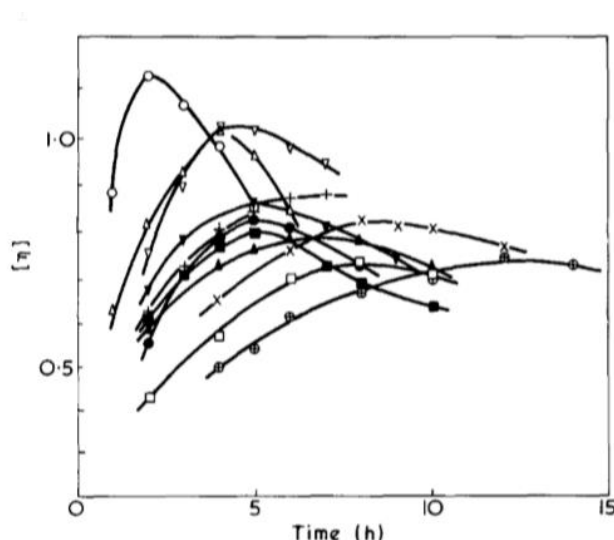


Figure 18 : Evolution de la viscosité lors de la polycondensation du BHET en fonction du temps en présence de catalyseurs métalliques (○, Ti ; ●, Co ; +, Al ; x, Mn ; ▲, Pb ; △, Sn ; ▽, Sb, ■, Zn □, Mg ; ⊕, sans catalyseur).³⁵

Comme pour l'activité, Tomita remarqua une dépendance entre la dégradation du polyester et la stabilité des complexes métal-DBM.⁶⁸ Ainsi il attribua à chaque métal un degré de dégradation (**Tableau 2**).

Métal	Degré de propagation p ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Degré de dégradation d $\times 10^4$ (h^{-1})
Ti	210	11,2
Sb	89	5,5
Sn	76	6,6
Zn	55	8,3

Co	51	7,0
Al	47	5,0
Pb	42	6,2
Mn	35	4,7
Mg	25	4,5

Tableau 2: Influence de différents métaux sur l'activité de polycondensation et sur les réactions de dégradation.³⁵

De la liste des systèmes étudiés, le titane est le métal le plus actif (haut degré de propagation p) pour la polycondensation mais aussi le métal le plus dégradant. Une solution apportée par l'auteur, serait de réduire l'activité de titane pour retrouver une activité semblable à celle de l'antimoine, soit par ajout de composés inhibant le métal, soit en réduisant la quantité de catalyseur. Ainsi une activité plus faible devrait entraîner une dégradation moins importante. De plus, ce tableau permet de comprendre pourquoi l'antimoine est encore utilisé pour la production de PET, il permet un bon compromis entre la vitesse de polymérisation et la dégradation du polyester. De plus, bien que moins performant que l'antimoine, l'étain, l'aluminium ou le manganèse semblent être de bonnes alternatives, avec certes une activité modérée, mais avec un impact sur la dégradation réduit.

Cependant le modèle de Tomita prend en compte seulement les dégradations provoquant des coupures de la chaîne et non la totalité des réactions secondaires possibles. Il n'est pas exclu que les différents métaux peuvent avoir des réactivités différentes vis-à-vis des autres réactions secondaires, notamment les dégradations thermo-oxydatives responsables du jaunissement.

Les travaux de Yang *et al.* ont permis de montrer qu'un PET obtenu avec un catalyseur à base de titane était plus sensible aux dégradations thermo-oxydatives qu'un polyester produit avec de l'antimoine.⁶⁹ L'hydroxylation du noyau téréphtalique est une réaction secondaire connue lors de la polymérisation du PET.³³ Elle peut également se produire sans catalyseur. Cependant la transformation de ces espèces hydroxylées en espèces quinoïdes est plus favorisée en présence de titane que d'antimoine. Le titane semble être donc un métal plus apte à catalyser des réactions d'oxydoréduction.

Ceci montre la problématique majeure pour le développement de nouveaux catalyseurs. L'objectif étant de proposer un catalyseur plus actif mais ayant un impact sur la dégradation identique ou plus faible que l'antimoine. Les catalyseurs commerciaux sont de plus en plus proposés en mélanges avec d'autres composés organiques (notamment phosphorés) afin d'améliorer les performances et réduire les dégradations.

V. Conclusion

Découvert au début des années 40, le polyéthylène téréphtalate est devenu le polyester le plus produit de nos jours. Il possède de très bonnes propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et optiques, ce qui en fait un matériau crucial pour de nombreux secteurs d'activité différents, comme la fabrication de fibres synthétiques, films pour l'emballage ou encore la production de contenant pour liquides. Sa polymérisation via des réactions d'estérification et de transestérification requiert de hautes températures pour parvenir à un polymère de bonne qualité. Mais ces conditions dures sont aussi la cause de dégradations comme les coupures au sein de la chaîne, la formation de sous-produits ou encore un jaunissement du polyester. Afin de diminuer le temps de polymérisation et donc de réduire ces dégradations, l'utilisation de catalyseurs métalliques est devenue une nécessité pour les industriels.

L'antimoine, catalyseur historique, est toujours utilisé aujourd'hui sous la forme de trioxyde d'antimoine principalement. Ce métal possède une activité catalytique modérée mais il induit très peu de dégradations ce qui permet d'obtenir rapidement un PET incolore avec de bonnes propriétés. Mais l'antimoine est possiblement toxique pour la vie et l'environnement, c'est pour cela que dès le début du développement du PET, les industriels ont cherché une alternative. De nombreux éléments de la classification périodique ont été étudiés et évalués comme catalyseurs de polycondensation. Cependant, aujourd'hui encore, aucun catalyseur de polycondensation alliant un compromis entre la cinétique de polymérisation et celle de dégradation n'a pu surpasser l'antimoine.

Issue de plusieurs années de recherches, le titane est l'un des éléments actuellement les plus prometteurs. Sa grande activité en polycondensation permet l'utilisation de très faibles charges catalytiques, de l'ordre de 10 ppm. Malheureusement, si son activité est sa plus grande force, c'est aussi son plus grand inconvénient. Le titane est extrêmement actif pour catalyser les réactions secondaires et de dégradations, comparé à l'antimoine et aux autres métaux. Le problème majeur de l'utilisation du titane est l'apparition d'un fort jaunissement du PET, incompatible pour la production de polyesters destinés à la fabrication de bouteilles. Plusieurs stratégies et autres systèmes catalytiques ont été développés pour tenter de contrer ce jaunissement comme l'utilisation de systèmes pluri-métalliques pour diminuer la teneur en titane ou encore l'ajout d'additifs, notamment phosphorés mais restent à ce jour insuffisants.

Pour conclure, un nouveau catalyseur industriel de polycondensation doit répondre à un cahier de charges précis :

- Eviter l'emploi d'antimoine et des autres métaux lourds comme le plomb ou l'étain et privilégier ceux qui n'ont que peu ou pas d'interaction avec la biologie comme le titane ou le zinc.
- Pour des raisons pratiques, le catalyseur doit être préférentiellement soluble dans l'éthylène glycol, facile à manipuler et stable à l'air et à l'hydrolyse.
- Le PET, étant un polymère courant et son coût de fabrication étant déjà bas, le catalyseur doit être simple à produire, en grande quantité et sa synthèse doit être relativement peu coûteuse.
- Le catalyseur doit posséder une bonne activité, le temps de polycondensation doit être inférieur ou au moins identique à celui de l'antimoine, c'est-à-dire proche de deux heures.
- L'action dégradante du catalyseur doit être minime, le PET à la fin de la polycondensation doit être incolore au faiblement jaune et transparent.
- Le catalyseur ne doit pas dégrader le polyester lors des transformations suivantes (polymérisation à l'état solide, extrusion et mise en forme).

CHAPITRE 2

Développement de nouveaux systèmes catalytiques à base de citrate de titane pour la polymérisation du polyéthylène téréphtalate

I. Introduction

I.1 Le titane comme alternative à l'antimoine pour la production du PET

I.1.1 Les objectifs et contraintes liés au développement d'un nouveau catalyseur

L'objectif final de ce travail est de proposer un catalyseur industriel de polycondensation à base de titane destiné à la synthèse du PET de grade bouteille. Le ou les catalyseurs devront respecter un cahier des charges spécifique que ce soit pour la préparation, l'utilisation ou encore le devenir dans le polymère.

De nos jours, le polyéthylène téréphtalate est l'un des polymères les plus produits. D'un point de vue économique, le PET est l'une des matières plastiques les plus abordables. En février 2020, la livre de PET de grade bouteille s'échangeait au Etats-Unis entre 0,45 et 0,47 \$⁷⁰ soit environ 1000 \$ la tonne. Le bénéfice issu de la production de PET est donc relativement faible. Lors de l'élaboration d'un nouveau catalyseur, il est essentiel de garder un coût de revient du catalyseur le plus faible possible. Par conséquent les nouveaux catalyseurs devront avoir une bonne activité en polycondensation afin de permettre de diminuer la charge catalytique. Les catalyseurs devront évidemment permettre d'achever la polycondensation dans un temps relativement court, idéalement de l'ordre de 80-90 minutes, avec une concentration si possible inférieure à 10 ppm de métal. Le développement d'un catalyseur industriel de polycondensation coûteux, intégrant des métaux nobles ou nécessitant la synthèse de ligands organiques complexes n'est pas économiquement viable. De plus le catalyseur, s'il n'est pas décomposé lors de la polymérisation, sera piégé dans le polymère et ne pourra pas être récupéré et recyclé pour une autre polymérisation. C'est pourquoi une synthèse simple, sélective et non-dangereuse avec des réactifs abordables serait à la fois avantageux économiquement et faciliterait un passage aisé au stade de la pré-industrialisation.

De plus, le catalyseur ne devra pas avoir, si possible, un impact négatif sur la coloration du polymère, c'est-à-dire de ne pas induire de jaunissement lors de la synthèse qui peut être problématique pour un PET destiné à l'emballage alimentaire. Autre point important, il est préférable que le catalyseur ou ses composants soient non toxiques, le PET préparé avec ce catalyseur étant destiné essentiellement à la fabrication de bouteilles alimentaires. Le devenir du catalyseur ou de ses composants est aussi un point important dans la recherche de nouveaux systèmes catalytiques. En effet, les composants du catalyseur seront piégés dans le polymère et pourront être amenés à migrer

hors du polymère avec le temps et donc à entrer en contact avec les denrées alimentaires. L'utilisation de métaux lourds (plomb, mercure, étain) ou encore des combinaisons avec de l'antimoine pour minimiser les contaminations des aliments seront donc à éviter.

D'un point de vue de l'utilisation industrielle et de la stabilité, le catalyseur devra être facile à manipuler sans atmosphère inerte à l'instar de Sb_2O_3 afin de ne pas modifier les lignes de production actuelles. Ainsi la stabilité à l'oxygène et à l'humidité est à prendre en considération lors de l'élaboration de nouveaux catalyseurs. De plus, une bonne solubilité du catalyseur dans l'éthylène glycol serait un avantage pour permettre une addition facilitée dans le réacteur. La durée de vie du catalyseur en solution devra aussi être prise en compte dans le développement, les solutions de catalyseur doivent pouvoir être stockées dans le temps sans une dégradation significative du composé. Lors de la polymérisation, le catalyseur ne devra pas précipiter dans le polymère afin que ce dernier garde une bonne transparence et clarté, qui sont un gage de qualité pour un PET de grade bouteille. Évidemment, toute sublimation du catalyseur ou de ses composants lors de la polycondensation est à proscrire car cela pourrait entraîner outre une perte de la charge catalytique et donc une diminution de l'activité, une pollution du système de récupération de l'éthylène glycol.

Finalement, le polymère après polycondensation n'aura peut-être pas les caractéristiques mécaniques ou chimiques requises et devra subir une étape supplémentaire de post-polymérisation à l'état solide (appelée PPC). En effet un PET de grade bouteille doit posséder une viscosité intrinsèque comprise entre 0,7 et 1 dL/g tandis qu'un PET de grade fibre nécessite seulement une viscosité intrinsèque inférieure à 0,7 dL/g.⁷¹ L'étape de post-polymérisation à l'état solide nécessite d'ordinaire l'ajout additionnel d'une nouvelle quantité de catalyseur. Ainsi le fait que le catalyseur pourrait être encore actif lors de la PPC serait un avantage.

L'utilisation du titane est depuis longtemps étudiée comme une alternative à l'antimoine pour catalyser la polycondensation du polyéthylène téréphtalate. Métal du groupe IV, son abondance naturelle lui permet d'obtenir le neuvième rang des éléments les plus présents dans la croûte terrestre.⁷² Classé comme non toxique de nos jours, le titane est déjà utilisé, massivement sous sa forme dioxyde de titane dans plusieurs domaines du quotidien tels que les cosmétiques, les médicaments ou encore comme additif alimentaire pour sa couleur blanche sous le code E171.⁷³

La forte activité catalytique du titane pour la polycondensation du polyéthylène téréphtalate a déjà été démontrée plusieurs fois, permettant d'achever une polymérisation avec une charge catalytique beaucoup plus faible qu'avec Sb_2O_3 .^{35,74} Néanmoins si le titane est très fortement actif, il est aussi la cause d'un fort jaunissement, témoin d'une importante activité dégradante. Ceci n'a pas empêché l'apparition de plusieurs gammes commerciales de produits à base de titane sur le marché

des catalyseurs de polymérisation, contenant des composés les plus simples comme les alcoolates de titane ou des mélanges ingénieux alliant un composé à base de titane avec un ou plusieurs additifs, permettant ainsi d'augmenter l'activité tout en diminuant les conséquences négatives de l'activité dégradante du titane, et notamment le jaunissement.

I.1.2 Exemples de catalyseurs commerciaux à base de titane

Au fil des années, de grands groupes chimiques ont déposé des brevets et/ou proposé des catalyseurs à base titane pour la polycondensation. Ces catalyseurs peuvent être classés dans différentes catégories suivant leur composition ou leur structure.

I.1.2.1 Les alcoolates de titane

Les alcoolates de titane sont des composés de structure moléculaire générale $Ti(OR)_4$. Commercialisé initialement par la société de E. I. du Pont de Nemours and Company puis plus tardivement par la société Dorf Ketal, les produits Tyzor[®] TPT et Tyzor[®] TBT sont des alcoolates de titane, respectivement le tétraisopropanolate de titane $Ti(OiPr)_4$ et le tétrabutanolate de titane $Ti(OnBu)_4$ (**Figure 19**), utilisés pour la préparation de polyester. Cependant ce type de catalyseur est fortement sensible à l'humidité et peut être très vite hydrolysé en TiO_2 . De plus, leur stabilité thermique est généralement faible avec une décomposition fortement marquée vers 250 °C soit une température inférieure à celle de la polycondensation (environ 280 °C).⁷⁵

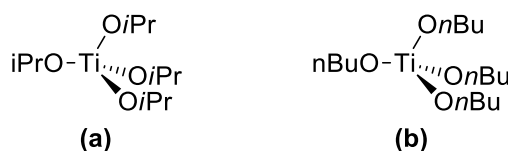


Figure 19 : Structures du tétraisopropanolate de titane $Ti(OiPr)_4$ **(a)** et le tétrabutanolate de titane $Ti(OnBu)_4$ **(b)**.

La compagnie Saudi Basic Industries Corp (SABIC) déposa en 2013 un brevet sur la préparation de glycolates de titane comme catalyseurs de polycondensation de polyester.⁷⁶ Ces composés sont simplement synthétisés par échange de ligands entre de l'éthylène glycol et un alcoolate de titane, comme le tétraisopropanolate de titane par exemple, dans des proportions variées.

Leurs faibles stabilités vis-à-vis de l'eau peut être augmentées par la formation de complexes chélates en présence de diéthanolamine ou de triéthanolamine. Par exemple, le complexe chélate triéthanolamine-titane est actuellement commercialisé sous le nom de Tyzor® TE par la société Dorf Ketal.

Cependant bien que très actifs en polycondensation, les polymères préparés avec des alcoolates de titane sont généralement colorés.^{77,78} Ainsi ces composés sont souvent utilisés en combinaison avec d'autres additifs comme des stabilisant à base de phosphore, notamment des acides phosphoriques⁷⁹ ou phosphiniques.^{80,81} Par exemple, la société japonaise Toray Ind Inc. qui a brevetée un procédé de polymérisation en présence de tétrabutanolate de titane comme catalyseur de polycondensation et de diéthylphosphonoacétate d'éthyle.⁸²

Plusieurs combinaisons métalliques ont été étudiées dans l'objectif de réduire le jaunissement. Par exemple, la société Wellemann publia dans un brevet en 2004, l'utilisation conjointe du tétrabutanolate de titane avec du cobalt (avec une teneur en cobalt semblable à celle du titane, comprise entre 10 et 50 ppm) lors de la polymérisation.⁸³ Ce système bimétallique permet de réduire à la fois le temps de polymérisation et le jaunissement. En effet lors de la polycondensation, le cobalt se comporte comme un co-catalyseur mais aussi comme un colorant bleu, permettant de corriger la couleur du polyester final.

I.1.2.2 Les sels de titane

Une seconde catégorie de catalyseurs à base de titane est centrée autour de la complexation de l'ion Ti^{4+} par différents ligands avec notamment des acides carboxyliques α -hydroxylés comme l'acide lactique, l'acide malique ou en encore l'acide citrique. En effet ces différents composés se trouve être d'excellent ligands chélatants pour le titane permettant de former des complexes stables dans le temps et en solution aqueuse. De plus ces acides, déjà utilisés dans de nombreuses préparations et compositions alimentaires, sont inoffensifs pour la santé du consommateur.

Les complexes de titane utilisés pour la polycondensation sont généralement synthétisés en solution dans un solvant polaire tel que l'isopropanol ou directement dans l'éthylène glycol. Un alcoolate de titane, comme par exemple le Tyzor® TPT, est complexé par un ou plusieurs équivalents d'acide carboxylique α -hydroxylé. Néanmoins dans la grande majorité des brevets publiés, la structure moléculaire précise de ces composés est rarement évoquée et discutée.

Dans la littérature, l'un des seuls composés ayant une structure bien définie est le sel de lactate de titane dihydroxyde bis-ammonium commercialisé entre autre sous le nom de Tyzor® LA par la société Dorf Ketal (**Figure 2**).⁷⁵

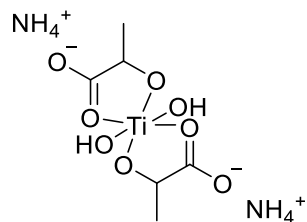


Figure 20 : Structure du sel de lactate de titane dihydroxyde bis ammonium (Tyzor® LA).

La composition du sel de lactate de titane peut être modifiée, comme la montrée la compagnie Johnson Matthey dans un brevet qui écrit la préparation de sels de lactate de titane incorporant des cations de sodium ou de potassium au lieu de cation ammonium.⁸⁴ Cependant la structure moléculaire des composés n'est pas décrite.

En 2014, la société Uhde Inventa Fischer GmbH breveta une méthode de synthèse de citrate de titane et l'utilisation de ce composé comme catalyseur de polycondensation.⁸⁵ Le citrate de titane est préparé par réaction entre le tétraisopropanolate de titane $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ et une solution aqueuse d'acide citrique. L'isopropanol libre, formé lors de la complexation, est ensuite distillé et la solution est utilisée, sans autre étape de purification. De même, la structure précise du citrate de titane n'est pas connue en détail.

La société Arkema développa la préparation de sels d'oxalate de titane et de lithium ou de potassium pour la polymérisation du PET.⁵⁷ Ces composés ont été étudiés comme co-catalyseurs en présence d'antimoine(III) et/ou de germanium. L'utilisation de sels d'oxalate de titane a permis de diminuer par un facteur 10 la charge catalytique d'antimoine tout en conservant des temps de polymérisation inférieurs à deux heures.

De la même façon que pour les alcoolates de titane, ces complexes sont rarement utilisés seuls lors de la polycondensation et plusieurs additifs peuvent être ajoutés. En 2002, la compagnie El Du Pont de Nemours and Co breveta plusieurs systèmes catalytiques à base de lactate de titane (Tyzor® LA), d'acide lactique, d'acétate de zinc, de cobalt et d'acide phosphorique.⁶⁰ D'après leurs résultats, l'ajout de cobalt et/ou d'acide phosphorique avant la polycondensation permet de réduire le jaunissement. Le zinc permet de diminuer le temps de réaction et semble être un bon co-catalyseur en présence de titane. Cependant le système titane-zinc induit aussi un fort jaunissement du polyester.

Finalement, la société Uhde Inventa Fischer GmbH breveta en 2011 une série de mélanges catalytiques composés de citrate de titane et de nitrure de titane, de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux (notamment du magnésium), de colorants bleus inorganiques et de triéthylphosphate.⁸⁶ Ces mélanges permettent d'obtenir des polymères à haute viscosité intrinsèque et faiblement colorés, utiles pour la production de bouteilles. De même la compagnie Toray protégea des systèmes catalytiques à base de citrate de titane, d'iodure de potassium, d'acétate manganèse et de triméthylphosphate.⁸⁷

I.2 Valorisation du trichloro éthanolate de titane (TiCEt)

I.2.1 La catalyse Ziegler-Natta pour la production de polyoléfines

En 1953, Karl Ziegler fit l'une des plus grandes découvertes en chimie et en chimie des polymères du XX^{ème} siècle. En associant le tétrachlorure de titane TiCl_4 et le chlorure de diéthylaluminium AlClEt_2 , il mit au point le premier système catalytique de polymérisation de l'éthylène en polyéthylène à haut poids moléculaire actif à température ambiante.^{88,89} Quelque mois plus tard, Giulio Natta utilisa ce même système pour produire du polypropylène.⁹⁰ Une décennie après la découverte de Ziegler, les deux chimistes reçurent le prix Nobel en 1963 pour leurs contributions et découvertes dans le domaine. Depuis cette découverte qui révolutionna la chimie des polymères, de nombreux progrès ont été effectués pour améliorer la production des polyoléfines comme par exemple : la suppression d'étape de purification du polymère ou encore la possibilité de polymériser en absence de solvants.⁹¹ De plus de nouvelles générations de catalyseurs de type Ziegler-Natta ont aussi été développées. Actuellement quatre différentes générations majeures sont connues :

- La première génération est celle obtenue par réduction *in-situ* du TiCl_4 en TiCl_3 avec la phase cristalline β (**Figure 21**) en présence de trialkylaluminium,⁹²
- La seconde génération utilise non plus du $\beta\text{-TiCl}_3$ comme la première génération mais les phases cristallines γ (**Figure 21**) et δ du TiCl_3 , augmentant aussi l'activité du catalyseur d'un facteur 4,⁹²
- La troisième génération développée dans les années 1960 est constitué de TiCl_4 incorporé dans une matrice de MgCl_2 .^{92,93} L'activité du catalyseur pour la polymérisation du polypropylène est ainsi augmentée d'un facteur supérieur à 100 par rapport à la première génération,

- La quatrième génération développée par Kaminsky⁹⁴ centrée autour de différents métallocènes du groupe IV activés en présence d'aluminiumoxane.⁹¹ Ils s'agit de catalyseurs homogènes.

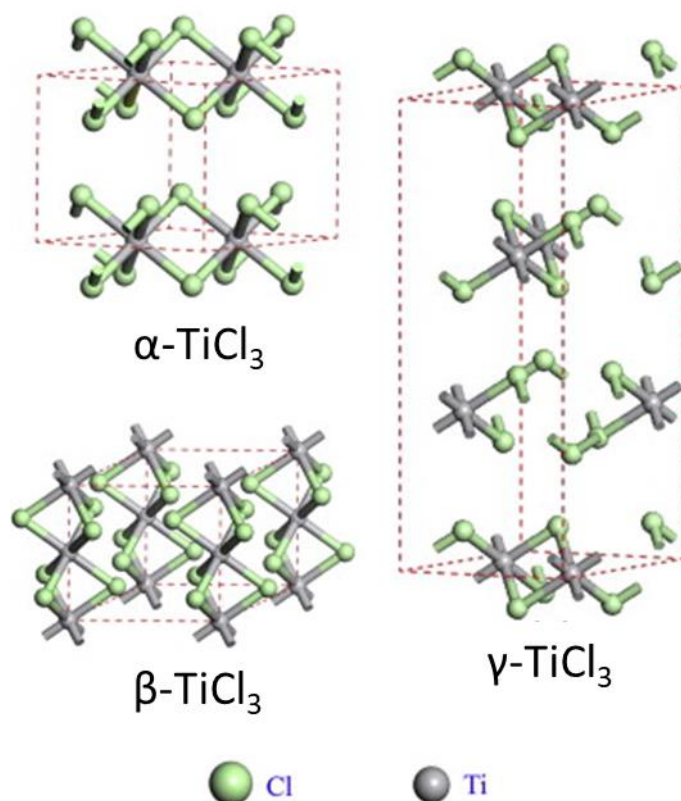


Figure 21 : Structures des différentes phases cristallines du TiCl_3 (Cette figure provient de la référence [29] du journal « Journal of Alloys and Compounds »).⁹⁵

Presque soixante-dix ans après la découverte du premier catalyseur, les différents catalyseurs de Ziegler-Natta sont toujours utilisés pour la polymérisation des polyoléfines et notamment pour la production de polypropylène.⁹⁶⁻⁹⁸

Nous pouvons classer les catalyseurs de type Ziegler-Natta dans deux catégories suivant leurs solubilités :

- Les catalyseurs hétérogènes ou supportées à base de titane qui sont le plus souvent utilisés dans l'industrie. Lors de la polymérisation, un co-catalyseur à base d'aluminium est ajouté, par exemple le triéthylaluminium.
- Les catalyseurs homogènes sont le plus souvent des complexes métalliques du groupe IV (titane, zirconium et hafnium) de type métallocène.⁹⁹⁻¹⁰¹ Différents composés organo-aluminium comme le méthylaluminiumoxane ou le triméthylaluminium sont utilisés en tant que co-catalyseurs lors de la polymérisation.¹⁰²

I.2.2 $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2$, troisième génération de catalyseurs de type Ziegler-Natta

Jusqu'en 1975, les catalyseurs de première et de seconde génération à base de TiCl_3 étaient à les seuls à pouvoir catalyser la polymérisation du polyéthylène et du polypropylène. Cependant leurs activités restaient relativement faibles. D'importantes quantités de catalyseurs étaient donc utilisées et les résidus catalytiques devaient être éliminés du polymère, sous peine d'obtenir un produit coloré ou encore d'endommager les machines de mise en forme, par exemple les extrudeuses ou les souffleuses, notamment par corrosion.⁹⁷

De plus dans le cadre de la polymérisation du polypropylène, la stéréosélectivité de ces catalyseurs était faible produisant par conséquence une importante fraction de polypropylène atactique dans le polymère final. Le polypropylène atactique amorphe devait donc être séparé du polypropylène, celui-ci diminuant les propriétés mécaniques et thermiques du matériau final. Cette séparation induisant un coût et un temps de production supplémentaires, le développement de nouveaux catalyseurs était devenu crucial pour améliorer la production de polyoléfines.

A la fin des années 1960, Kashiwa découvrit que le catalyseur de TiCl_4 supporté sur une matrice de MgCl_2 permettait de considérablement améliorer les performances de ces systèmes Ziegler-Natta. Par exemple l'activité en polymérisation de polypropylène a été multipliée par un facteur de 42 par rapport au système $\text{TiCl}_3/\text{Et}_3\text{Al}$.⁹⁷ Malheureusement ce système était encore peu stéréosélectif. Le choix de MgCl_2 est dû à sa structure cristalline, très proche de la structure de TiCl_3 . De plus les ions Mg^{2+} et Ti^{4+} ont un rayon ionique similaire permettant l'incorporation des ions titane dans les cristaux de MgCl_2 . L'utilisation d'une base de Lewis, comme un alcool^{97,103,104} ou un éther^{105,106}, est l'une des étapes clés pour la préparation de ces précatalyseurs de Ziegler-Natta supportés, permettant d'augmenter la surface spécifique et d'améliorer les performances. De plus l'ajout de donneurs d'électron internes comme des dialkylphthalates permet d'augmenter significativement la stéréosélectivité lors de la polymérisation.⁹⁷ Les performances actuelles sont si bonnes que ce type de catalyseur est encore utilisé majoritairement pour la production de polyéthylène et de polypropylène.

Industriellement, la préparation d'un tel catalyseur se fait généralement en deux étapes. MgCl_2 est d'abord traité avec un alcool, notamment de l'éthanol¹⁰⁷⁻¹⁰⁹, afin de casser sa structure cristalline. Puis l'adduit $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ est traité avec un excès de TiCl_4 (**Figure 22**). Le précatalyseur $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2$ est ensuite récupéré par filtration.

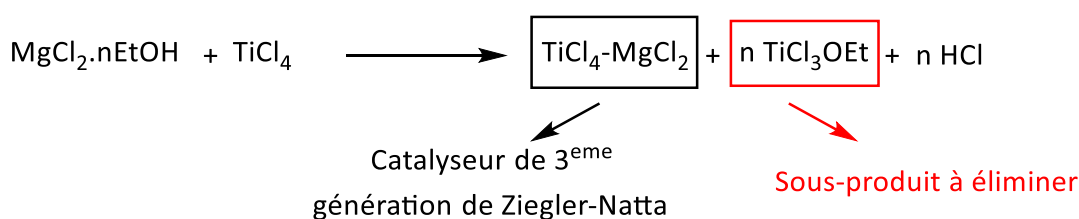


Figure 22 : Synthèse de précatalyseur de Ziegler-Natta de troisième génération.

Ainsi, lors de la préparation du précatalyseur $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2$, une importante quantité de trichloroéthanolate de titane (TiCl_3OEt) est générée et dissoute dans le filtrat composé majoritairement de TiCl_4 .¹¹⁰ Afin de réutiliser l'excès de TiCl_4 pour une synthèse ultérieure, il faut donc pouvoir séparer le TiCl_3OEt formé. L'entreprise Clariant a développé ainsi un procédé de récupération du TiCl_3OEt .¹¹¹ Après filtration de précatalyseur, le filtrat est refroidi à 10 °C sous agitation. Après cristallisation, le TiCl_3OEt est récupéré par filtration et le second filtrat est ensuite distillé pour récupérer le TiCl_4 . Actuellement le TiCl_3OEt n'est pas utilisé, l'entreprise Clariant procède à sa destruction par l'hydrolyse sélective de celui-ci pour obtenir de l'oxyde de titane TiO_2 . La filière de valorisation du « déchet » TiCl_3OEt en tant que précurseur de titane pour de la synthèse chimique n'est, à ce jour, pas développée.

Les industries, notamment chimiques, doivent repenser largement la manière dont elles utilisent les ressources et créer un modèle de développement socio-économique plus efficace, mieux équilibré et plus durable. Ainsi l'un des objectifs de ce projet a été de valoriser le TiCl_3OEt , ce sous-produit, comme réactif d'intérêt pour d'autres applications. Cela permettra à terme d'optimiser la productivité globale du procédé et les bénéfices attendus par Clariant sont donc : (i) un rendement accru, (ii) des coûts d'élimination de déchets évités et (iii) un impact réduit sur l'environnement.

II. Activité des complexes de titane pour la production de polyéthylène téréphtalate

II.1 Formation de polyéthylène téréphtalate : introduction

II.1.1 Le réacteur pilote

La production de polyéthylène téréphtalate par réaction de polycondensation à partir de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique nécessite des conditions opératoires difficiles à mettre en œuvre dans un laboratoire de recherche en synthèse chimique tel que le nôtre (température de réaction jusqu'à 285 °C sous pression ou sous vide, etc.). Les essais de polymérisation doivent donc être effectués avec un équipement semi-industriel adapté. Ces tests ont ainsi été effectués au sein de la plateforme *Procédés de synthèse et de modification chimique des polymères* du *Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères* (UMR 5223, INSA Lyon). Cette plateforme offre différentes technologies de synthèse et de modification chimique des polymères à plusieurs échelles de préparation allant de quelques grammes au kilogramme. Elle dispose entre autres d'un réacteur de polycondensation de la société Missenart Quint : Volume = 7,5 L, $T_{\max} = 300\text{ °C}$, $P_{\max} = 7\text{ bars}$, entièrement automatisé.

Les tests et analyses ont été effectués par le Dr. Ismail BEN YOUSSEF, Ingénieur R&D Clariant. Les essais de polymérisation du PET ont été effectués dans un réacteur pilote de 7,5 litres, équipé d'une colonne de distillation. Une ligne de N_2 ainsi qu'une ligne de vide sont connectées au réacteur, permettant le contrôle de la pression à l'intérieur de celui-ci. Ainsi l'étape d'estérification, nécessitant une pression 6,6 bars et l'étape de polycondensation, nécessitant de travailler sous vide, peuvent être faites simultanément dans le même réacteur. L'agitation est assurée par une double hélice et la mesure du couple d'agitation permet de suivre l'évolution de la viscosité du milieu réactionnel dans le temps. Cette mesure permet donc un suivi en temps réel de l'avancement de la polymérisation. Le chauffage est assuré par une chaudière externe permettant de monter à de hautes températures. A la fin de la réaction, le PET fondu est retiré via la vanne de coulée située sous le réacteur. La **Figure 23** présente le montage expérimental.



Figure 23 : Photographie annotée du réacteur de polymérisation et de ses composants annexes.

II.1.2 L'étape d'empâtage et d'estérification

Afin de synthétiser un polyester ayant des propriétés comparables à un PET industriel, la voie par l'estérification directe est privilégiée c'est-à-dire par utilisation de l'acide téréphtalique. L'acide téréphtalique étant insoluble dans l'éthylène glycol, l'éthylène glycol est ajouté sous agitation afin d'obtenir une pâte homogène. Le ratio molaire initial choisi d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique est de 1,2 : 1. A ce stade, d'autres composés et additifs peuvent être ajoutés comme par exemple des stabilisants thermiques, des antioxydants à base de phosphore, des correcteurs de couleurs ou encore des anti-DEG qui sont des composés susceptibles de bloquer la formation ou l'incorporation de diéthylène glycol. Cette étape se nomme l'empâtage.

Une fois le mélange d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique homogénéisé, la pression à l'intérieur du réacteur est progressivement élevée jusqu'à 6,6 bars par injection de diazote. Le réacteur est alors chauffé à 275 °C, puis débute l'étape d'estérification. Les deux monomères réagissent par estérification pour former des oligomères suivant l'équation (**Figure 24**).

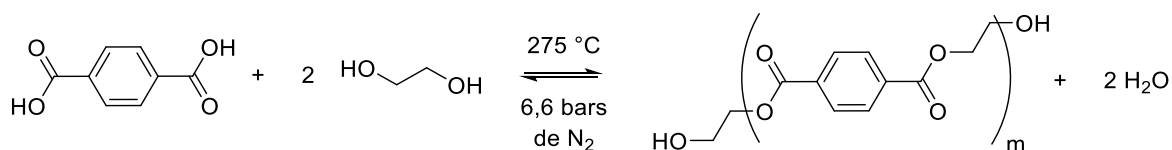


Figure 24 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol.

L'eau formée lors de la réaction d'estérification est éliminée et récupérée à travers la colonne de distillation dans un piège récupérateur. La masse d'eau récupérée est mesurée en continu, permettant le suivi de la phase d'estérification. Un contrôleur de température, situé au niveau de la tête de colonne permet de réguler le flux de vapeur et ainsi éviter que l'éthylène glycol soit distillé. Quand la masse d'eau théorique est atteinte, la pression du réacteur est ramenée à la pression atmosphérique tout en maintenant le réacteur à 275 °C pour éviter la solidification des oligomères. Le catalyseur de polycondensation est généralement introduit à ce stade, pré-solubilisé dans l'éthylène glycol.

II.1.3 L'étape de polycondensation

La polycondensation est l'étape cruciale qui permet une elongation des chaines de polymère et donc l'accroissement de la masse molaire du polymère. A la fin de la phase d'estérification, la réaction n'étant pas totale, il reste encore des fonctions acides carboxyliques libres. Ainsi des réactions d'estérification se poursuivent dans les premiers temps de la polycondensation quand la concentration en acide carboxylique est encore relativement haute (**Figure 25**). Puis les réactions de transestérification deviennent prédominantes (**Figure 26**). Pour favoriser ces réactions, la température est élevée à 285 °C et la pression est fortement diminuée jusqu'à 0,6 mbar. L'eau et l'éthylène glycol, respectivement formés lors des réactions d'estérification et de transestérification sont éliminés par distillation en continu.

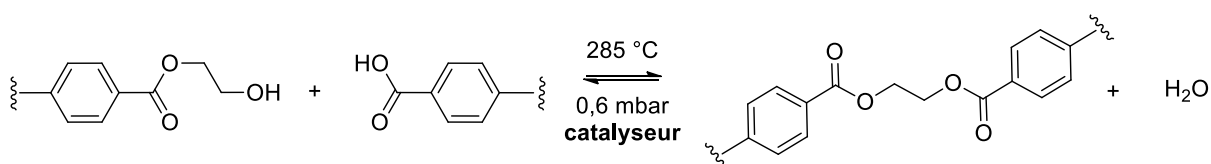


Figure 25 : Réaction d'estérification au début de l'étape de polycondensation.

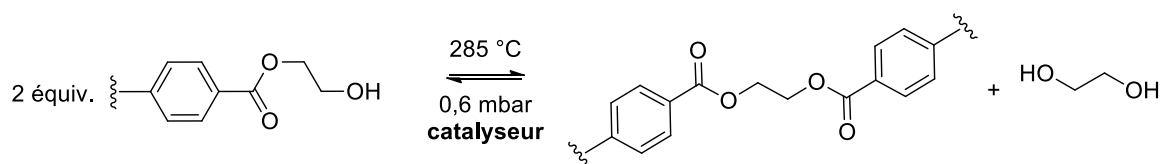


Figure 26 : Réaction de transestérification au cours de l'étape de polycondensation.

L'augmentation du degré de polymérisation et de la masse molaire lors de la polycondensation entraîne une augmentation de la viscosité du polymère fondu. Ceci a pour conséquence d'appliquer une force à l'agitateur qui est corrélée à la viscosité du milieu réactionnel. Ainsi la mesure en continu

de l'évolution couple appliqué à l'agitateur permet de suivre l'avancement de la polycondensation. Le profil du couple d'agitation lors de la polycondensation de polyesters comprend généralement deux phases. Au début, le couple reste constant puis augmente jusqu'à la valeur cible choisi.

Ceci est expliqué par le fait qu'au début de la polycondensation, le degré de polymérisation est encore bas. Les chaînes sont encore courtes et n'ont que peu d'interactions entre elles, la viscosité est donc faible. Cependant, plus la polycondensation avance, plus les chaînes grandissent et les interactions entre elles deviennent plus importantes, par enchevêtrement de chaînes par exemple, entraînant une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel.

Lorsque le couple d'agitation cible atteint, la pression au sein du réacteur est ramenée à la pression atmosphérique par injection de N_2 . Ceci permet de fortement réduire la cinétique des réactions de polymérisation. Le polyester fondu est ensuite évacué par le bas du réacteur en appliquant une pression positive de N_2 puis le polymère fondu est coulé dans un bain d'eau froide permettant sa solidification. Cette étape limite les réactions d'oxydation, qui seraient favorisées à hautes températures en présence de dioxygène. Le fil de PET ou « jonc » est ensuite amené jusqu'à un granulateur. Les granulés sont ensuite séchés 15 heures à température ambiante avant d'être caractérisés.

II.1.4 Caractérisation du polyéthylène téréphtalate (PET)

Afin de pouvoir étudier et comparer l'action de chaque catalyseur sur la polymérisation, les polyesters doivent être caractérisés. Différentes méthodes d'analyses, à la fois chimiques, thermiques et spectroscopiques ont été utilisées pour y parvenir. Les paramètres déterminés sont les suivants : la coloration qui est un gage de qualité, le comportement thermique essentiel pour la mise en forme ultérieure du PET, la viscosité intrinsèque et la masse molaire, la quantité de fin de chaîne acide et le taux de diéthylène glycol incorporé dans les chaînes qui peuvent diminuer les propriétés mécaniques.

Pour caractériser et quantifier la coloration, nous avons utilisé l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976 (**Figure 27**), permettant de définir trois paramètres :¹¹²

- La valeur L^* , qui correspond à la clarté ou dans notre cas, la transparence du polyester. Cette valeur est comprise entre 0, signifiant que le polyester est totalement opaque, et 100, correspondant à un polyester totalement transparent.
- Le paramètre a^* , qui permet de quantifier la proportion de couleur verte (valeur négative) ou de couleur rouge (valeur positive).

- Le paramètre b^* , qui permet de quantifier la contribution de couleur bleu (valeur négative) ou de couleur jaune (valeur positive). Ainsi plus la valeur b^* est haute et positive, plus le jaunissement est important.

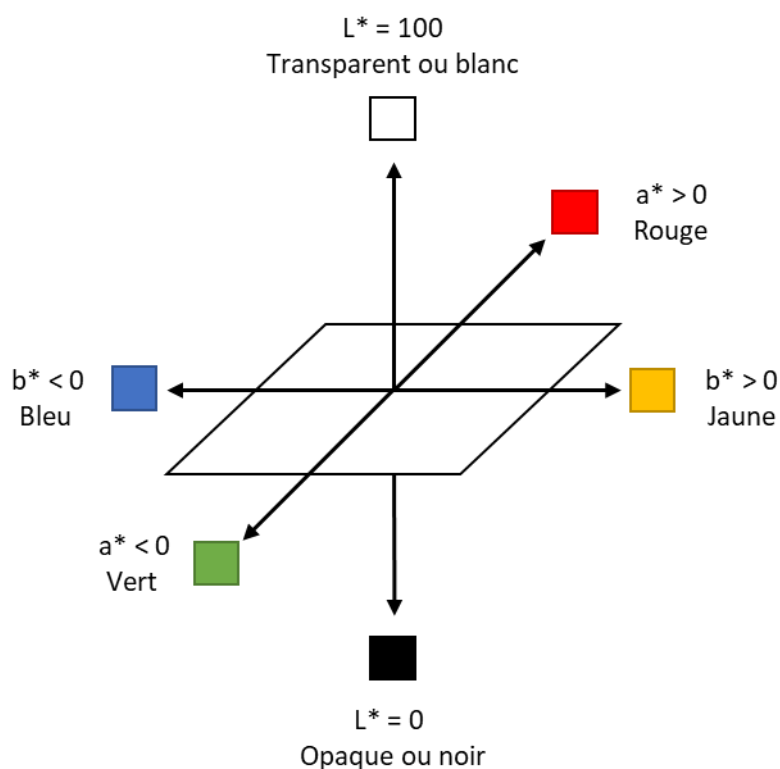


Figure 27 : Représentation de l'espace chromatique $L^*a^*b^*$ CIE 1976.

Ces trois paramètres ont été déterminés directement sur des granulés de PET avec un spectrophotomètre Konica Minolta CM-S100w.

Les masses moléculaires moyenne en nombre (M_n) et en poids (M_w) ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel. La calibration de la colonne a été faite avec différentes solutions standards de PMMA. Le PET étant peu soluble dans les solvants organiques, les échantillons ont été préparés un jour à l'avance à 25 °C dans l'hexafluoroisopropanol avec une concentration de 5 à 10 g/L. Avant l'injection, la solution est filtrée un travers un filtre PTFE (45 μ m). L'hexafluoroisopropanol est utilisé comme éluant. Connaissant les masses moléculaires moyennes, nous pouvons déterminer ainsi l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$).

La viscosité intrinsèque a été mesurée par viscosimétrie par capillarité.

Le taux de diéthylène glycol incorporé dans les chaînes de polyester a été quantifié par RMN du proton. Le diéthylène glycol (DEG) est produit principalement lors de l'étape d'estérification par condensation deux molécules d'éthylène glycol. Il peut s'incorporer par la suite dans la chaîne polymère lors de la polymérisation (**Figure 28**).

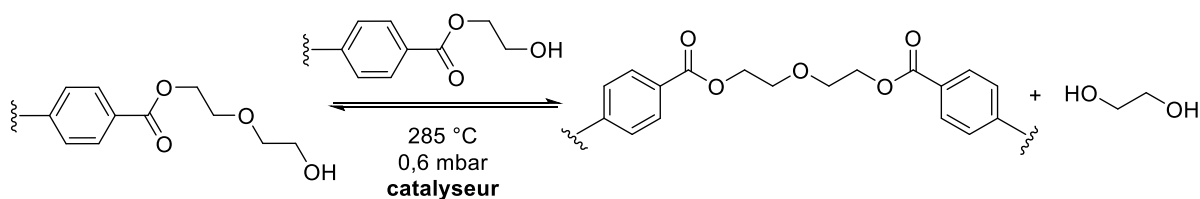


Figure 28: Insertion de diéthylène glycol (DEG) dans la chaîne polymère.

La quantité de fonctions acide de fin de chaîne a été déterminée par titration acido-basique. Les fins de chaîne acides réagissent avec une quantité connue de base $n(base)_{totale}$. La quantité de base $n(base)_{non\ réagit}$ n'ayant pas réagi est dosée par une solution acide permettant de déterminer la quantité de fonctions acides via la formule suivante :

$$n_{COOH} = n(base)_{totale} - n(base)_{non\ réagit}$$

Les propriétés thermiques ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage. Il est important d'étudier les transitions physiques du PET en fonction de la température. En effet ceci permet d'avoir des données sur le comportement du polymère lors de sa fusion, sa solidification et de sa cristallinité. Lors de cette analyse, le polymère subit deux montées et une descente en température. La température de cristallisation froide (T_{hc1}), la température de fusion (T_{f1}) et le degré de cristallisation (χ_{c1}) sont déterminés lors de la première montée. La température de cristallisation chaude (T_{c2}) est déterminée lors de la descente. Pour finir, la température de transition vitreuse (T_g), la deuxième température de cristallisation froide (T_{hc3}), la température de fusion (T_{f2}) et le degré de cristallisation (χ_{c3}) sont déterminés lors de la seconde montée.

II.2 Études de référence avec des catalyseurs commerciaux

II.2.1 Définition et composition des catalyseurs utilisés en référence

Pouvoir comparer nos futurs catalyseurs avec ceux déjà présents sur le marché, il est primordial de juger de leur efficacité et de leur action dégradante dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même équipement. Les différents catalyseurs diffèrent principalement par leurs structures et/ou leurs compositions. En effet la plupart des catalyseurs commerciaux sont

composés d'une espèce métallique et d'un ou de plusieurs additifs ayant des conséquences lors de la polymérisation. Le rôle des additifs est essentiellement d'améliorer les performances du polymère ou de réduire le jaunissement lors de la réaction de polycondensation.

Pour cette étude préliminaire, cinq catalyseurs ont été sélectionnés ; il s'agit du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , catalyseur historique et encore largement utilisé à travers le monde, ainsi que quatre catalyseurs à base de titane, chacun ayant une composition différente :

- Tyzor® TBT est composé de tétrabutanolate de titane pur $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$,
- Tyzor® 422 est composé d'un glycolate de titane en solution dans un mélange éthylène glycol/eau. La teneur en titane actif est de 2,0 à 2,2%,
- Tyzor® 436 est un sel d'acide citrique et de titane en solution dans l'eau avec une teneur de 40 à 60%,
- Tyzor® PC-64 est mélange de glycolate de titane et d'un dérivé phosphoré.

Les quatre catalyseurs de marque commerciale Tyzor® sont tous produits et commercialisés par la société Dorf Ketal, basée à Mumbai en Inde.

Les différents essais de polymérisation ont été effectués avec une concentration métallique de 7 ppm de titane ou de 250 ppm d'antimoine. Les catalyseurs sont ajoutés dans le réacteur, dilués dans une solution d'éthylène glycol à la fin de l'étape d'estérification. La même méthode a été utilisée pour tous les essais.

III.2.2 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

La **Figure 29** décrit sous forme de diagramme en bâtons les résultats obtenus. Les catalyseurs étant tous ajoutés uniquement avant l'étape de polycondensation, le temps pour l'étape d'estérification est identique pour les différents essais. Il est de l'ordre de 90 minutes.

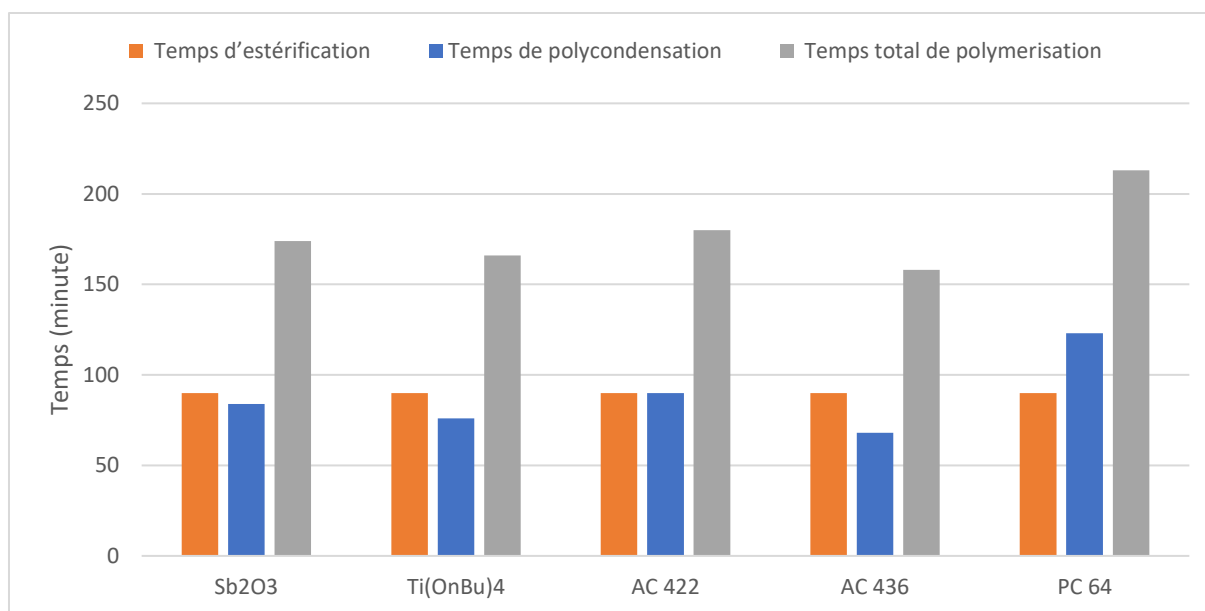


Figure 29 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction des différents catalyseurs commerciaux utilisés (unité= minute). Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

Néanmoins, la figure montre clairement que les temps de polycondensation sont dépendants du catalyseur utilisé et donc du métal et de son environnement chimique. Des temps de polycondensation, proches de 90 minutes, sont semblables lors de l'utilisation de Sb₂O₃, Ti(OnBu)₄ ou du Tyzor AC 422, démontrant encore une fois la forte activité de titane pour cette étape par rapport à l'antimoine. En effet seulement 7 ppm de titane sont nécessaires pour achever l'étape de polycondensation avec un temps similaire qu'une polycondensation catalysée par 250 ppm d'antimoine.

Le catalyseur AC 436 montre la meilleure activité catalytique, achevant la polycondensation en 68 minutes, soit un gain de temps 23% par rapport à une catalyse à l'antimoine et 11% par rapport à un alcoolate de titane. Ainsi la combinaison d'acide citrique et de titanes semble augmenter l'activité du titane comparée aux autres alcoolates ou glycolates de titane.

Lors de l'utilisation du PC-64, le temps de polycondensation augmente fortement atteignant 123 minutes. Ceci indiquant une influence non négligeable du dérivé phosphoré sur l'activité du catalyseur. En effet, les composés phosphorés lors des polymérisations sont connus pour modérer ou piéger un catalyseur métallique, notamment avec le manganèse, lorsque qu'il a été utilisé pour l'étape de transestérification lors de la voie DMT.

III.2.3 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères obtenus avec les catalyseurs de références

III.2.3.1 Propriétés optiques :

Lors de réactions de polycondensations de polyesters, l'activité dégradante du titane sur le polymère est connue et se traduit par un fort jaunissement du polymère lors de sa synthèse. Ainsi, il est indispensable de mesurer cette couleur pour comparer les différents catalyseurs. Pour ceci, trois paramètres ont été quantifiés : la transparence L^* , la contribution des couleurs rouge-vert a^* et la contribution des couleurs bleu-jaune b^* en fonction du catalyseur. Les résultats sont décrits sous forme de diagramme en bâtons dans la **Figure 30**.

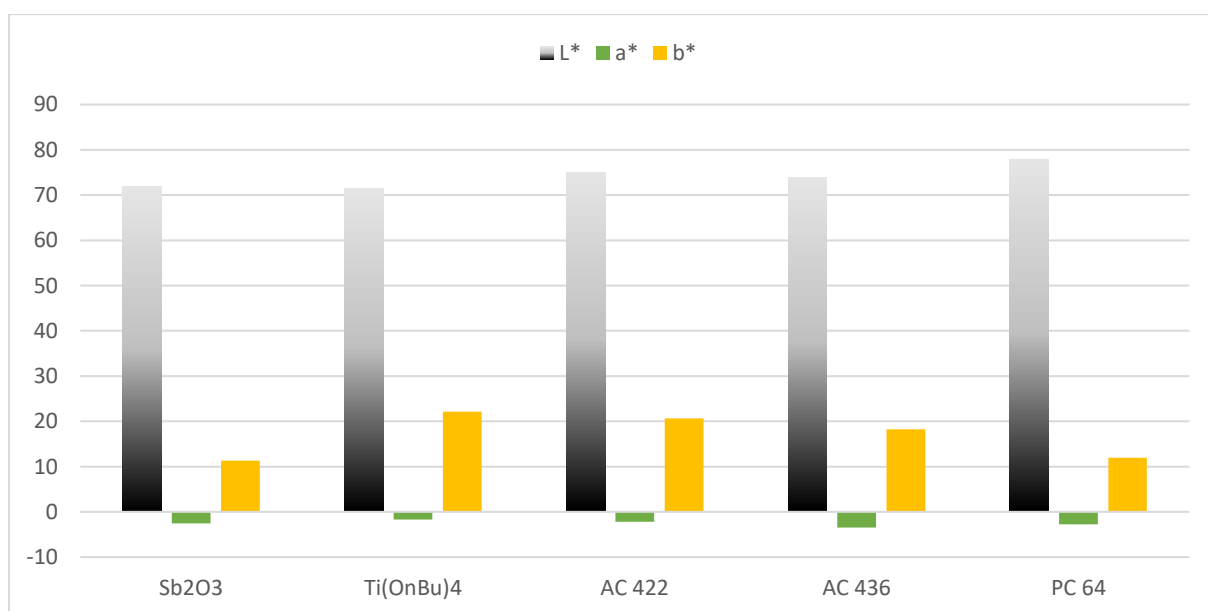


Figure 30: Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs de références : valeurs de L^* , a^* et b^* .

L'oxyde d'antimoine permet d'obtenir un polyester faiblement jaune avec un indice b^* de +11,35. La précipitation de l'antimoine métallique, bien que permettant de masquer le jaunissement, impacte la clarté, avec une valeur L^* légèrement plus basse que celles des polyesters obtenus avec de titane. La concentration de titane étant plus faible et le phénomène de précipitation n'ayant jamais été observé, la transparence s'en trouve donc un peu améliorée.

Ce graphique reflète clairement le problème majeur de l'utilisation du titane comme catalyseur de polycondensation. Trois parmi les quatre catalyseurs à base de titane utilisés provoquent un important jaunissement du polymère (valeurs de b^* plus élevées). Lors de l'utilisation de glycolate de titane tel que le Tyzor® AC 422 et le Tyzor® AC TBT ou encore le mélange d'acide citrique-titane

(Tyzor® AC 436), les indices b^* sont très élevés, proche de +20, démontrant ainsi la forte activité dégradante du titane, même à des concentrations très réduites de 7 ppm. Seul le catalyseur PC 64 permet d'obtenir un PET ayant une coloration proche de celui produit avec l'oxyde d'antimoine. Ceci peut s'expliquer que le fait que le dérivé phosphoré, mixé avec le complexe de titane pour PC 64, permet de moduler son activité dégradant au détriment de son activité.

Concernant les valeurs a^* , pour l'ensemble des polymères celles-ci sont proches de zéro, indiquant seulement une très faible contribution de la couleur verte. Ainsi la contribution de la couleur jaune reste majoritaire dans la coloration finale de polymère.

III.2.3.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Déterminer le taux de DEG incorporé dans le polyester ainsi que la quantité de fins de chaîne acides est important pour juger de la qualité de ces matériaux. En effet, un taux de DEG trop élevé aurait un effet négatif sur les propriétés mécaniques du polymère final. De même une concentration trop haute de fins de chaînes acides entraînerait une baisse des propriétés chimiques et une augmentation de son caractère l'hydrophile qui favoriserait des réactions d'hydrolyse au sein des chaînes, amenant ainsi une détérioration supplémentaire dans le temps. Enfin, la détermination de la masse molaire moyenne en nombre des chaînes (M_n) est indispensable permettant ainsi de savoir si le polymère, à la sortie du réacteur, est déjà prêt pour une mise en forme ou nécessite une étape supplémentaire de post-polymérisation à l'état solide. Ces données sont résumées dans la **Figure 31**.

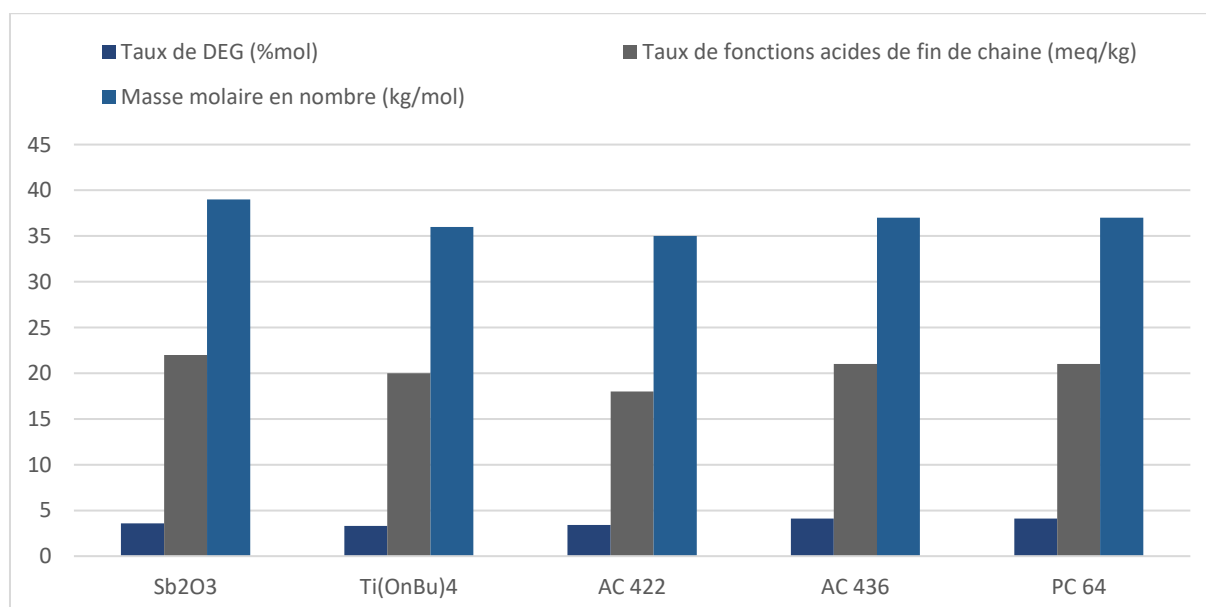


Figure 31 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs de référence : taux de DEG, concentration en fonction acide et masse molaire M_n .

Lors de sa synthèse, le polyéthylène téréphtalate incorpore toujours une certaine quantité de diéthylène glycol (DEG) à la place de l'éthylène glycol.¹⁵ Cette substitution est indépendante de la nature du catalyseur car elle est effectuée durant la première phase d'estérification.

Les taux de DEG des polyesters obtenus ici sont dans les moyennes caractéristiques. En effet le taux de DEG d'un PET commercial est compris entre 2 et 4%.¹¹³ Un taux supérieur entraînerait une augmentation de la vitesse de cristallisation du polymère, impactant ses propriétés mécaniques¹¹³. De plus, le DEG incorporé est connu pour se dégrader à haute température¹¹⁴. Une importante quantité à l'intérieur des chaînes est donc problématique pour la mise en forme ultérieure du polymère.

Par contre, le taux de DEG ne semble pas avoir de conséquence sur le jaunissement du PET puisque les valeurs sont identiques pour tous les essais contrairement à la coloration.

La concentration de fonction acide de fin de chaîne est aussi acceptable pour un polymère commercialisable, avec une valeur proche de 20 milliéquivalents par kilogramme de PET. La quantité limite de fonction acide pour un PET destiné à la fabrication de bouteilles est 30 à 35 milliéquivalents par kilogramme de polymère (valeurs fixées par les industriels). La formation de fonctions acides semble dépendre de la nature du catalyseur. Si les différences sont faibles, on remarque que l'utilisation du Tyzor® AC 422 permet d'obtenir un PET avec un taux de fonctions acides bas de 18 meq.kg⁻¹. A l'instar du taux de DEG, la présence de fonctions acides ne semble pas impacter la coloration.

Enfin, la masse molaire moyenne en nombre (M_n) est semblable pour les cinq PETs de référence et comprise 35 et 39 kg.mol⁻¹. Ces masses sont en adéquation avec les masses spécifiques pour un PET de grade bouteille, qui sont généralement comprises entre 25 et 36 kg.mol⁻¹.

III.2.4 Comportement thermique des polymères obtenus avec les catalyseurs de référence

Les propriétés thermiques des polyesters obtenus ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*). Par cette technique d'analyse, nous pouvons déterminer les températures de transition physique que subit le polymère lors de deux montées et une descente en température (**Tableau 3**). L'évaluation de ces températures permet de prédire le comportement du polymère lors de sa mise en forme. Par exemple pour un

polymère ayant une température de cristallisation chaude trop élevée, lors de son refroidissement, des cristaux pourront se former, rendant le matériel plus opaque.

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET réf 1	Sb_2O_3	76	126	243	5.1	159	151	242	27
PET réf 2	$Ti(OnBu)_4$	76	143	243	1.7	145	149	242	6
PET réf 3	AC 422	75	143	242	4.2	145	151	241	11
PET réf 4	AC 436	74	148	240	1	148	152	239	14
PET réf 5	PC 64	75	148	240	1	145	153	239	9

Tableau 3 : Comportement thermique des PET de référence et températures de transition : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} , la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c2} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température

La nature du métal ne semble pas impacter la température de transition vitreuse du PET obtenu, celle-ci étant identique pour les différents échantillons et semblable à celle décrite dans la littérature.³ De même la température de fusion ne semble pas être affectée par l'utilisation du titane comme catalyseur.

A la sortie du réacteur, les polyesters sont amorphes dû à la trempe qu'ils subissent pour les solidifier et limiter les réactions thermo-oxydantes. Ce refroidissement rapide réduit fortement la cristallisation ce qui est à l'origine des degrés de cristallisation χ_{c1} faibles. Malgré des températures de cristallisation froide (T_{c2}) proches, le taux de cristallisation est cependant plus faible lors de l'utilisation du titane comparé à l'antimoine. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'antimoine précipite sous forme métallique lors de la polymérisation, favorisant la nucléation des chaînes polymères et donc facilitant la cristallisation du polymère. Cette précipitation permet d'obtenir un taux cristallinité de 27%, qui est standard aux PETs produits avec Sb_2O_3 . La charge catalytique étant plus faible lors de l'utilisation de catalyseur à base titane et la précipitation du titane métallique n'ayant jamais été observée et décrite, la cristallisation est plus difficile sans agents nucléants dans ce cas. Les taux de cristallisation varient entre 6 et 14%.

III.2.5 Conclusion

Cette étude préliminaire des différents catalyseurs utilisés en industrie apporte des renseignements sur le comportement du métal lors de la polycondensation. Le sel de citrate de titane (Tyzor® AC 436) possède la meilleure activité parmi les quatre catalyseurs à base de titane. De même le jaunissement est surprenant plus faible que lors de l'utilisation de glycolate de titane comme le Tyzor® AC 422. L'addition de composés phosphorés semble impacter l'activité du titane, mais permettant de réduire son action dégradante et donc le jaunissement. En contrepartie, la cinétique de polycondensation s'en trouve réduite. Aux vues des autres paramètres analysés, c'est-à-dire les taux de DEG, les fonctions de chaîne acide, les masses molaires des chaînes ainsi que les comportements thermiques, les différents polymères synthétisés sont relativement semblables.

Cependant, la nature et la structure exacte des espèces catalytiques restent encore inconnues, notamment du fait des conditions extrêmes en sein du réacteur. Les caractéristiques très similaires des PETs de références font émettre l'hypothèse que les espèces catalytiques soient de nature très proche. Comme décrit dans la littérature, il se peut que ce soit des alkoxydes métalliques d'antimoine ou de titane dans lesquels tout autre ligand aurait été substitué par des chaînes de polymères.^{40,42}

Ainsi l'élaboration de nouveaux catalyseurs sera axée sur le développement d'espèces bi- ou tri-métalliques comportant au moins un atome de titane. Cependant prévoir les conséquences de ces combinaisons métalliques en amont sur l'activité de polymérisation ou l'activité dégradante reste relativement difficile. Le métal ajouté pourrait augmenter la cinétique de polycondensation mais aussi entraîner des dégradations supplémentaires.

De plus, au vu des résultats positifs du Tyzor® PC-64 en termes de coloration finale, nous étudierons l'ajout d'additifs phosphorés dans le but d'obtenir un polymère faiblement coloré ou dans l'idéal totalement incolore, tout en gardant une bonne activité catalytique.

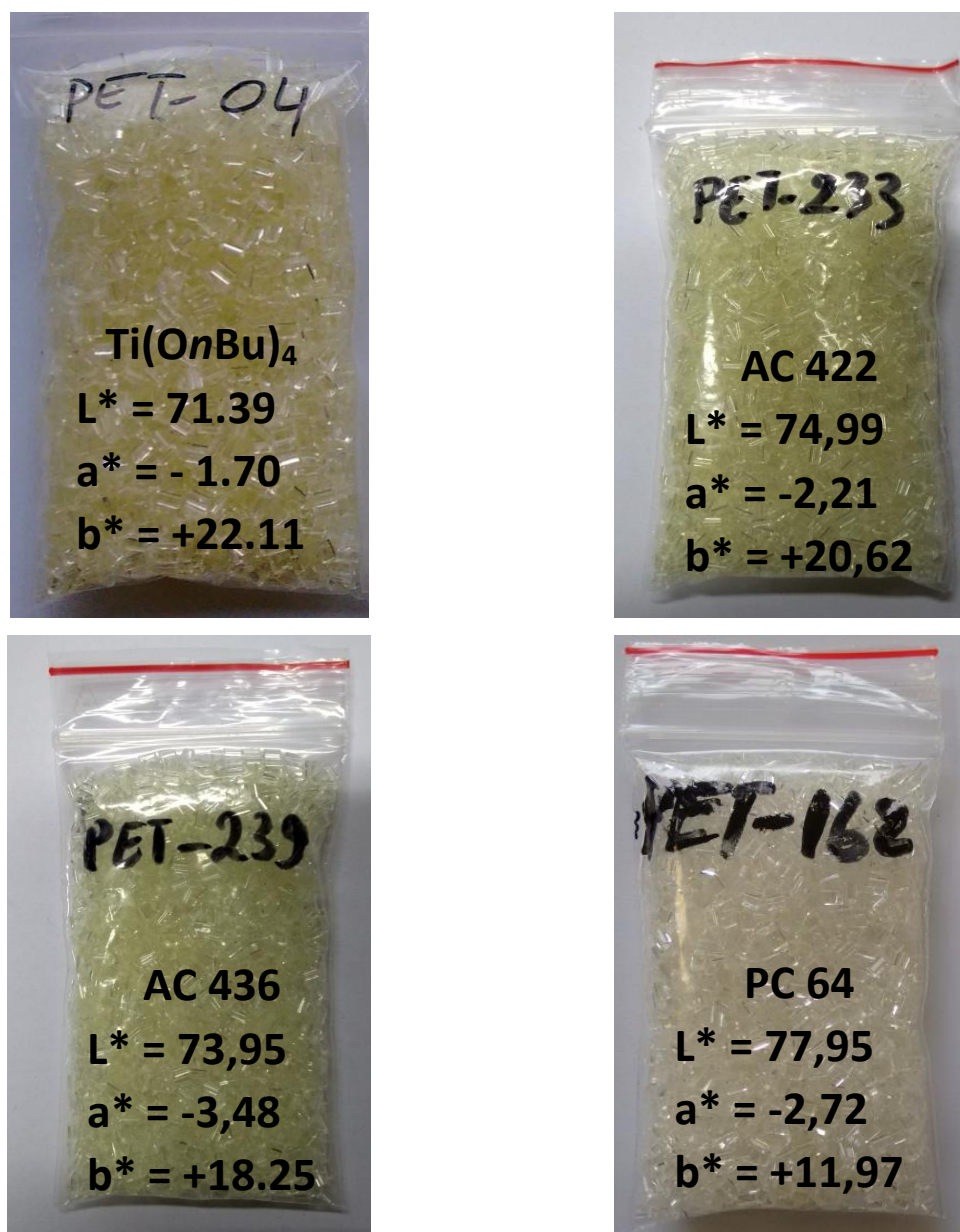


Figure 32 : Apparence des granulés de différentes PETs préparés avec des catalyseurs commerciaux à base de titane. Les différents indices colorimétriques (L*, a* et b*) sont aussi indiqués.

III. Synthèse de citrates de titane

L'acide citrique (**Figure 33**) est un bon agent chélatant pour une multitude d'éléments chimiques tels que les métaux de transition comme le fer^{115,116}, le cuivre^{117,118}, le zinc^{119,120}, le nickel^{117,118}, ou des lanthanides comme le cérium¹¹⁸ et le néodyme¹²¹ ou encore des actinides comme l'uranium¹¹⁷ et l'américium^{121,122}. L'utilisation conjointe d'acide citrique et de titane trouve déjà son utilité dans différents domaines :

- comme précurseur pour la synthèse de dioxyde de titane ou d'oxydes mixtes de titane comme l'oxyde de titane et de baryum, BaTiO₃, matériau connu pour ces propriétés ferroélectriques,^{123–125}
- comme composant dans les fertilisants pour plantes,¹²⁶
- comme catalyseurs d'estérification et de polycondensation de polyesters,⁸⁶
- comme potentiels agents cytotoxiques hydrosolubles.¹²⁷

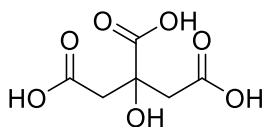


Figure 33: Structure moléculaire de l'acide citrique.

III.1 Les différentes voies de synthèse des citrates de titane

III.1.1 Synthèse à partir d'alcoolate de titane Ti(OR)₄

Une des méthodes de préparation des citrates de titane consiste en la complexation d'alcoolate de titane tel que Ti(OiPr)₄ par le ligand citrate. Cette méthode pouvant être appliquée à d'autres acides, elle est souvent utilisée pour la préparation industrielle de catalyseurs.⁸⁵ Elle apporte de nombreux avantages comparés à d'autres méthodes :

- méthode simple et non dangereuse : pas d'émission de gaz et utilisation d'alcoolates de titane qui sont peu agressifs,
- réaction possible directement dans l'éthylène glycol comme solvant,
- la solution catalytique obtenue est souvent utilisée directement sans autre étape de purification,

- l'unique sous-produit est l'alcool correspondant à l'alcoolate de titane utilisé (souvent de l'isopropanol ou du butanol).

III.1.2 Synthèse à partir de précurseurs métalliques de type chlorure de titane(IV) TiCl_4

La préparation de sels de citrate de titane à partir de chlorure de titane (TiCl_4) se fait majoritairement en solution aqueuses. Conventionnellement, l'utilisation de ce type de réactifs nécessite de travailler dans des conditions parfaitement anhydres. Toute personne ayant déjà utilisé TiCl_4 ou l'un de ses dérivés, sait que ces composés s'hydrolysent facilement en présence d'eau ou d'humidité pour former des espèces polymères de type TiO_xH_y . Ainsi la chimie en solution aqueuse semble incompatible avec ces réactifs. En effet, l'ion Ti^{4+} de petite taille et ayant une densité de charge très importante forme rapidement des espèces polyoxo en présence d'eau. Cependant, une hydrolyse contrôlée permet de générer des ions Ti^{4+} discrets en solution. Au travers de leurs études sur la formation de films de dioxyde de titane, Yamabi et Imai ont proposé un diagramme de stabilité de solutions aqueuses d'ions Ti^{4+} en fonction du pH et de la concentration en titane (**Figure 34**).¹²⁸ Les lignes représentent les frontières de prédominances entre $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, l'espèce prédominante à un pH très faible,¹²⁹ et deux formes de TiO_2 , le rutile et l'anatase. Le rutile et l'anatase sont deux polymorphes cristallins du dioxyde de titane qui se différencient par leurs structures cristallines. La maille cristalline du rutile est composée de deux atomes de titane dans tandis que celle de l'anatase en possède quatre.^{130,131} De plus le rutile est le polymorphe le plus stable, et bien que l'anatase soit stable à température ambiante, il se transforme en rutile à plus hautes températures.¹³⁰ Ce diagramme nous informe ainsi que les ions $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ sont stables à un pH inférieur à 1 et dans des solutions relativement diluées.

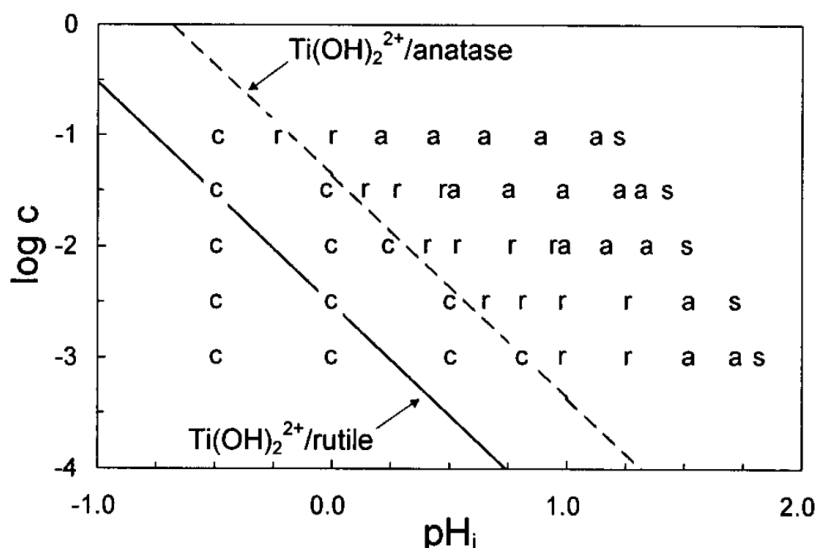


Figure 34 : Diagramme de « stabilité » des ions titane en fonction du pH et de la concentration. Les indices indiquent soit l'aspect de la solution, « c » pour une solution limpide ou « s » pour l'apparition de précipité insoluble, soit la forme cristalline du TiO_2 formée, « r » pour rutile, « a » pour anatase et « ra » pour un mélange des deux formes.¹²⁸ (Cette figure provient de la référence [66] du journal « Chemistry of Materials »)

Cependant bien que les ions $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ soient majoritaires, ils peuvent être aussi en équilibres avec d'autres formes comme TiO^{2+} ou encore TiOCl_2 notamment issus de l'hydrolyse du TiCl_4 .^{132,133} Cependant ces solutions ne sont pas stables dans le temps, et les ions titane tendent à précipiter sous forme d'oxydes.

L'utilisation de ligands chélatants tel que l'acides lactique ou citrique permet de stabiliser ces ions titane en solution aqueuse. Ces lactates ou citrates de titane ont une excellente stabilité à l'hydrolyse, même en conditions basiques. Cette surprenante stabilité peut être expliquée en suivant le modèle des charges partielles (ou PCM pour Partial Charge Model) décrit par Jacques Livage et son groupe à la fin des années 80.^{134,135} L'électronégativité est une grandeur physique caractérisant la capacité d'un atome à attirer un ou plusieurs électrons. Cependant avec la théorie PCM, il est possible d'appliquer ce concept aux molécules et aux ions polyatomiques et ainsi définir une électronégativité moléculaire moyenne selon l'équation suivante¹³⁵ :

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^0 + 1,36z}}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^0}}}$$

avec χ_i^0 l'électronégativité des atomes i du composé chimique, dans l'échelle d'Allred-Roehow, et z la somme des charges partielles de tous les atomes.

Ainsi avec cette formule, l'électronégativité moyenne de l'eau est calculée à $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 2,49$.^{135,136} Selon la théorie PCM, l'hydrolyse d'un cation métallique est possible tant que l'électronégativité moyenne des espèces métalliques en solution est différente de celle de l'eau.

En 2010, Kakihana et ses collaborateurs étudièrent la stabilité d'espèces chimiques à base de titane selon la théorie PCM.¹³⁶ Ainsi selon leur étude, l'espèce hypothétique $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, issue de la solvation des ions Ti^{4+} dans l'eau, devrait être fortement instable et conduire rapidement à la formation d'espèces de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{4-n}$ par des réactions d'hydrolyse successives.

La charge partielle positive de l'atome de titane (δ_{Ti}) est donc augmentée du fait de la présence de ligands aqua. Ce changement de δ_{Ti} a pour conséquence une augmentation des interactions de Coulomb entre le noyau métallique de titane et les atomes d'oxygène des molécules d'eau, favorisant d'autant plus les réactions d'hydrolyse. La coordination d'un nouveau ligand chélate, tel que l'acide lactique ou citrique, à la place des molécules d'eau permet de réduire le δ_{Ti} . Kakihana *et al* ont étudié la stabilité du complexe de trislactate de titane $[\text{Ti}(\text{la})_3]^{2-}$ avec « la » correspondant à la forme dianionique de l'acide lactique suivant la théorie PCM. Ainsi la stabilisation apportée par ces ligands permet de réduire le δ_{Ti} passant d'une valeur de +0,98 pour le complexe $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ à une valeur de +0,68 pour le trislactate de titane. Cette diminution de la charge partielle du titane a pour effet d'induire une nette réduction de l'électronégativité moyenne du complexe passant de $\chi([\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}) = 2,85$ à $\chi([\text{Ti}(\text{la})_3]^{2-}) = 2,39$. De plus l'électronégativité moyenne du complexe $[\text{Ti}(\text{la})_3]^{2-}$ est maintenant inférieure à celle de l'eau ($\chi(\text{H}_2\text{O}) = 2,49$), conduisant à la suppression des réactions d'hydrolyse, ce qui explique la bonne stabilité de ces complexes en solution aqueuse.

Zhou *et al.* ont étudié la complexation du tétrachlorure de titane avec l'acide citrique en solution aqueuse dans l'objectif de former différents sels de citrate de titane comme précurseurs à la préparation d'oxydes de titane (**Figure 35**).¹³⁷⁻¹³⁹

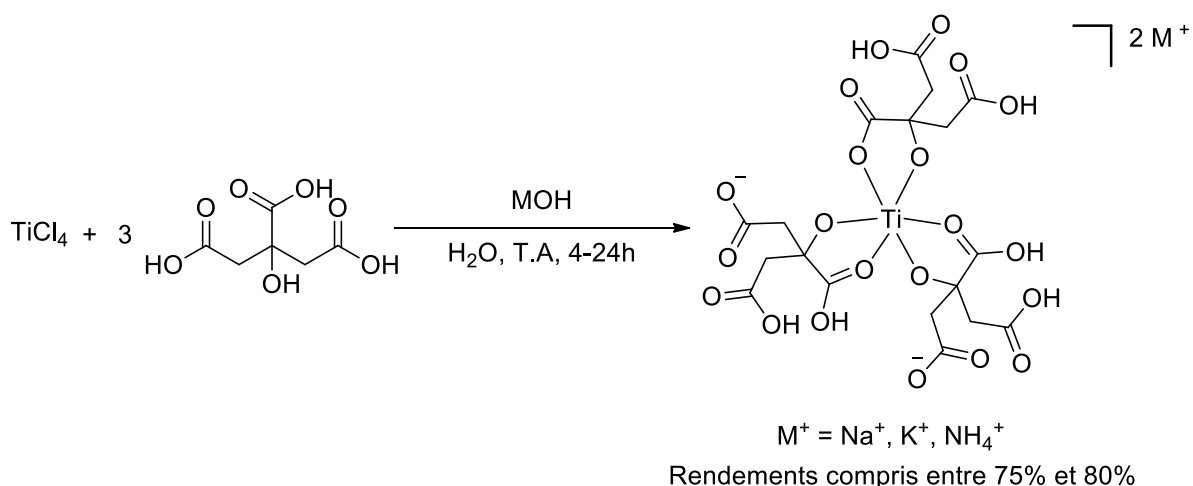


Figure 35: Méthode de synthèse de sels de citrate de titane décrite par Zhou et al.¹³⁷⁻¹⁴⁰ Du fait des équilibres et des pKa très proches des différentes fonctions acides, les charges négatives ont été attribuées arbitrairement.

La composition du sel peut être contrôlée en fonction du pH lors de la préparation.^{139,141} En effet, suivant le pH, plus ou moins de fonctions acides restantes sont déprotonées ce qui permet l'incorporation d'une quantité contrôlée de contre-ions (**Figure 36**).^{140,142} Ainsi à un pH entre 7 et 8, les huit fonctions acides sont totalement déprotonées.¹⁴¹

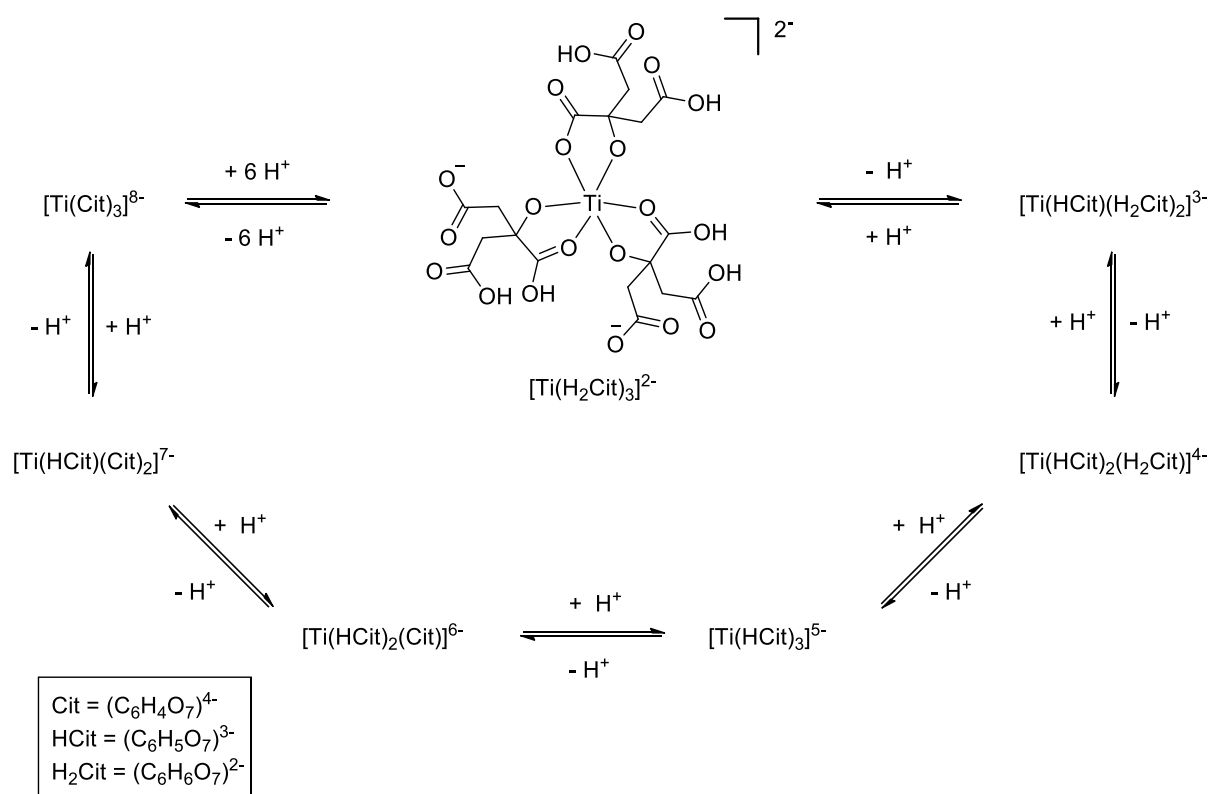


Figure 36 : Equilibre entre les anions de citrate de titane en en fonction du pH, adapté des travaux de Kefalas et al.¹⁴² et Deng et al.¹⁴⁰

III.2 Synthèse des sels de citrate de titane à partir de TiCl_3OEt

III.2.1 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{K}_2$

La réactivité chimique similaire du TiCl_3OEt et du tétrachlorure de titane a permis d'appliquer la méthode décrite par Zhou et *al*, à l'utilisation du TiCl_3OEt comme précurseur de titane. De plus les conditions expérimentales particulièrement douces sont en adéquation avec le développement d'une synthèse simple et peu onéreuse de nouveaux catalyseurs industriels pour la polycondensation.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse du composé **1** ayant pour formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{K}_2$ dont la préparation a été décrite dans la littérature.¹³⁸ Le TiCl_3OEt est additionné à une solution aqueuse d'acide citrique préalablement refroidie à zéro degré. Le refroidissement est nécessaire pour éviter la formation et la précipitation d'oxydes de titane. Le pH de la solution après ajout est proche de 0,5. La solution, maintenue à zéro degré, est agitée pendant une heure, puis le pH est ajusté à 2 avec une solution aqueuse de KOH. L'ajout de la solution basique se fait lentement pour éviter une augmentation locale trop brusque du pH, une des causes de la précipitation d'oxydes de titane. Après plusieurs heures d'agitation, le sel de titane précipite sous la forme d'une poudre blanche. Celui-ci est purifié par filtration et par des lavages successifs à l'eau froide jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures. Un lavage supplémentaire à l'acétone est effectué pour éliminer les impuretés organiques contenues dans le TiCl_3OEt , issues du procédé de récupération. Le rendement est seulement de 52% car le produit reste néanmoins un peu soluble dans l'eau. Une quantité de composé est donc perdue durant les différentes phases de lavage (**Figure 37**).

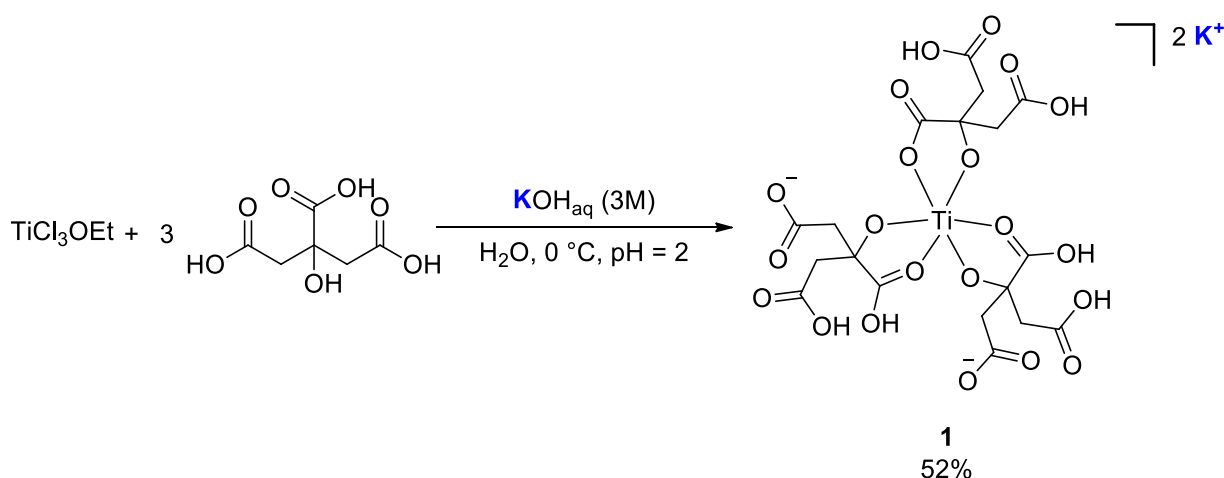


Figure 37 : Synthèse du catalyseur **1** $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{K}_2$ à partir de TiCl_3OEt .

Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C ainsi que par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire. Ces caractérisations sont identiques à celles décrites dans la littérature. Les analyses RMN ont été faites dans le D_2O , un des seuls solvants dans lequel ce sel soit relativement soluble. Bien que ce composé soit insoluble dans une majorité de solvants organiques polaires tel que le méthanol ou encore l'éthanol, il est soluble dans l'éthylène glycol à chaud, un des deux monomères du PET. Ainsi il est possible d'injecter ce catalyseur en solution, une méthode très couramment utilisée dans l'industrie.

Ce catalyseur est stable à l'air et peut être conservé plusieurs mois sans dégradation apparente. De même en solution dans D_2O , aucune précipitation d'oxyde de titane n'a été observée indiquant une bonne stabilité de ce composé en solution.

III.2.2 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit}_3)\text{K}]_2\text{Mg}$

Une procédure similaire a été utilisée pour la préparation des sels de titane incorporant des cations potassium ainsi qu'un troisième ion métallique divalent comme le magnésium (**Figure 38**). Avant l'addition de la solution de KOH, un demi équivalent de sulfate de magnésium est ajouté à la solution de citrate de titane. Quelques heures après l'ajout de la base, un précipité blanc s'est formé. La mixture est agitée pendant un jour. Le sel précipite sous une forme de poudre blanche puis est récupéré par filtration avec un rendement de 65%.

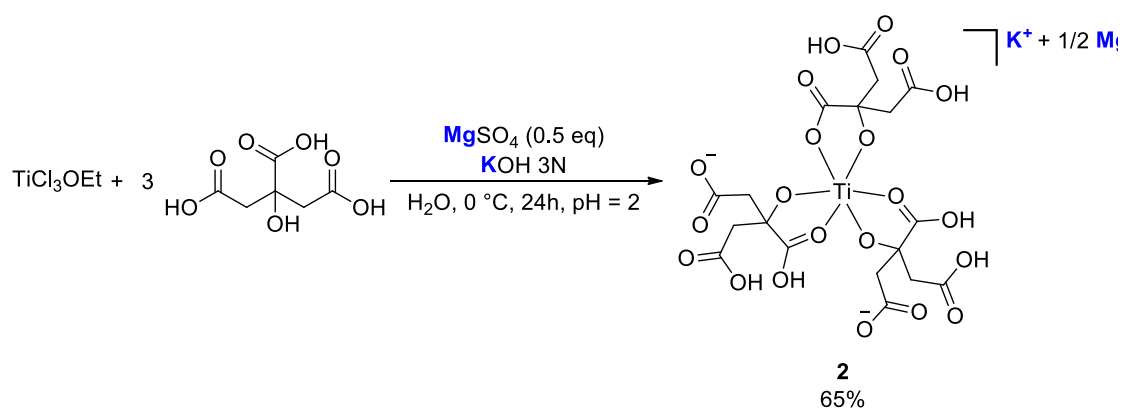


Figure 38: Synthèse du sel de citrate de titane **2** $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$ incorporant des cations K et Mg à partir de TiCl_3OEt .

Le complexe a été cristallisé par évaporation lente d'une solution aqueuse. La structure cristallographique (**Figure 39**) est identique à celle décrite par Deng *et al.* et confirme la stœchiométrie de deux citrate de titane pour un atome magnésium et deux cations potassium.¹³⁸

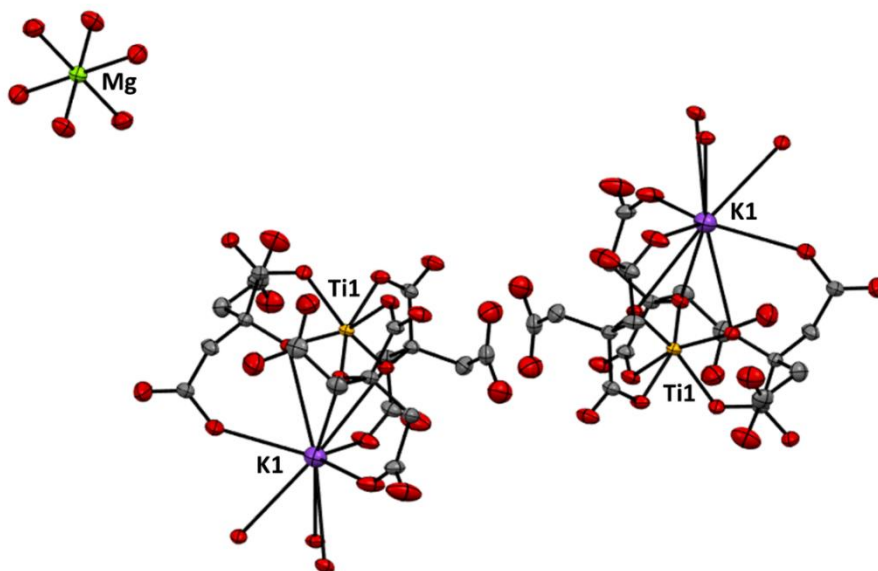


Figure 39: Vue ORTEP de la maille cristalline du sel de citrate de titane **2** de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$. Les atomes d'hydrogènes et les molécules d'eau libres ont été omis pour une meilleure visibilité.

Chaque atome de titane est hexacoordiné par trois ligands citrates et adopte une géométrie octaédrique. La coordination de chaque ligand citrate se fait exclusivement par les fonctions α -hydroxyle et α -carboxylique, permettant la formation de cycles à cinq membres. Les fonctions hydroxyles coordinent aussi le cation potassium dans chaque structure. Dans l'empilement cristallographique, l'ion potassium fait le lien entre deux citrates de titane adjacents. Le cation magnésium est uniquement stabilisé par six molécules d'eau. La coordination du ligand citrate est donc sélective aux cations titane et potassium mais non aux cations plus gros tel que le magnésium.

Les analyses élémentaires du sel **2** sont cohérentes avec une structure de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$ pour une teneur en titane de 7% en masse. Comme le composé **1**, ce sel est stable à l'air. La présence de deux sets de doublets RMN du proton (**Figure 40**) indique que le complexe **2** se dissocie en solution aqueuse. Cette observation est déjà reportée dans la littérature et conjointement liée à l'idée de d'une dissociation par libération d'acide citrique libre.^{138,143} Basés sur des expériences RMN 2D (HMBC et HSQC), les signaux correspondant aux déplacements chimiques $\delta = 2,82$ et $2,97$ ppm sont attribués aux protons méthylènes des ligands citrate coordonnés tandis que les signaux à $\delta = 2,74$ et $3,00$ ppm sont attribués aux protons du citrate libre. Un spectre identique a été obtenu en dissolvant un monocristal du complexe **2** dans D_2O .

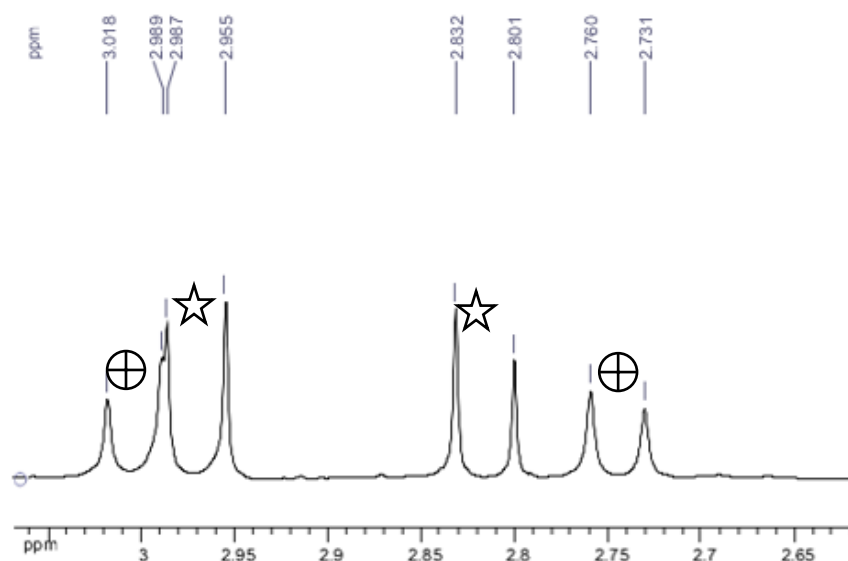


Figure 40 : Spectre RMN du sel **2** $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Mg$ dans D_2O effectué une heure après la dissolution du sel. Les signaux du citrate coordonné sont indiqués avec le symbole ☆ et ceux du citrate libre avec ⊕.

Aucun autre complexe ou espèce de titane n'a été détecté en RMN du carbone 13. De plus la dissociation du citrate augmente dans le temps comme le montre le suivi RMN (**Figure 41**). L'intensité des signaux attribués au citrate coordonné diminue dans le temps tandis que parallèlement l'intensité des signaux du citrate libre augmente, indiqué par les flèches (**Figure 41**).

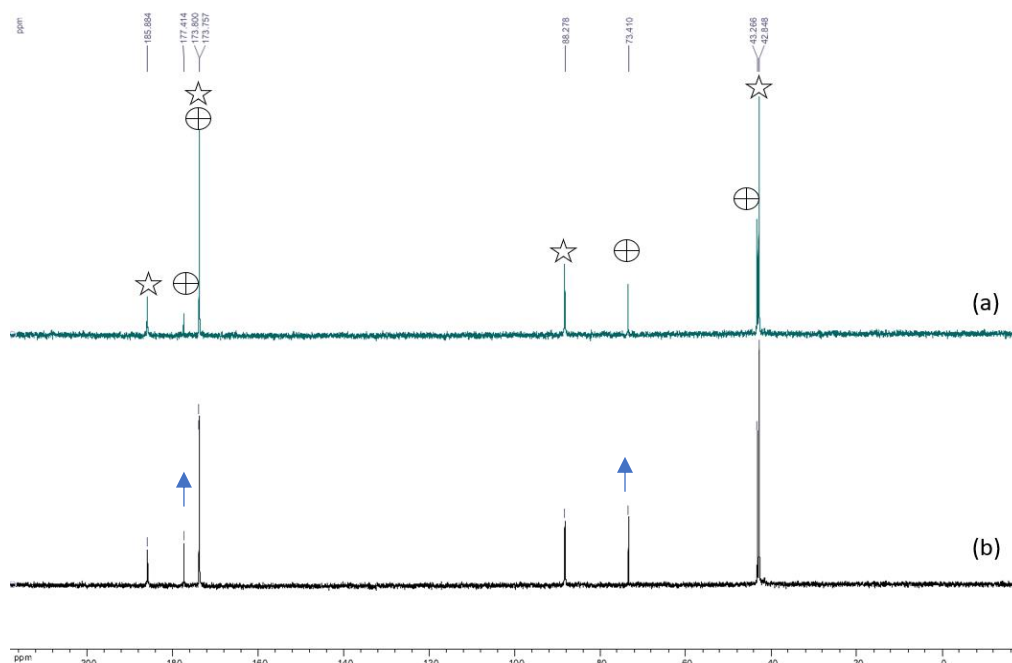


Figure 41 Spectres RMN ^{13}C du sel **2** de formule $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Mg$ dans D_2O effectués 1 h (a) et 24 h (b) après la dissolution du sel. Les signaux du citrate coordonné sont indiqués avec le symbole ☆ et ceux du citrate libre avec ⊕.

Une hypothèse est que le tris-citrate de titane se dissocie en solution par la substitution d'un ligand citrate par deux ligands hydroxydes afin de former un nouveau complexe ayant une structure similaire à celle du bis-lactate de titane (**Figure 42**).

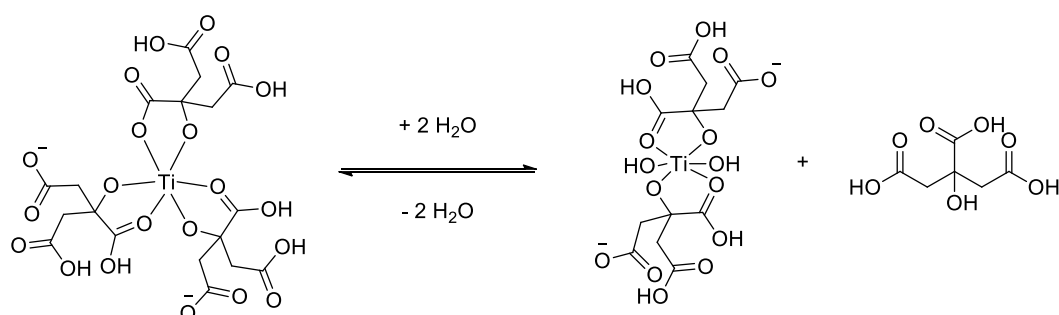


Figure 42: Equilibre possible en solution aqueuse entre le tris-citrate de titane et la forme bis-citrate de titane avec la libération d'un équivalent d'acide citrique

III.2.3 Préparation du sel de citrate de titane de formule [Ti(H₂Cit)₃K]₂Ca

Une méthode similaire a été utilisée pour la préparation du sel de citrate de titane **3** incorporant des cations potassium et calcium (**Figure 43**). Le carbonate de calcium est ajouté à la solution de titane et d'acide citrique avant l'ajustement du pH à 2. En effet la solution aqueuse initiale de titane et d'acide citrique est très acide, le pH étant proche de 0,5. A ce pH, l'anion carbonate se décompose en eau et en dioxyde de carbone. Un faible dégagement gazeux a été observé immédiatement après l'ajout du carbonate de calcium. Le sel **3** a été obtenu sous la forme de poudre blanche après filtration avec un rendement de 40%.

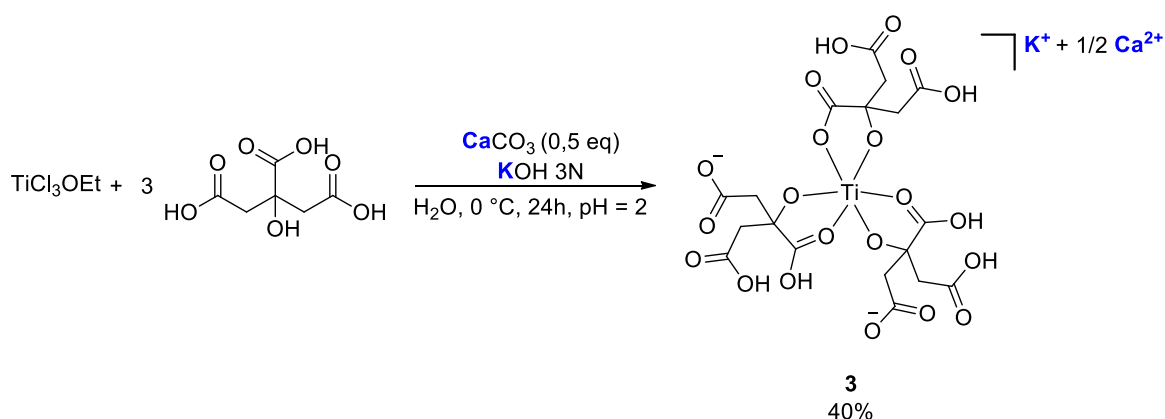


Figure 43: Synthèse du sel de citrate de titane **3** [Ti(H₂Cit)₃K]₂Ca incorporant des cations potassium et calcium à partir de TiCl₃OEt.

Bien que ce composé n'ait jamais pu être cristallisé, les analyses spectroscopiques et élémentaires indiquent une structure similaire à celle du complexe **2**. Les mêmes phénomènes de dissociation en solution aqueuse sont observés que dans le cas du sel **2**.

III.2.4 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$

Le sel de citrate **4** incorporant des cations potassium et zinc a été préparé avec une procédure semblable à celle utilisée pour la synthèse du sel **2**. Du carbonate de zinc basique $[\text{ZnCO}_3]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OH})_2]_3$ a été utilisé à la place du CaCO_3 (**Figure 44**). De même que lors de la préparation du sel **3**, Un faible dégagement gazeux a été observé immédiatement après l'ajout du composé de zinc. Après filtration, le produit **4** a été obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 55%.

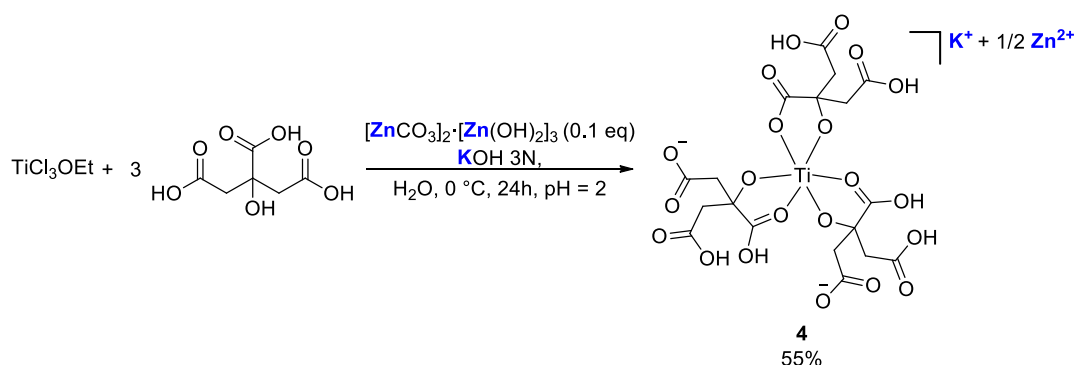


Figure 44 : Synthèse du sel de citrate de titane **4** $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$ incorporant des cations potassium et zinc à partir de TiCl_3OEt .

Les analyses élémentaires confirment la stœchiométrie et les analyses spectroscopiques sont semblables à celles des autres sels décrits précédemment. Ce sel est stable en présence d'air sous forme solide. Cependant en solution aqueuse, on observe la mise en place d'un équilibre entre la forme de tris-citrate et la décooordination d'un ligand par des molécules d'eau.

III.2.5 Préparation du sel de citrate de titane de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$

Les sels de citrate à base potassium et en général à base de cations alcalins ont une solubilité relativement faible dans l'éthylène glycol. Ainsi pour y remédier, un sel incorporant des cations ammoniums et zinc a été préparé suivant la même méthode que pour le sel de citrate de titane **4** (**Figure 45**). Le remplacement du potassium par des cations ammoniums a permis d'augmenter la

solubilité du sel dans l'éthylène glycol à froid. Lors de la synthèse, l'hydroxyde de potassium a été remplacé par une solution aqueuse d'ammoniaque. Le sel **5** a été récupéré par filtration avec un rendement de 88%.

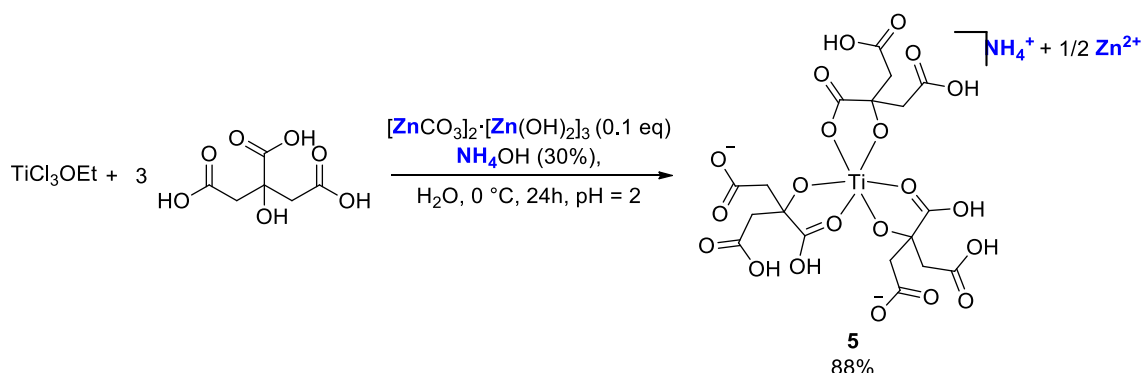


Figure 45 : Synthèse du sel de citrate de titane **5** $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$ incorporant des cations ammonium et zinc à partir de TiCl_3OEt .

Le complexe a été cristallisé par évaporation lente d'une solution aqueuse. La structure cristallographique (**Figure 46**) est identique à celle décrite dans la littérature¹³⁷, indiquant encore une fois que le TiCl_3OEt est un bon précurseur pour la synthèse de ce type de sel.

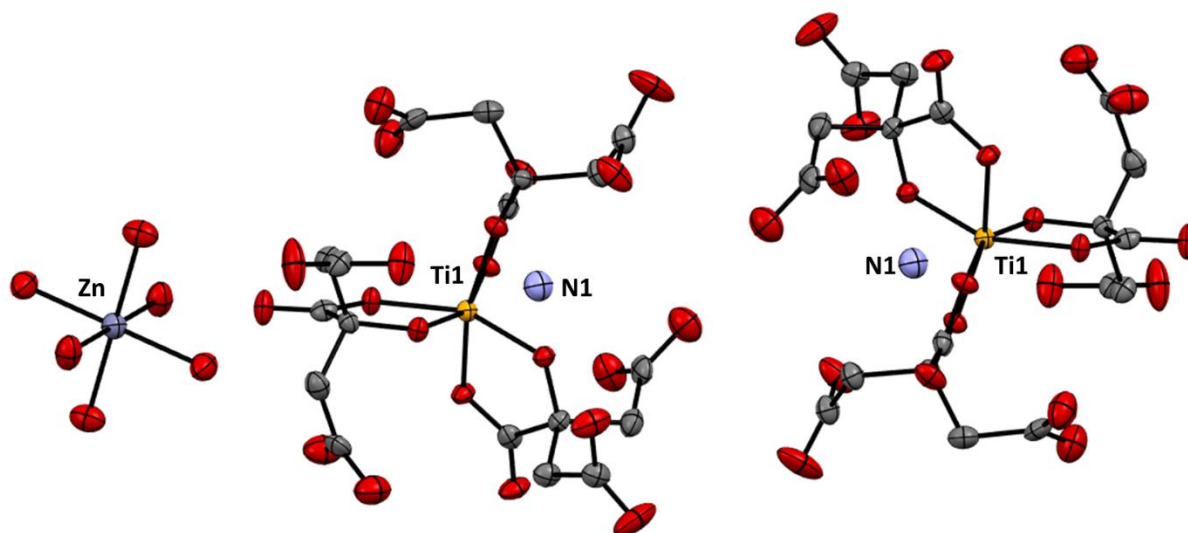


Figure 46: Vue ORTEP de la maille cristalline du sel de citrate de titane **5** de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$. Les atomes d'hydrogène et les molécules d'eau libres ont été omis pour une meilleure visibilité.

La structure moléculaire du complexe citrate de titane est comparable à celle du sel **2**. Les ligands citrate coordinent seulement le titane, toujours par les fonctions α -hydroxyles et α -carboxylique. Le cation Zn^{2+} étant seulement stabilisés par six molécules d'eau. Une différence est à noter concernant les cations ammoniums. Contrairement au cation potassium compris dans le sel **2**, les cations ammoniums n'ont aucune interaction avec les citrates de titane.

Cependant nous arrivons à une des limites de cette méthode de synthèse. L'utilisation de chlorures de titane nécessite une étape de purification soit par cristallisation, soit par filtration, afin d'éliminer les sels de chlorures formés. Or si le sel de citrate de titane est trop soluble dans l'eau, qu'il ne précipite pas ou ne cristallise pas, la purification se trouve compromise. Ainsi pour ces composés, une autre méthode a été utilisée, plus proche de celle utilisée dans l'industrie. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ est utilisé comme précurseur de titane au lieu de TiCl_3OEt et l'isopropanol comme solvant à la place de l'eau.

III.3 Préparation des catalyseurs à partir de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$

III.3.1 Préparation des sels de citrate de titane de formule $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{Li}_2$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{Na}_2$

La procédure précédente a été utilisée pour tenter la préparation des sels de titane incorporant des cations lithium et sodium à partir de TiCl_3OEt . Cependant ces deux composés sont, à l'inverse des sels de potassium, totalement solubles dans l'eau même glacée rendant la purification par lavage impossible pour éliminer les sels de chlorures. Malgré les différents essais de cristallisation, les composés n'ont jamais été obtenus purs.

Ainsi les deux composés ont été synthétisés par une méthode alternative. A une solution de trois équivalents d'acide citrique dans l'isopropanol refroidi à 0 °C, un équivalent de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ a été ajouté. Dès l'ajout du précurseur de titane, un solide blanc se forme instantanément. Après l'ajout, la mixture blanchâtre a été agitée pendant une heure, puis deux équivalents de LiOH ou de NaOH ont été ajoutés sous forme solide (**Figure 47**). La mixture a été agitée pendant une journée, puis l'isopropanol a été éliminé sous vide. Un solide blanc est obtenu. Les deux sels sont obtenus de manière quantitative.

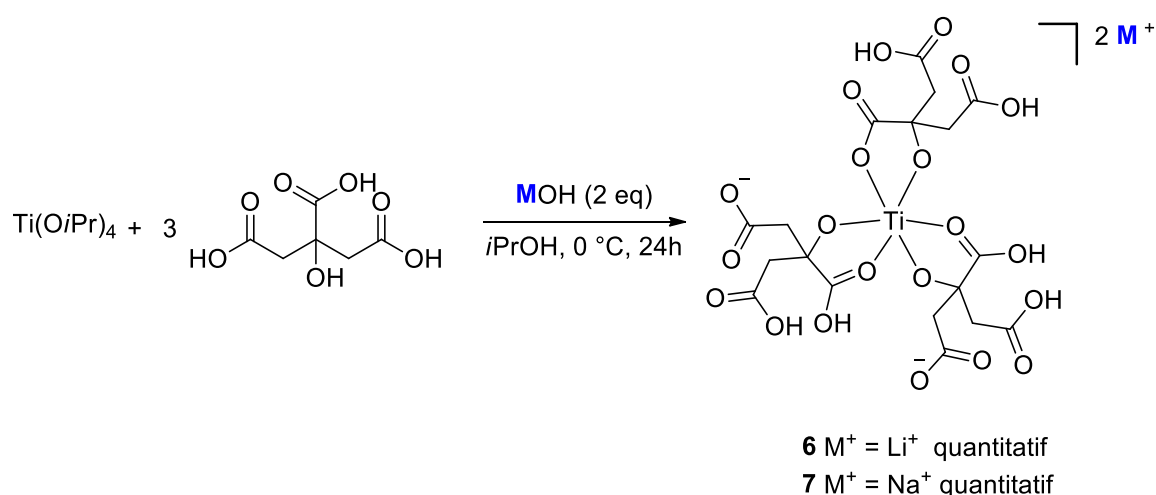


Figure 47: Synthèse des sels de citrate de titane **6** et **7** incorporant respectivement des cations lithium ou sodium à partir de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

Les analyses élémentaires des deux composés confirment la stœchiométrie de deux cations lithium ou sodium pour un citrate de titane. Les analyses par spectroscopies infrarouges et RMN sont semblables aux autres sels décrits précédemment.

III.3.2 Préparation des sels de citrate de titane de formule $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_4\text{N})_2$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})_2$ et $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Bu}_4\text{N})_2$.

Dans l'objectif d'étudier l'influence de cations organiques lors de la polymérisation, trois sels de citrate de titane ont été simplement préparés en utilisant des hydroxydes de tétraalkylammonium commercialement disponibles comme base (**Figure 48**). La méthode suivie est similaire à celle utilisée pour la synthèse des sels **6** et **7**. Les sels sont obtenus quantitativement sous forme de poudres blanches après évaporation des solvants.

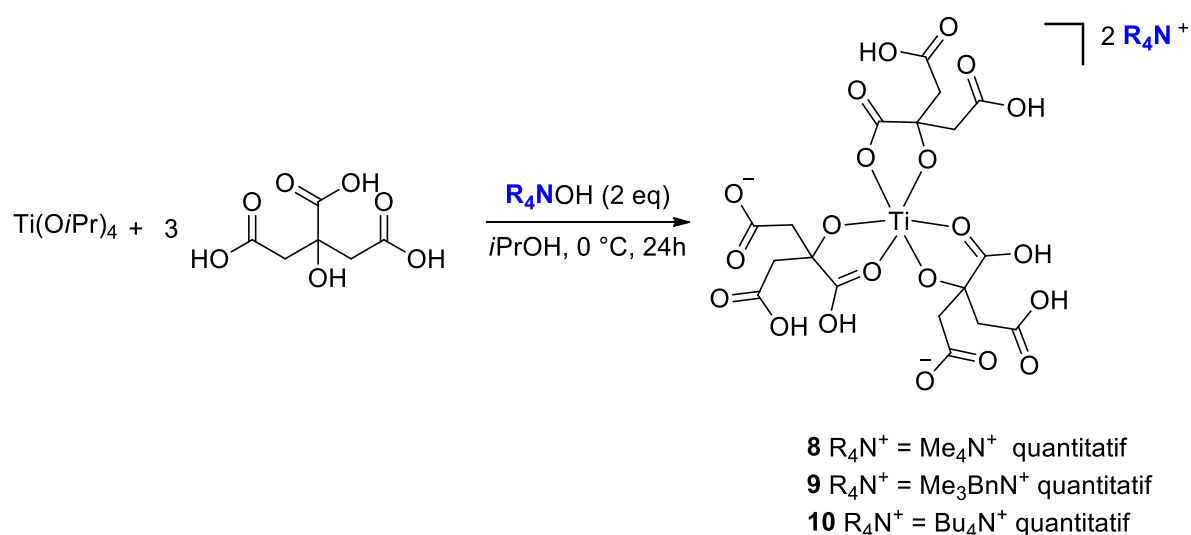


Figure 48: Synthèse des sels de citrate de titane **8**, **9** et **10** incorporant des cations tétraalkylammoniums partir de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

Les analyses par spectroscopies infrarouges et RMN sont similaires aux données spectroscopiques des autres sels de citrate de titane. Les analyses élémentaires des trois composés confirment la stœchiométrie de deux cations tétraalkylammonium pour un citrate de titane. Ces composés sont parfaitement solubles dans l'eau, indépendamment de la température de celle-ci et possèdent aussi une bonne solubilité dans l'éthylène glycol.

III.3.3 Préparation de sels de citrate de titane de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}]_2\text{Zn}$ avec $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Me}_3\text{BnN}^+$

Le zinc peut être utilisé comme co-catalyseur en présence de titane lors de la polycondensation de PET afin de réduire les temps de polymérisation. Ainsi pour pouvoir comparer l'influence des différents cations lors de la polymérisation, une série de sels de citrate de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}]_2\text{Zn}$ (avec $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Me}_3\text{BnN}^+$) a été préparée. Une modification de la méthode utilisée pour la synthèse des sels précédents a permis d'obtenir les sels **11**, **12**, **13** et **14** (Figure 49). Du carbonate de zinc basique est additionné à la mixture d'acide citrique et de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ avant l'ajout des deux équivalents d'hydroxyde alcalin ou d'ammoniums quaternaires. L'incorporation de cations organiques devrait pouvoir améliorer la solubilité des sels de citrate dans les solvants plus organiques, notamment les alcools. Les sels sont obtenus sous forme de poudres blanches par évaporation du solvant de manière quantitative.

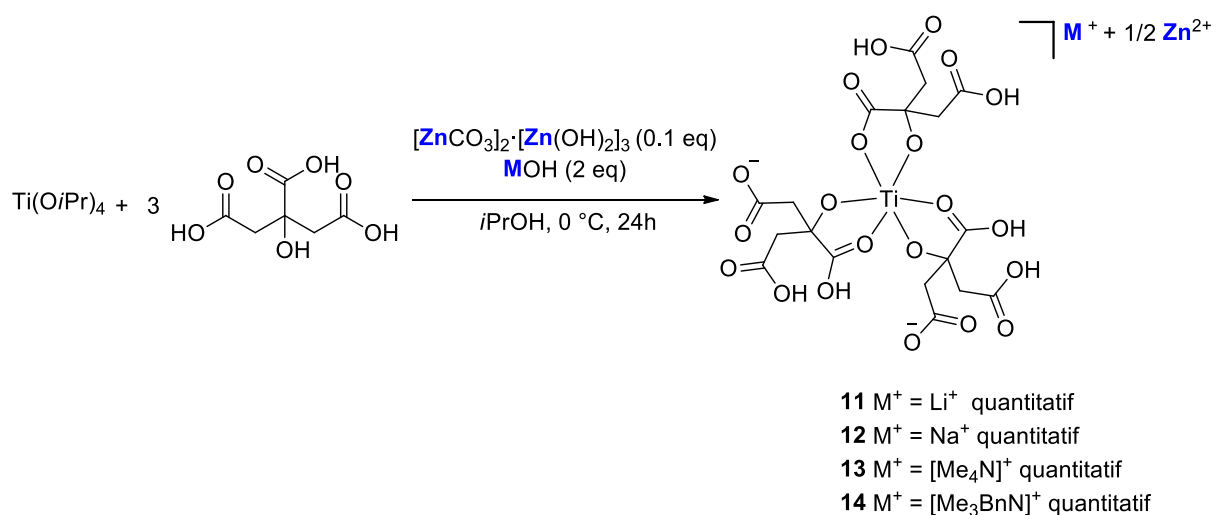


Figure 49 : Synthèse des sels de citrate de titane **11,12,13** et **14** incorporant des cations ammonium ou Li ou Na et zinc à partir de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

La stœchiométrie a été confirmée par des analyses élémentaires. Ces quatre sels sont moyennement hygroscopiques et possèdent une excellente solubilité dans l'eau. En présence de cations alcalins, la solubilité est toute fois inférieure dans l'éthylène glycol. Malgré les différentes tentatives de cristallisation, aucun cristal de ces sels n'a été obtenu à ce jour.

III.4 Conclusion

Une série de cinq sels de citrate titane a été préparée à partir de TiCl_3OEt en solution aqueuse avec des rendements entre 40% et 88%. Les cinq sels se présentent sous la forme de poudres blanches obtenues par précipitation ou co-précipitation.

Cependant nous nous sommes très vite confrontés à des problèmes de purification. Contrairement aux sels de potassium et d'ammonium, les dérivés à base de lithium et de sodium ou encore incorporant des cations tétraalkylammoniums sont extrêmement solubles dans l'eau, limitant fortement les méthodes de purification. Ainsi nous avons décidé d'utiliser une méthode alternative pour préparer ces dérivés, en utilisant $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ comme précurseur.

Ces composés ont été analysés par spectrométries infrarouges et RMN, analyses élémentaires ainsi que par diffraction des rayons X afin de confirmer la stœchiométrie et la composition de chaque sel de citrate de titane. Bien que ces sels soient stables à l'état solide en présence d'air et/ou d'humidité, le citrate se dissocie facilement du centre métallique en solution aqueuse sans pour autant entraîner l'apparition de précipités insolubles tel que des oxydes de titane.

IV. Etudes des nouveaux catalyseurs en polycondensation du PET

Nous avons vu précédemment que la synthèse des complexes de titane stabilisés par le citrate comme ligand est très simple à partir du TICET. L'un des paramètres pouvant influencer la réactivité de ces complexes vis-à-vis d'une réaction de polycondensation est le cation présent dans ces complexes. Dans un premier temps, nous allons étudier la réactivité de complexes stabilisés par des ions alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+). Puis nous étudierons les systèmes polymétalliques à base de citrate de titane, de métaux divalent (Mg^{2+} , Ca^{2+} et Zn^{2+}) et de potassium. Résultant de cette étude, le système titane-zinc-potassium s'est révélé avoir de bonnes performances, nous avons donc choisi d'étudier plus en détail la combinaison titane-zinc avec d'autres cations afin de toujours trouver le meilleur système catalytique. Le système titane-zinc- Me_3BnN^+ s'est trouvé être le meilleur système de la série. Finalement nous sommes retournés à l'étude de systèmes plus simples à base de citrate de titane et d'ammoniums quaternaires.

IV.1 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}_2]$ avec $\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ et K^+

IV.1.1 Temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Trois sels de citrate de titane de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}_2]$ avec $\text{M} = \text{Li}$, Na et K ont été testés comme catalyseurs de polycondensation du PET. Le temps de chaque étape de la polymérisation ainsi que le temps total de la synthèse en fonction du catalyseur sont rapportés sur la **Figure 50** sous forme d'un histogramme (les valeurs numériques sont disponibles dans la partie expérimentale du manuscrit). L'activité de ces sels est comparée à celle de Sb_2O_3 , utilisé comme catalyseur de référence à base d'antimoine, à celle du $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ ainsi que celle du Tyzor® AC 436, un catalyseur à base d'acide citrique et de titane.

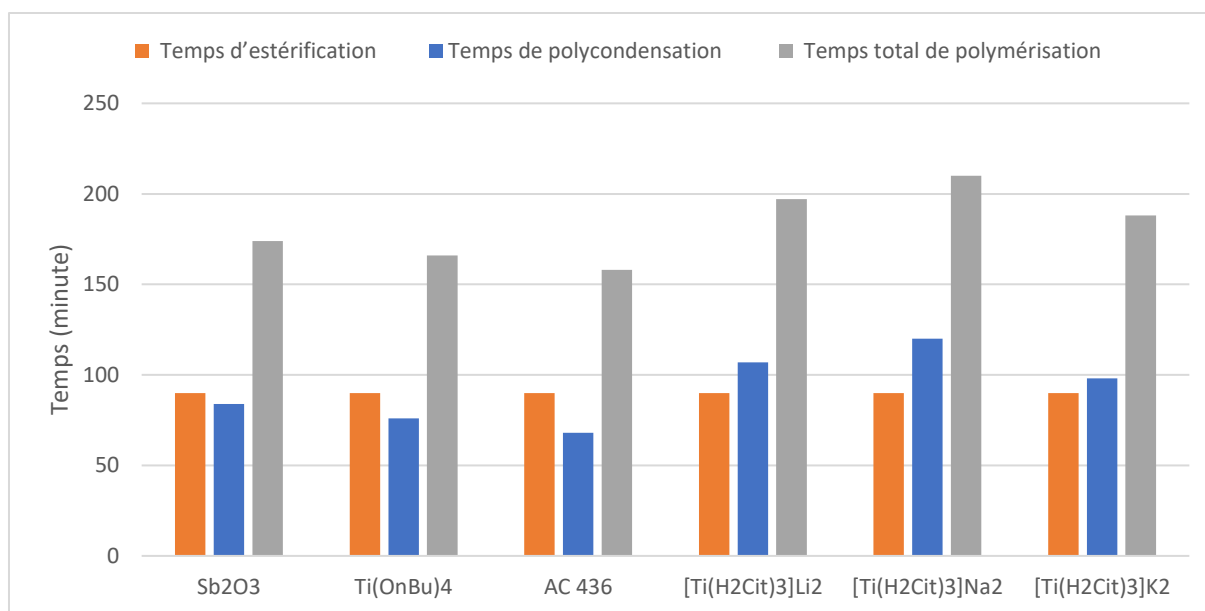


Figure 50 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et temps de polymérisation global (gris) en fonction des différents sels de citrate de type $[Ti(H_2Cit)_3M_2]$ avec $M = Li, Na$ et K utilisés (unité= minute). Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

Les temps d'estérification sont identiques pour chaque essai (90 minutes) car les catalyseurs sont seulement ajoutés avant la seconde étape. Concernant l'étape de polycondensation, à concentration égale en titane, la présence de cations alcalins ralentit les réactions de polycondensation comparée aux essais avec les catalyseurs commerciaux (par exemple, 68 minutes avec le catalyseur AC 436 contre 120 minutes avec le catalyseur $[Ti(H_2Cit)_3]Na_2$). Ceci peut s'expliquer par le fait que les sels de citrate de titane à base de cations alcalins semblent visuellement peu solubles dans l'éthylène glycol et nécessitent un temps supplémentaire pour se solubiliser à chaud. Les temps de réaction pour les trois complexes suivent l'ordre suivant : $Na^+ > Li^+ > K^+$, ce qui ne suit pas l'échelle d'acidité de Lewis ($Li^+ > Na^+ > K^+$). Bien que l'ion potassium possède l'acidité de Lewis la plus faible parmi les trois ions alcalins, la cinétique de polycondensation est la meilleure avec un temps de 98 minutes. Une des causes possibles pourrait être une meilleure solubilité de ce catalyseur lors de la polymérisation.

IV.1.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères obtenus

IV.1.2.1 Propriétés optiques :

Les résultats des analyses colorimétriques (détermination des paramètres L^* , a^* et b^*) des différents polyesters PET obtenus sont résumés dans la **Figure 51**.

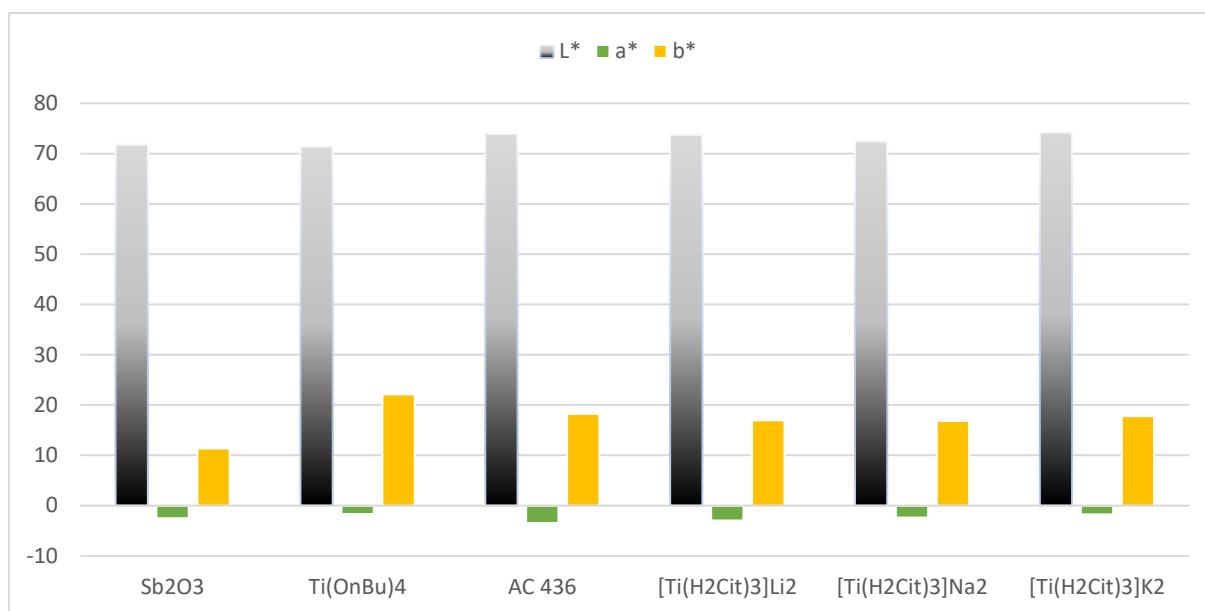


Figure 51 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les sels de citrate de titane comparée avec celle des catalyseurs de références.

La transparence des polyesters obtenus reste très bonne avec des valeurs L^* supérieures à 72, ces indices sont dans le même ordre de grandeur que ceux pour des PETs préparés avec les catalyseurs commerciaux. La même observation peut être faite pour la contribution des couleurs rouge et verte : les valeurs a^* sont similaires pour les PETs synthétisés avec nos catalyseurs ou ceux commerciaux. Même si cette contribution est faible, une tendance semble se dessiner. Plus le cation alcalin est acide, plus la valeur a^* est grande, passant de -2,94 en présence de lithium à -1,74 lors de l'utilisation du sel avec le potassium. Cependant, le jaunissement reste encore très important. Bien que les valeurs b^* des PETs préparés avec nos sels de citrates soient inférieures à celles d'un PET synthétisé à partir d'un alcoolate de titane tel que le $Ti(OnBu)_4$, elles restent similaires à celles d'un polyester produit avec le catalyseur commercial tel que le Tyzor® AC 436. La valeur b^* la plus basse est obtenue en utilisant le catalyseur à base de sodium et est égale à +16.87 (+16.97 et +17.80 respectivement en présence de lithium et de potassium). Les trois polyesters préparés avec nos catalyseurs ont des propriétés optiques très semblables, les cations alcalins n'ont que peu d'influence sur la couleur de ceux-ci.

IV.1.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire des polymères :

La **Figure 52** présente les caractéristiques chimiques des différents PET produits avec nos catalyseurs, comparées avec celles des PETs produits avec les catalyseurs de référence.

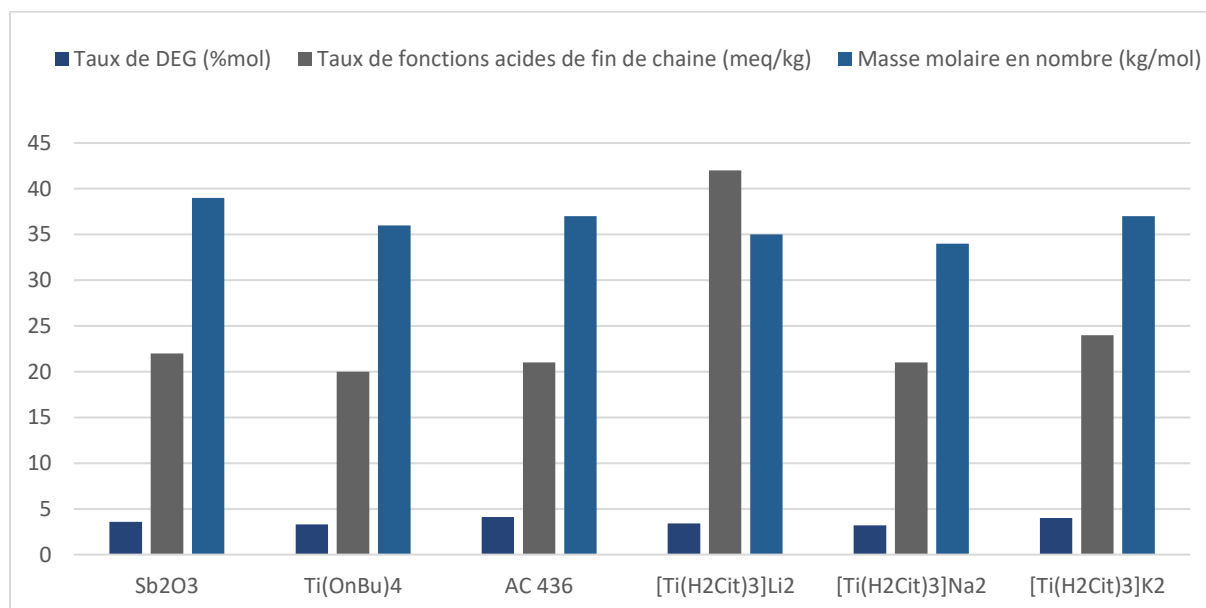


Figure 52 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les différents sels de citrate de titane : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/Kg) et masse molaire M_n (Kg/mol).

Les résultats des analyses montrent que les taux de DEG des polyesters produits avec nos catalyseurs sont très similaires à ceux produits avec les catalyseurs commerciaux, indiquant que l'incorporation de fragments diéthylène glycol (DEG) dans les chaînes est majoritairement faite lors de l'étape de d'estérification. En effet c'est durant cette étape que la concentration en éthylène glycol libre est la plus importante, favorisant ainsi la formation de diéthylène glycol. Ces valeurs, comprises entre 3,2 et 4,0 %mol, sont dans la gamme des valeurs standards d'un PET commercial. En présence de lithium, la quantité de fonction acide carboxylique de fin de chaîne est la plus élevée avec une concentration de 42 meq.kg⁻¹ de PET. Ceci peut être le résultat de réactions de glycolyse des fonctions ester lors de la polycondensation, catalysées par l'acidité du cation lithium. Néanmoins, cette valeur est trop élevée pour permettre la production de PET de grade bouteille. L'emploi de sodium ne semble pas influencer sur la quantité de fonction acide, le polyester ayant une quantité identique à celui produit avec le Tyzor® AC 436. Le potassium semble induire une augmentation du nombre de fonctions acides

sans dépasser les valeurs limites de 30-35 meq.kg⁻¹. Finalement les PETs synthétisés avec nos catalyseurs possèdent de bonnes masses molaires, comprises entre 34 et 37 kg.mol⁻¹, essentielles pour la production de bouteilles ou de contenants. Hormis le PET issu de la catalyse avec [Ti(H₂Cit)₃Li]₂ qui possède un taux de fonctions acides de fin de chaîne trop élevée, les deux polyesters ont de bonnes caractéristiques (taux de DEG et de fonctions acides corrects et bonnes masses molaires).

IV.1.3 Comportement thermique des polymères

Le **Tableau 4** rapporte les comportements thermiques les différentes températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) des différents polyéthylène téréphtalate préparés avec nos catalyseurs.

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET réf 1	Sb ₂ O ₃	76	126	243	5.1	159	151	242	27
PET réf 2	Ti(OnBu) ₄	76	143	243	1.7	145	149	242	6
PET réf 4	AC 436	74	148	240	1.0	148	152	239	14
PET 1	[Ti(H ₂ Cit) ₃ Li] ₂	76	145	246	4.2	159	140	245	31
PET 2	[Ti(H ₂ Cit) ₃ Na] ₂	76	144	246	4.2	179	ND	245	35
PET 3	[Ti(H ₂ Cit) ₃ K] ₂	74	150	242	2.5	145	146	240	23

Tableau 4 : Comportement thermique des PET et températures de transition : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c3} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température, ND = Non déterminé.

La présence de cations alcalins n'influence pas les températures de transition vitreuse et de fusion. Ces températures restent proches de celles d'un PET produit avec l'oxyde d'antimoine ou des catalyseurs commerciaux à base de titane. Les températures de transition vitreuses sont comprises entre 74 °C et 76 °C (76 °C pour le PET issue de la catalyse à l'antimoine) et les températures de fusions sont comprises entre 240 °C et 245 °C

Concernant la cristallisation, contrairement aux catalyseurs de titane commerciaux tel que le Tyzor® AC 436 ou le Ti(OnBu)₄, la présence de cations alcalins semble faire office d'agent nucléant,

permettant de favoriser la cristallisation des polyesters et ainsi obtenir des taux de cristallinité compris entre 23 et 35% (contre 6% ou 14% avec respectivement $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ et le Tyzor® AC 436). Étonnamment, l'utilisation du sodium semble accélérer la cristallisation comme le prouve la haute température de cristallisation à froid ($T_{c2} = 179\text{ °C}$) et son degré de cristallisation (35%). Ceci peut être problématique lors de la production de bouteille. En effet, une cristallisation trop rapide pourrait amener une baisse de la transparence du polyester lors de son refroidissement. La température de cristallisation à froid des PET obtenus avec le lithium ou le potassium, similaire aux PETs de référence, indique que les phénomènes de cristallisation n'auront pas d'impact sur la transparence du matériau final.

IV.1.4 Conclusion

La présence de cations alcalins dans le catalyseur semble augmenter le temps de polymérisation, probablement dû à des problèmes de solubilités, notamment dans le cas des dérivés avec le lithium et le sodium.

Si les cations n'apportent pas une correction suffisante au jaunissement, ils ne dégradent pas non plus le polyester. Chaque PET possède une bonne clarté et une bonne transparence. Le jaunissement des PETs produits avec nos sels de citrate de titane est inférieur à celui lié à l'utilisation de catalyseurs de type $\text{Ti}(\text{OR})_4$ comme le Tyzor® AC TBT ou AC 422, néanmoins il reste similaire à celui d'un PET produit avec le catalyseur commercial Tyzor® AC 436.

Parmi les trois cations alcalins utilisés, le potassium est le meilleur compromis entre un temps de polycondensation relativement court et des bonnes caractéristiques du polymère final (bonne transparence, taux de fonctions acides en fin de chaîne correct, bonne masse molaire des chaînes). De plus le potassium permet une cristallisation plus lente du PET contrairement au sodium. En effet une vitesse de cristallisation très élevée pourrait être préjudiciable lors de la mise en forme du polyester.

C'est pourquoi pour la prochaine étude, nous avons décidé de garder le potassium comme cation alcalin et d'étudier son association avec un autre métal divalent.

IV.2 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{M}$ avec $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} et Zn^{2+}

IV.2.1 Temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Trois sels de citrate de titane de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{M}$ avec $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} et Zn^{2+} ont été testés comme catalyseur de polycondensation du PET afin d'étudier l'utilisation de systèmes polymétalliques. Le choix de ces métaux a été dicté par leur biocompatibilité et leur faible toxicité. De plus ces métaux possèdent les caractéristiques de bons acides de Lewis, une taille relativement petite pour une densité de charge élevée. Le temps de chaque étape de la polymérisation ainsi que le temps total de la synthèse en fonction du catalyseur sont reportés dans la **Figure 53**.

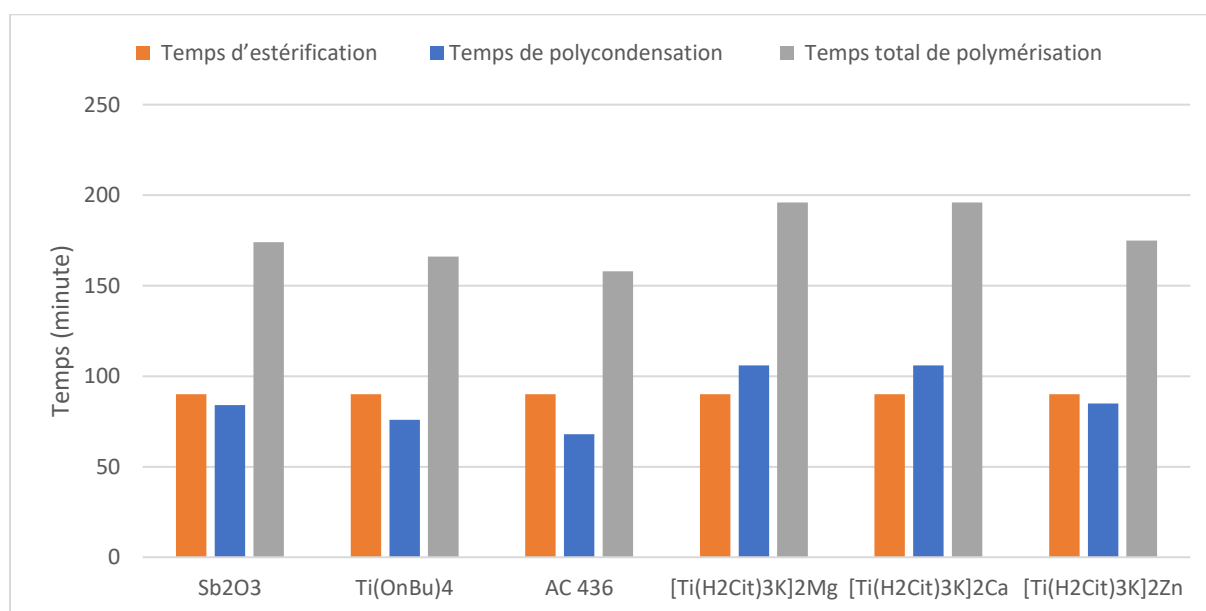


Figure 53 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction des différents catalyseurs (unité= minute). Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

Malheureusement l'introduction de magnésium ou de calcium n'a pas permis d'augmenter la cinétique des réactions de transestérification. La durée de l'étape de polycondensation est identique pour les deux essais avec un temps de 106 minutes, ce qui reste encore trop élevé. En présence de zinc, le temps de polycondensation a été réduit à 85 minutes et est similaire au temps de réaction lorsque que celle-ci est catalysée par Sb₂O₃ soit 84 minutes. Ce résultat était envisageable car le zinc est déjà décrit comme étant un bon co-catalyseur avec le titane pour la synthèse du PET. Cependant

l'activité est toujours plus faible que les catalyseurs commerciaux à base de titane tel que le Tyzor® AC 436.

IV.2.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères

IV.2.2.1 Propriétés optiques :

La couleur du polymère final est un gage de qualité. Les résultats des analyses colorimétriques sont rapportés dans la **Figure 54**.

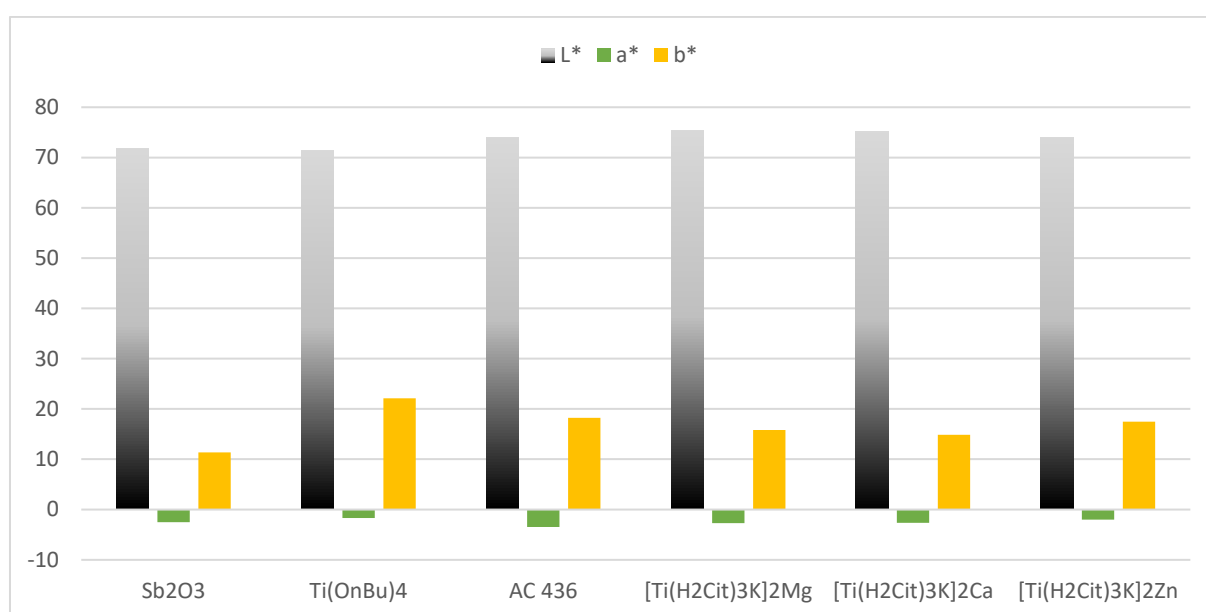


Figure 54: Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les sels de citrate de titane de type $[Ti(H_2Cit)_3K]M$ avec $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}$ et Zn^{2+} , comparée avec celle des catalyseurs de références

L'introduction de métaux divalents ne modifie pas la transparence du polyester qui reste encore très élevée avec des valeurs L^* égales ou supérieures à 74. La contribution colorimétrique rouge-verte est minimale lors de l'introduction de zinc avec un indice a^* égal à -1,99 ($a^* = -2,61$ et $-2,73$ respectivement avec ajout de calcium et de magnésium). Cependant l'utilisation de zinc n'a pas permis de réduire le jaunissement du PET qui reste encore très élevé avec une valeur b^* égale à +17,47 similaire à celle obtenue lors de l'utilisation de Tyzor® AC 436 ($b^* = +18,25$). Le jaunissement minimal est obtenu lors de l'utilisation du sel de citrate de titane et calcium avec une valeur b^* égale à +14,89. Cependant cette valeur reste supérieure de trois points à celle obtenue par une catalyse à l'antimoine. Ainsi en termes de coloration, les dérivés à base de cations alcalino-terreux semblent permettre de diminuer le jaunissement du polyester tandis que le dérivé à base de zinc n'apporte pas une correction significative du jaunissement.

IV.2.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Les différents systèmes catalytiques ont montré des différences en matière d'activité lors de la polymérisation et de coloration du polyester. L'ajout de métaux divalents a aussi eu des conséquences sur les caractéristiques chimiques des polymères. Ces données sont résumées dans la **Figure 55**.

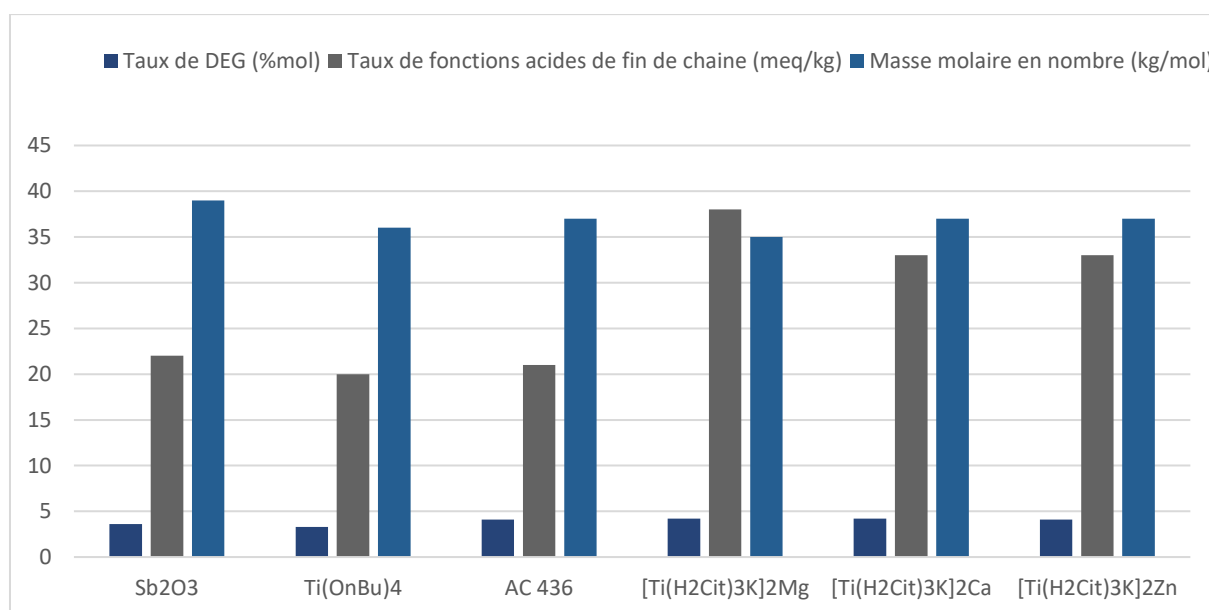


Figure 55 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les différents sels de citrate de titane de type $[Ti(H_2Cit)_3K]M$ avec $M^{2+} = Mg^{2+}$, Ca^{2+} et Zn^{2+} : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/Kg) et masse molaire $Mn(Kg/mol)$.

Le taux de DEG reste encore correct avec des valeurs proches de 4 %mol pour la totalité des essais. On remarquera cependant que l'utilisation de systèmes catalytiques à base de titane et de métaux divalents impacte fortement la quantité de fonctions acides de fin de chaîne. En effet, comparée au système $Ti(H_2Cit)_3K_2$ étudié précédemment, la quantité dépasse 30 meq.kg^{-1} pour les trois essais. Ceci peut s'expliquer soit par l'hydrolyse des fonctions esters catalysée par ces métaux, soit par un défaut lors des réactions d'estérification. La valeur maximum de 38 meq.kg^{-1} est atteinte avec le sel $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Mg$ qui est hors spécification pour la production PET de grade bouteille. Pour les deux autres catalyseurs, $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Ca$ et $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Zn$, la quantité de fonctions acides est proche de la limite haute, fixée à 35 meq.kg^{-1} . Les masses molaires en nombres restent néanmoins correctes avec

des valeurs proches de 35 kg.mol^{-1} pour les trois polyesters. Les différents polyesters préparés avec nos systèmes titane-potassium-métaux divalents possèdent les mêmes caractéristiques chimiques que ceux préparés avec les catalyseurs commerciaux, hormis dans nos cas, une quantité de fonctions acides de fin de chaîne plus importante.

IV.2.3 Comportement thermique des polymères

Les comportements thermiques des PETs synthétisés avec nos sels de citrate de titane sont similaires au comportement d'un PET produit par catalyse à l'antimoine. Les données sont rassemblées dans le **Tableau 5**. Néanmoins on notera le faible taux de cristallisation lors de l'utilisation du sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Ca}$ dont la valeur est seulement de 8,5%. Comparés à ce système, les sels $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$ permettent d'obtenir de bons taux de cristallinités, 20% et 28% respectivement pour $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$. De plus, les faibles températures de cristallisation à froid T_{c2} , comprises entre 144°C et 151°C , indiquent des phénomènes de cristallisation relativement lents, qui ne perturberont pas la transparence des polyesters lors de leur mise en forme ultérieure.

	Catalyseur	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_{hc1} ($^\circ\text{C}$)	T_{f1} ($^\circ\text{C}$)	χ_{c1} (%)	T_{c2} ($^\circ\text{C}$)	T_{hc3} ($^\circ\text{C}$)	T_{f2} ($^\circ\text{C}$)	χ_{c2} (%)
PET réf 1	Sb_2O_3	76	126	243	5,1	159	151	242	27
PET réf 2	$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	76	143	243	1,7	145	149	242	6
PET réf 4	AC 436	74	148	240	1,0	148	152	239	14
PET 4	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$	74	144	241	2,5	142	144	239	20
PET 5	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Ca}$	74	149	241	1,7	140	151	238	8.5
PET 6	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$	74	148	242	1	148	144	240	28

Tableau 5: Comportement thermique des PET et températures de transition en fonction des catalyseurs : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c2} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température.

IV.2.4 Conclusion

L'introduction de magnésium ou de calcium n'a pas permis d'augmenter la réactivité de sels de citrate de titane et de potassium, résultant des temps totaux de polymérisation proches de 200 minutes. Néanmoins, le jaunissement s'en trouve réduit, avec des valeurs b^* seulement supérieures de trois points à celle obtenue par une catalyse à l'antimoine. L'utilisation de calcium ne permet pas d'obtenir un taux de cristallinité suffisamment haut comparé au magnésium ou au zinc, tandis que la présence de de magnésium conduit à la génération de nombreuses fonctions acides en fin de chaîne, préjudiciable pour la préparation de PET de grade bouteille.

Finalement parmi les trois systèmes catalytiques étudiés, le système titane-zinc semble très prometteur. Il possède la meilleure activité permettant d'achever l'étape de polycondensation en 85 minutes soit le même temps qu'avec 250 ppm d'antimoine. Le polymère produit avec ce système, bien qu'ayant toujours une couleur fortement jaune, garde une bonne transparence. Les caractéristiques du **PET 6** sont correctes avec une bonne masse molaire moyenne centrée autour de 36 kg.mol^{-1} , une quantité de DEG incorporé et de fonctions acides de fin de chaîne acceptables, ainsi qu'un bon taux de cristallinité. Nous avons donc décidé de continuer l'étude de ce système titane-zinc, qui semble être bien prometteur.

IV.3 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{M}]_2\text{Zn}$ avec $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ et Me_3BnN^+

IV.3.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Au vu des résultats prometteurs réalisés avec le tandem titane-zinc, nous avons choisi d'étudier l'influence de différents cations M^+ tel que des cations alcalins ou ammonium sur ce système. Le temps de chaque étape est représenté sur la **Figure 56**.

Nous retrouvons la même tendance que lors de l'étude de sels de citrate à base de cations alcalins commentée précédemment (**Partie IV.1**). Parmi les trois cations alcalins, le système catalytique comportant des cations potassium reste le plus actif avec temps de polycondensation de 85 minutes, suivit de celui à base de lithium (93 minutes) et finalement celui à base de sodium (103 minutes). Cependant la substitution des cations alcalins par des cations ammoniums, notamment NH_4^+ permet dans ce cas de réduire le temps de la polycondensation et de terminer cette étape en 76 minutes

soit un temps similaire au Tyzor® AC 436. En présence d'ammonium quaternaire tel que le triméthylbenzylammonium (Me_3BnN^+), l'étape de polycondensation est aussi rapide qu'avec l'antimoine ou encore le dérivé à base de lithium. Le temps de polycondensation est de 90 minutes.

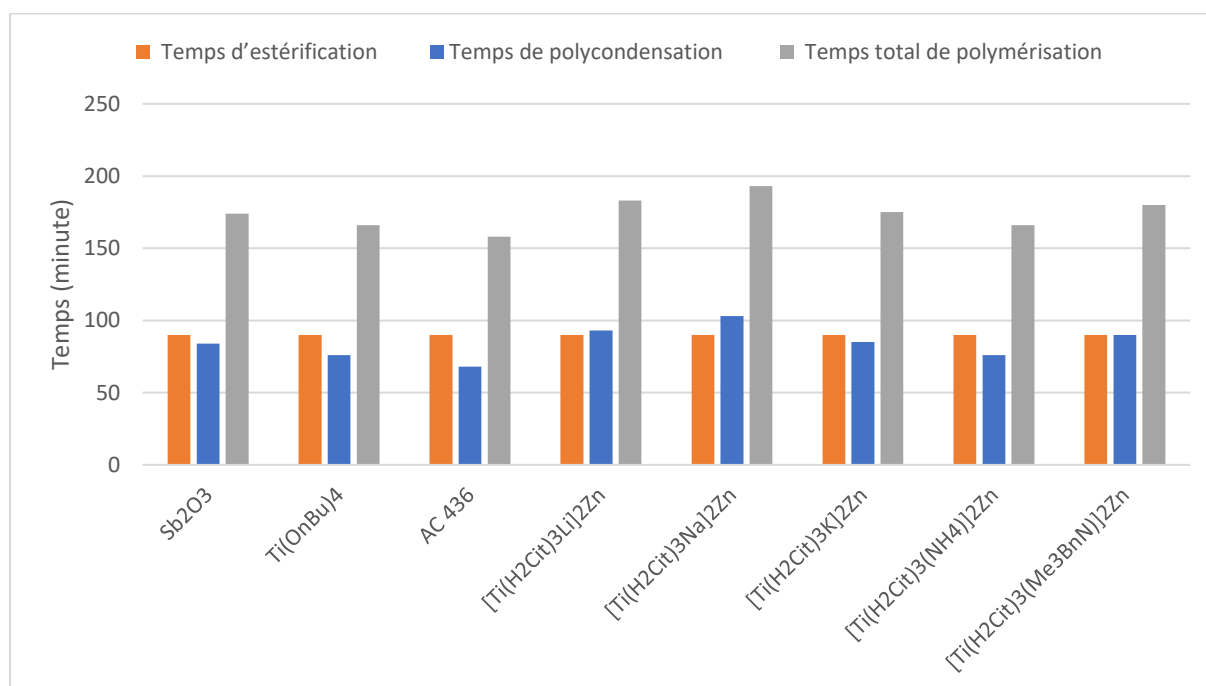


Figure 56 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction des différents catalyseurs (unité= minute). Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

IV.3.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères

IV.3.2.1 Propriétés optiques :

Comme pour les autres essais de polymérisation, la transparence des polyesters reste très bonne avec des indices L^* toujours supérieurs à 73 (**Figure 57**). La contribution des couleurs rouge ou verte reste aussi très faible avec des valeurs a^* comprises entre -3 et -2 (par exemple $a^* = -2,72$ avec $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{Na}]_2\text{Zn}$). On relèvera le faible jaunissement obtenu avec le sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$ avec un indice b^* de +12,50 soit à peine un point supplémentaire que le jaunissement dû à la catalyse à l'antimoine ($b^* = +11,35$). Le dérivé de lithium induit un fort jaunissement ($b^* = +16,70$) comparable au Tyzor® AC 436 ou au dérivé potassium. Les dérivés sodium et ammonium induisent un jaunissement plus faible avec des valeurs b^* proches de +15. Ainsi les cations ammoniums notamment tétraalkylammonium semblent permettre de diminuer le jaunissement, comparés aux cations alcalins

sans impacter la transparence. Les ammoniums quaternaires ayant un caractère d'acide de Lewis moins élevé que les cations alcalins, ils devraient donc être moins enclin à catalyser les réactions de dégradation thermo-oxydante, ce qui pourrait expliquer le jaunissement globalement plus faible.

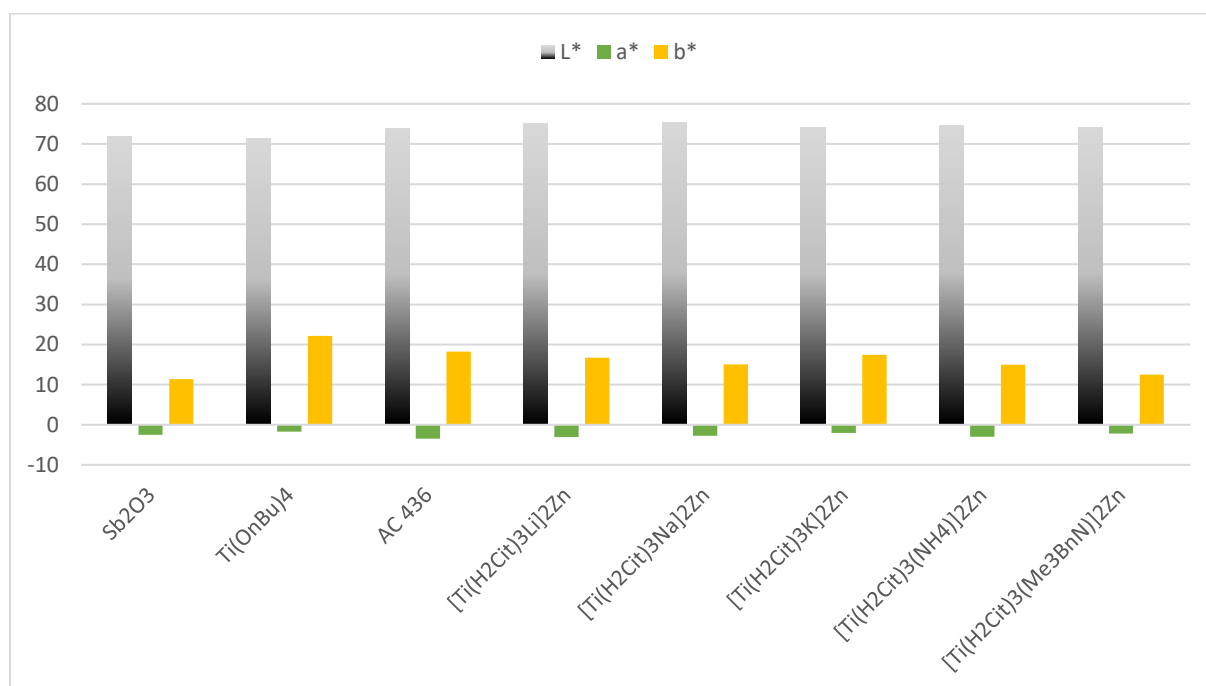


Figure 57 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les sels de citrate de titane de type $[Ti(H_2Cit)_3M]_2Zn$ avec $M = Li, Na, K, NH_4$ et Me_3BnN , comparée avec celle des catalyseurs de références.

IV.3.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Le taux de DEG incorporé reste dans la même gamme que les précédents essais de polymérisation, proche de 4 %mol pour les différents polyesters (**Figure 58**). Les différents cations sont donc restés inactifs vis-à-vis d'une incorporation supplémentaire de DEG. Les taux de fonctions acides de fin de chaîne sont corrects avec la valeur maximale de 34 meg.kg⁻¹ toujours atteinte avec le sel $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Zn$. On remarquera le taux de fonctions acides légèrement plus faible d'une valeur de 25 meg.kg⁻¹ quand la polymérisation est conduite avec le catalyseur $[Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)]_2Zn$. Les masses molaires moyennes restent dans la même gamme que les essais précédents, avec des valeurs supérieures à 35 kg.mol⁻¹ pour la majorité des essais et dont la valeur maximale de 38 kg.mol⁻¹ est aussi obtenue avec le catalyseur $[Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)]_2Zn$. Les polyesters préparés avec nos catalyseurs possèdent les mêmes caractéristiques chimiques que ceux préparés avec les catalyseurs commerciaux, hormis dans nos cas, une quantité de fonctions acides de fin de chaîne légèrement plus grande.

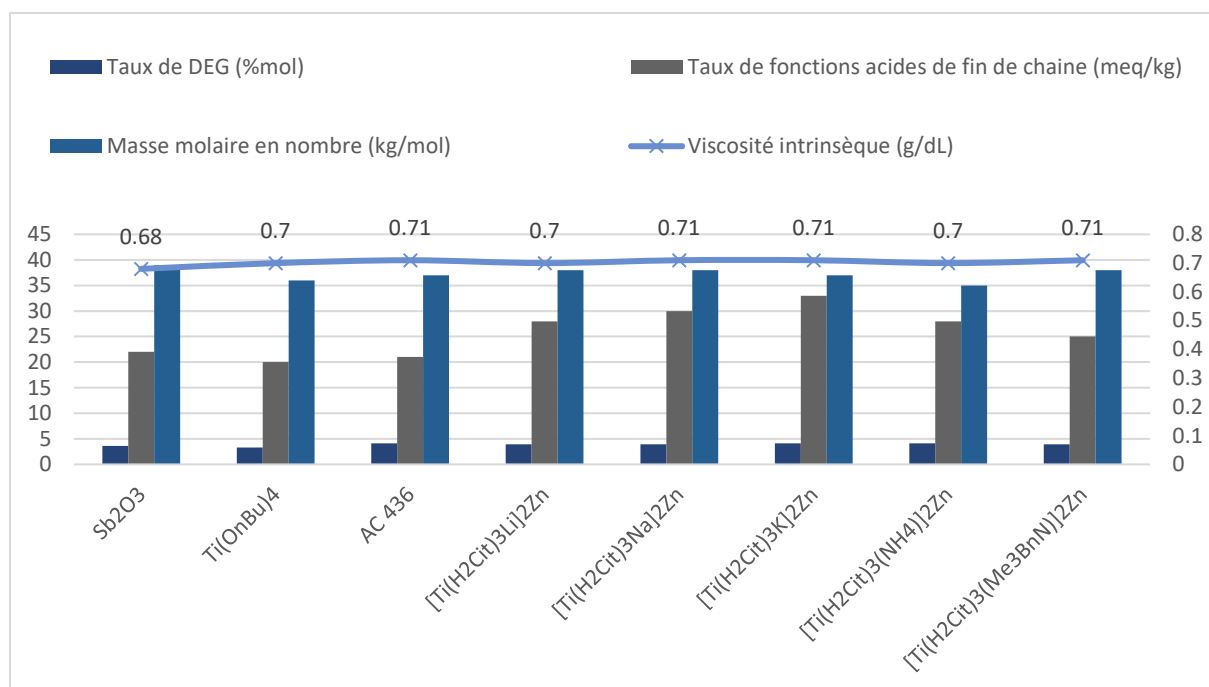


Figure 58 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les différents sels de citrate de titane de type $[Ti(H_2Cit)_3M]_2Zn$ avec $M = Li, Na, K, NH_4$ et Me_3BnN : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/Kg) et masse molaire M_n (Kg/mol).

IV.3.3 Comportement thermique des polymères

Les catalyseurs influencent peu les comportements thermiques des différents PETs (**Tableau 6**). Les températures de transition vitreuse restent comprises entre 74 °C et 75 °C. Les températures de fusion restent aussi très similaires entre les différents PETs avec des valeurs variant entre 239 °C et 242 °C. Néanmoins, on notera que le **PET 9**, catalysé par le sel $[Ti(H_2Cit)_3(NH_4)]_2Zn$, possède la température de cristallisation froide la plus basse ($T_{c2} = 139$ °C) comparée aux autres PETs. Cependant le taux de cristallisation reste bas, dans la même gamme de ceux des catalyseurs commerciaux à base de titane, peut-être dû à un manque d'agents nucléants. Comparé au **PET 9**, le **PET 10**, synthétisé via le sel $[Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)]_2Zn$, possède un taux de cristallinité de 27%, identique au polyester produit avec Sb₂O₃, avec une température de cristallisation froide déterminée à 145 °C similaire aux autres PETs. Les trois dérivés alcalins permettent d'obtenir de très bons taux de cristallinité compris entre 28% (pour le dérivé potassium) et 35% (pour le dérivé lithium). Néanmoins les comportements thermiques des polymères préparés avec nos catalyseurs restent très similaires à ceux des polyesters préparés avec les catalyseurs commerciaux.

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET réf 1	Sb_2O_3	76	126	243	5,1	159	151	242	27
PET réf 2	$Ti(OnBu)_4$	76	143	243	1,7	145	149	242	6
PET réf 4	AC 436	74	148	240	1,0	148	152	239	14
PET 7	$[Ti(H_2Cit)_3Li]_2Zn$	75	145	242	2,5	155	ND	242	35
PET 8	$[Ti(H_2Cit)_3Na]_2Zn$	74	144	242	2,5	148	142	241	29
PET 6	$[Ti(H_2Cit)_3K]_2Zn$	74	148	242	1	148	144	240	28
PET 9	$[Ti(H_2Cit)_3(NH_4)]_2Zn$	75	146	242	2,5	139	148	239	10
PET 10	$[Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)]_2Zn$	74	148	242	1,7	148	145	240	27

Tableau 6 : Comportement thermique des PETs et températures de transition en fonction des catalyseurs : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c3} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température ; ND = Non déterminé.

IV.3.4 Conclusion

Les sels de citrate et d'ammoniums ont montré de bonnes performances que ce soit en matière d'activité ou de jaunissement comparées en dérivés alcalins. Avec le système catalytique $[Ti(H_2Cit)_3(NH_4)]_2Zn$, la polycondensation est terminée en moins 80 minutes cependant le jaunissement reste encore fort avec un indice b^* proche de +15. Le système $[Ti(H_2Cit)_3(Me_3BnN)]_2Zn$ est un peu moins actif, la polycondensation est achevée en 90 minutes mais le jaunissement est plus faible avec une valeur b^* de +12,35, comparable avec un jaunissement issu de la catalyse à l'antimoine. Les polyesters obtenus possèdent tous une bonne masse molaire moyenne, des taux de DEG et de fonctions acides de fin de chaîne corrects, similaires à des polymères préparés avec des catalyseurs commerciaux.

IV.4 Les sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{M}_2$ avec $\text{M}^+ = \text{Me}_4\text{N}^+$, Bu_4N^+ et Me_3BnN^+

IV.4.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Le système citrate de titane-zinc- Me_3BnN^+ a montré de bonnes performances, une activité convenable, un faible jaunissement et des propriétés finales du polymère correctes. Ainsi nous avons choisis d'étudier l'influence des cations ammoniums organiques lors de la polymérisation dans des systèmes simples exempt de zinc. Étonnement le sel de citrate de titane $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Me}_3\text{BnN})_2$ n'a montré aucune activité lors de la polycondensation du polyéthylène téréphtalate. Aucun changement au niveau du couple d'agitation n'a été observé, même après plus de 150 minutes de réaction. Néanmoins les deux autres catalyseurs, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Me}_4\text{N})_2$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$, ont été actifs. Les temps de de réaction sont représentés dans la **Figure 59**. Les deux catalyseurs permettent de terminer la polycondensation en 94 et 95 minutes respectivement.

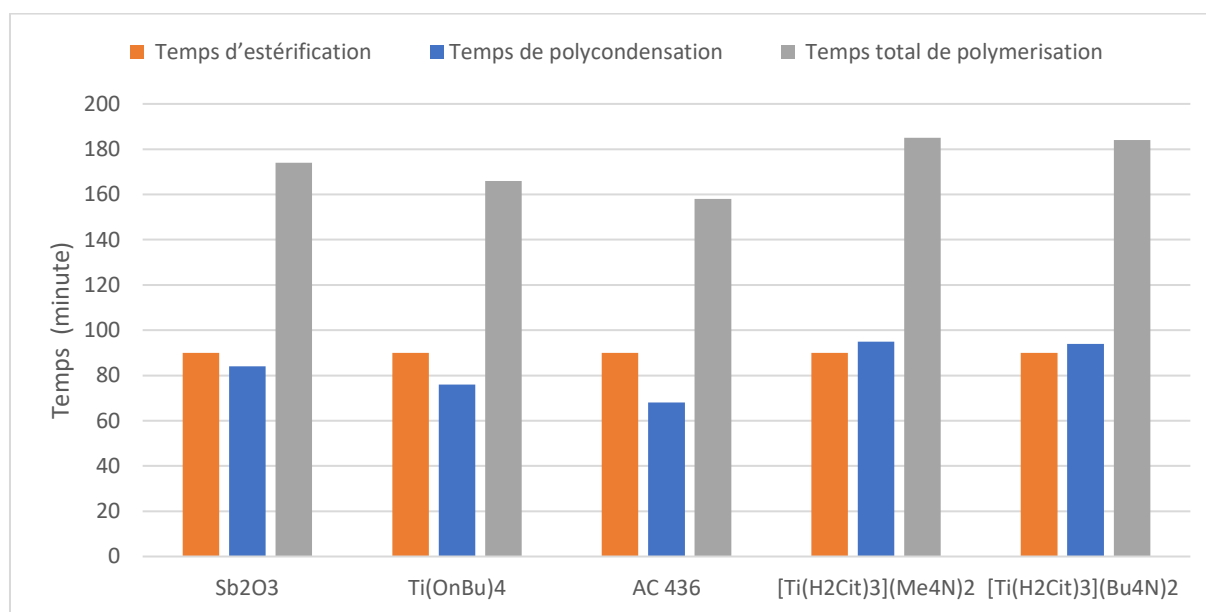


Figure 59 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction des sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{M}_2$ avec $\text{M} = \text{Me}_4\text{N}$ et Bu_4N , comparée avec celle des catalyseurs de référence. Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

IV.4.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères

IV.4.2.1 Propriétés optiques :

La transparence reste bonne pour les deux polymères préparés avec ces deux catalyseurs avec des indices L^* supérieurs à 73 (**Figure 60**). La contribution de la couleur verte reste aussi très basse avec des valeurs a^* proche de -3. Néanmoins le jaunissement, bien que moins élevé que lors de l'utilisation des catalyseurs commerciaux à base de titane, reste encore important avec des valeurs b^* égales à +14,00 et +15,32 respectivement lors de l'utilisation de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Me}_4\text{N})_2$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$. On observe également que les cations ammoniums organiques permettent en absence de zinc de réduire le jaunissement sans toutefois atteindre la valeur b^* minimale précédente de +12,50.

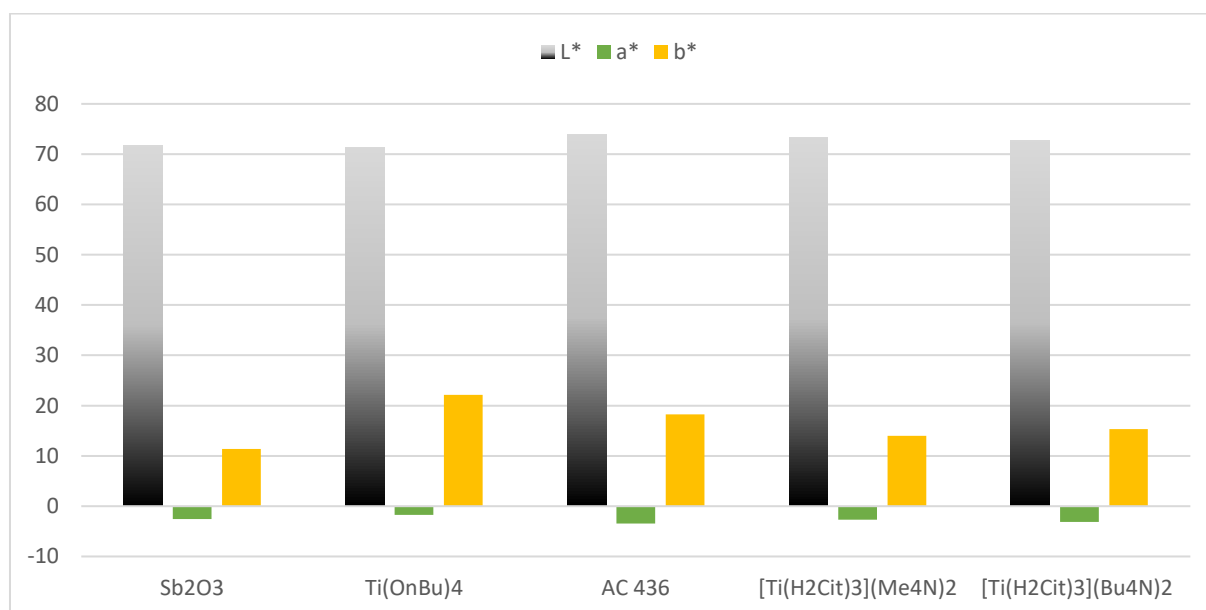


Figure 60 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec des sels de citrates de type $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3]\text{M}_2$ avec $\text{M} = \text{Me}_4\text{N}$ et Bu_4N , comparée avec celle des catalyseurs de références.

IV.4.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Le taux de DEG incorporé est toujours correct avec des valeurs proches de 4 %mol (**Figure 61**). Les masses molaires des chaînes, d'une valeur de 35 kg.mol⁻¹, restent aussi adaptées pour un PET de grade bouteille. On notera tout de même que le polyester, préparé en présence de cations Me₄N⁺, présente un taux de fonctions acides de fin de chaîne relativement important, avec une valeur dosée égale à 32 meq.kg⁻¹ contrairement au sel [Ti(H₂Cit)₃](Bu₄N)₂ qui permet d'obtenir un PET avec une quantité de fonctions acides très bas d'une valeur de 11 meq.kg⁻¹.

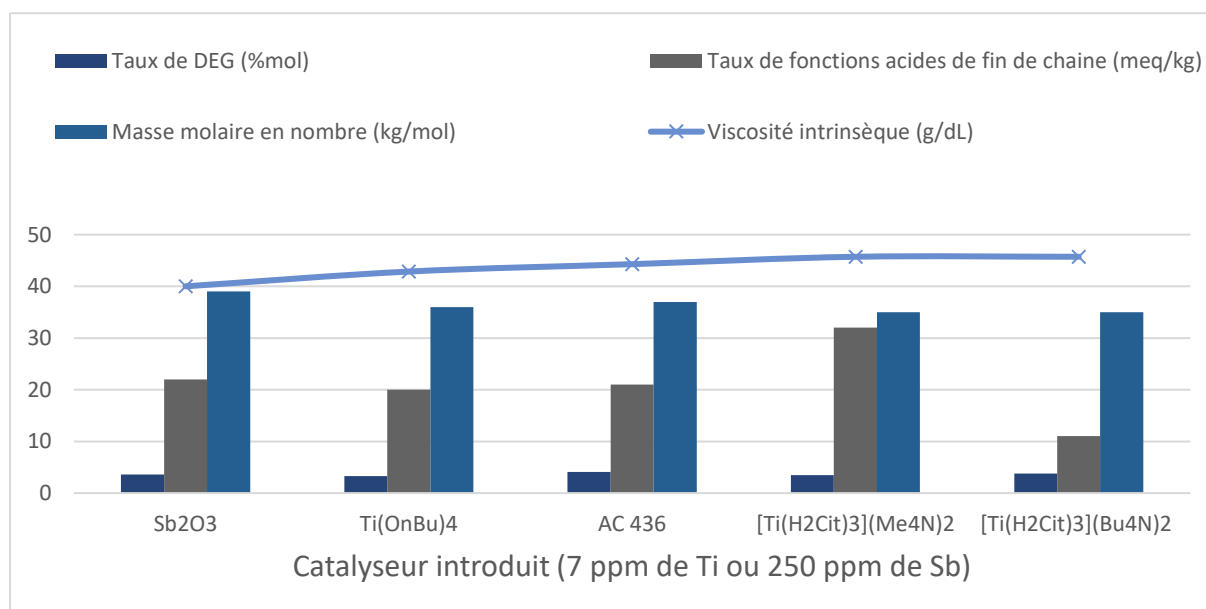


Figure 61 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les sels de citrates de type [Ti(H₂Cit)₃]M₂ avec M = Me₄N et Bu₄N, comparée avec celle des catalyseurs de référence : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/kg) et masse molaire Mn(kg/mol).

IV.4.3 Comportement thermique des polymères

Malgré le manque de cations alcalins, on notera les taux de cristallinité particulièrement élevés pour les **PETs 10** et **11**, respectivement 38 et 22% (**Tableau 7**). Les cations tétraalkylammoniums semblent donc tenir le rôle d'agents nucléants et ainsi favoriser les phénomènes de cristallisation des PETs. Hormis la température de cristallisation froide élevée du **PET 10** égale à 180 °C, les comportements thermiques sont semblables à celui du PET préparé avec de l'antimoine par exemple.

	Catalyseur	T _g (°C)	T _{hc1} (°C)	T _{f1} (°C)	χ _{c1} (%)	T _{c2} (°C)	T _{hc3} (°C)	T _{f2} (°C)	χ _{c2} (%)
PET réf 1	Sb ₂ O ₃	76	126	243	5,1	159	151	242	27
PET réf 2	Ti(OnBu) ₄	76	143	243	1,7	145	149	242	6
PET réf 4	AC 436	74	148	240	1,0	148	152	239	14
PET 10	[Ti(H ₂ Cit) ₃](Me ₄ N) ₂	72	144	244	1,7	180	ND	244	38
PET 11	[Ti(H ₂ Cit) ₃](Bu ₄ N) ₂	75	146	243	2,5	151	145	241	22

Tableau 7 : Comportement thermique des PET et températures de transition en fonction des catalyseurs : avec T_g, la température de transition vitreuse ; T_{hc1}, la température de cristallisation froide ; T_{f1}, la température de fusion ; χ_{c1}, le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2}, la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2}, la température de fusion et χ_{c3}, le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température.

IV.4.4 Conclusion

Parmi les trois sels de citrate de titane et d'ammonium quaternaires, seulement deux ont démontré une activité moyenne en polycondensation, les sels [Ti(H₂Cit)₃](Me₄N)₂ et [Ti(H₂Cit)₃](Bu₄N)₂ avec des temps de réaction proches de 90 minutes. Comparée aux cations alcalins, l'utilisation de ces cations apporte une faible correction du jaunissement avec des indices b* proches de +15. Les autres caractéristiques (transparence, taux de DEG et de fonctions acides, masses molaires des chaînes) des polymères restent dans l'ensemble correctes. De plus l'utilisation de cations ammoniums quaternaires semblent favoriser la cristallisation des polyesters permettant d'obtenir de hauts taux de cristallinité, difficilement atteignable avec des catalyseurs simples à base de titane.

Finalement parmi les treize systèmes catalytiques étudiés, les sels [Ti(H₂Cit)₃(NH₄)₂]₂Zn et [Ti(H₂Cit)₃(Me₃BnN)]₂Zn sont fortement prometteurs. En effet, ces deux systèmes possèdent une bonne activité, avec des temps de polycondensation globalement bon, (76 minutes pour le dérivé NH₄ et 90 minutes pour le dérivé Me₃BnN). [Ti(H₂Cit)₃(Me₃BnN)]₂Zn induit un faible jaunissement du polyester (b* = +12,50), comparable avec un jaunissement d'un PET produit à l'antimoine. Le sel [Ti(H₂Cit)₃(NH₄)₂]₂Zn induit, lui, un jaunissement un peu plus élevé (b* = +15,00). Dans les deux cas, la

clarté du polyester reste très bonne avec des indices de transparence L^* supérieurs à 73. Le polymère possède de bonnes caractéristiques (taux de DEG faible, bonne masse molaire moyenne proche de 35 kg.mol⁻¹, comportements thermiques semblables à ceux d'un PET produit avec de l'antimoine).

V. Polymérisation en présence d'additifs : amélioration de la cinétique de réaction et de la couleur

Une des voies d'amélioration possibles est par l'ajout d'additifs lors de la polymérisation. Il peut s'agir de complexes métalliques ou de divers dérivés organiques, notamment phosphorés. Dans cette étude nous avons sélectionné les deux meilleurs catalyseurs, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$, ainsi que quatre différents additifs, deux à base de zinc, le VN115694 et le VN115695, un à base de phosphore produit par Clariant®, le LXR-518 et finalement un complexe de cobalt, le bis-diéthylphosphinate de cobalt(II) (CoDEP) produit au laboratoire. Lors des différents essais, les additifs, excepté le complexe de cobalt, ont été ajoutés lors de la phase d'empatage. Le CoDEP a été ajouté avant la phase de polycondensation.

V.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Comme prédit, l'ajout de 5 ppm de composé phosphoré ralentit la cinétique de polycondensation (**Figure 62**). Ce ralentissement est fortement marqué lors de l'utilisation du catalyseur $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$. Sans LXR-518, la polycondensation est terminée en 76 minutes, mais en présence de cet additif phosphoré, celle-ci nécessite une quinzaine de minutes supplémentaires pour pouvoir atteindre la bonne viscosité. Cependant le LXR-518 ne ralentit pas les réactions d'estérification de la première étape. 51 ppm de zinc supplémentaire permettent de fortement diminuer le temps de polycondensation passant ainsi sous la barre des 60 minutes. De plus présent lors de la phase d'estérification, cette quantité de zinc permet aussi d'accélérer faiblement les réactions d'estérification passant ainsi de 90 minutes sans additif à base de zinc à 85 minutes avec additif. Pour finir, le CoDEP ne semble pas influencer la vitesse de polycondensation (74 minutes avec CoDEP contre 76 minutes sans additif).

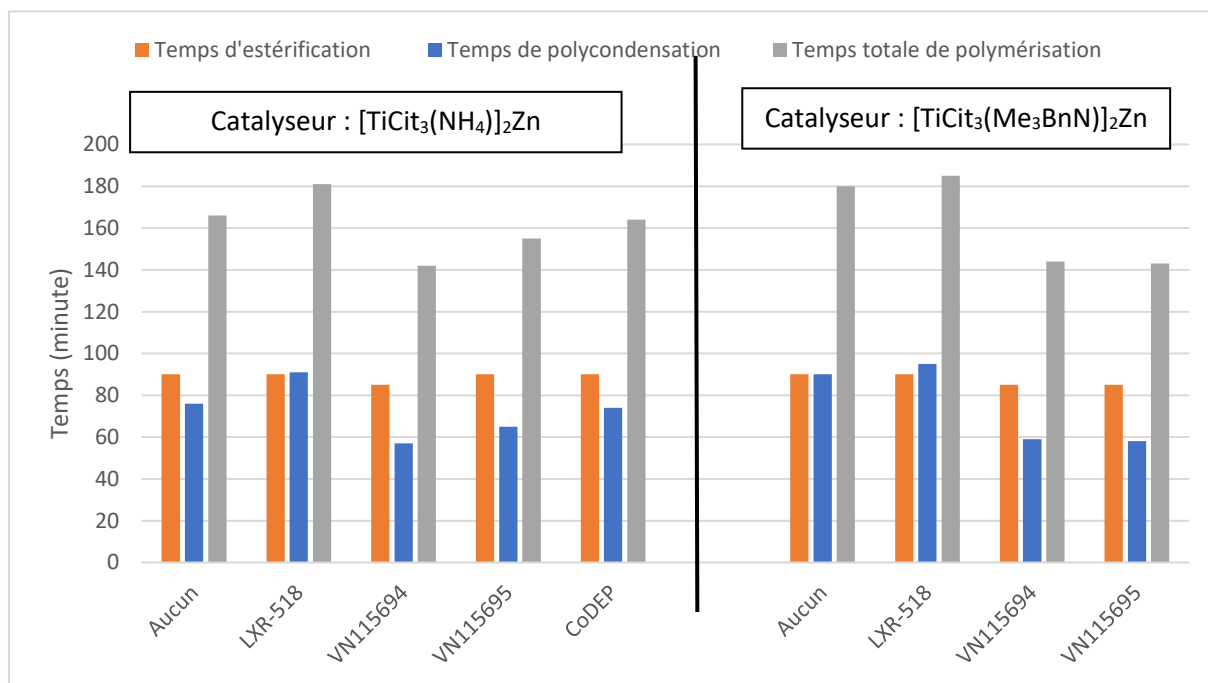


Figure 62 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction du catalyseur ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ ou $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$) et des additifs ajoutés (unité = minute). Charge catalytique : titane 7 ppm (concentration massique en métal). Charge en additif : LXR-518 (5 ppm en phosphore), VN15694 (51 ppm en zinc), VN15695 (51 ppm en zinc) et CoDEP (15 ppm en cobalt).

V.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères

V.2.1 Propriétés optiques :

Les additifs ne permettent pas seulement de moduler l'activité du catalyseur, mais peuvent induire une correction de la couleur du polyester final (**Figure 63**). Les additifs n'entraînent pas de dégradations supplémentaires. La transparence des PETs reste encore très bonne avec des indices L^* supérieurs à 72, malgré une petite baisse lors de l'utilisation des additifs à base de zinc ou de cobalt. La contribution de la couleur verte reste aussi très basse avec des valeurs a^* comprises entre -2,96 et -1,82. En présence de LXR-518, le jaunissement est fortement réduit avec des valeurs b^* égales à +12,02 et +10,73 respectivement en combinaison avec les catalyseurs $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$. Ces valeurs sont comparables à la valeur b^* du PET produit via une catalyse à l'antimoine ($b^* = +11,35$). Les additifs à base de zinc n'apportent pas une correction significative du jaunissement. Finalement le CoDEP permet seulement de réduire le jaunissement d'un seul point.

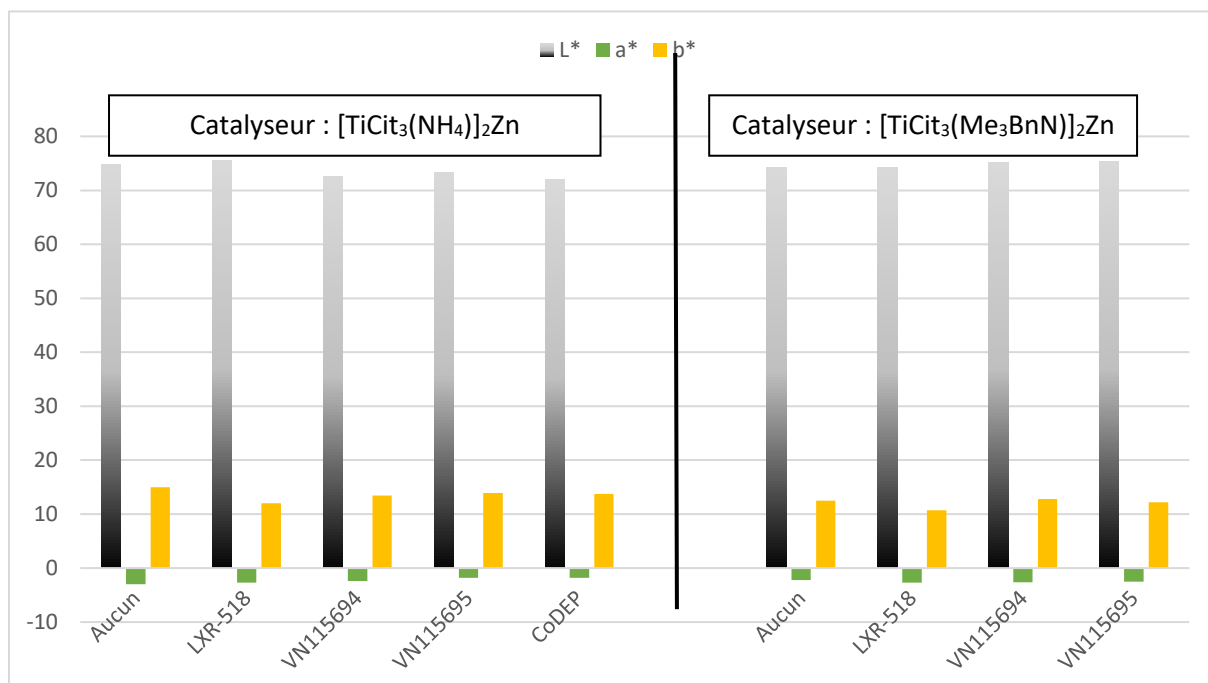


Figure 63 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus en fonction du catalyseur ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ ou $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$) et des additifs ajoutés. Charge catalytique : titane 7 ppm (concentration massique en métal). Charge en additif : LXR-518 (5 ppm en phosphore), VN115694 (51 ppm en zinc), VN115695 (51 ppm en zinc) et CoDEP (15 ppm en cobalt).

V.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

L'ajout des additifs en première étape n'a pas induit une diminution ou une augmentation significative de la quantité de DEG. Les valeurs restent constantes et sont comprises entre 2,8 et 4,1 %mol (**Figure 64**). Les masses molaires en nombres restent bonnes avec des valeurs centrées autour de 35 kg.mol⁻¹. Néanmoins on notera que les masses molaires sont légèrement plus faibles lorsque la polymérisation est faite en présence de zinc, par exemple 34 kg.mol⁻¹ quand la polymérisation est faite avec le sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$ et en présence de VN115695 ($M_n = 38$ kg.mol⁻¹ sans additif).

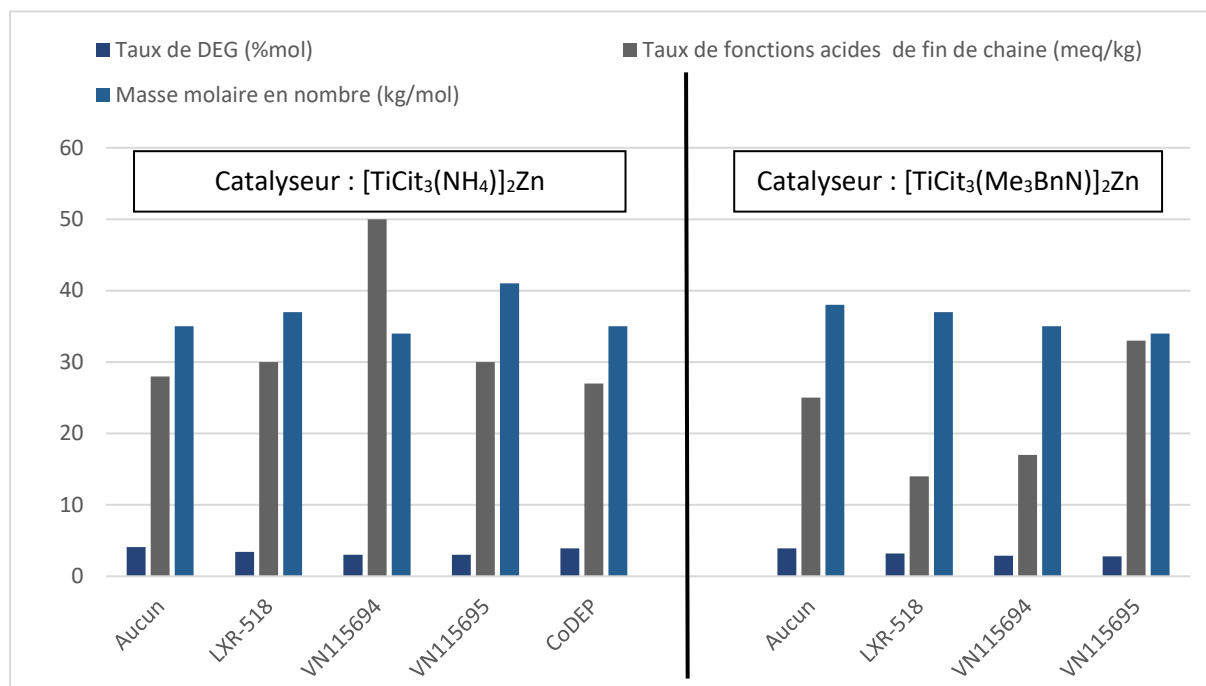


Figure 64 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus en fonction du catalyseur ($[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ ou $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$) et des additifs ajoutés : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/Kg) et masse molaire M_n (Kg/mol). Charge catalytique : titane 7 ppm (concentration massique en métal). Charge en additif : LXR-518 (5 ppm en phosphore), VN15694 (51 ppm en zinc), VN15695 (51 ppm en zinc) et CoDEP (15 ppm en cobalt).

V.3 Comportement thermique des polymères

Les comportements thermiques des PETs sont légèrement modifiés en présence de LXR-518 ou de CoDEP, les températures de fusion et de cristallisation à froid sont plus élevées d'environ 5-7 °C (**Tableau 8**). La présence supplémentaire de zinc entraîne une augmentation plus importante des températures de cristallisation froide ainsi que du taux de cristallinité (par exemple $T_{c2} = 171$ °C et $\chi_{c2} = 37\%$ lorsque la polymérisation est faite en présence de VN15694). La concentration plus importante en zinc, qui est possiblement un agent nucléant, en serait la principale cause. Finalement la présence de 10 ppm de cobalt n'entraîne pas de modifications majeures au niveau du comportement thermique du **PET 14**.

	Catalyseur + Additifs	T _g (°C)	T _{hc1} (°C)	T _{f1} (°C)	χ _{c1} (%)	T _{c2} (°C)	T _{hc3} (°C)	T _{f2} (°C)	χ _{c2} (%)
PET 9	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (NH ₄) ₂ Zn	75	146	242	2,5	139	148	239	10
PET 12	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (NH ₄) ₂ Zn + LXR-518	76	157	245	1	147	152	243	20
PET 13	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (NH ₄) ₂ Zn + VN115694	78	152	247	5,1	166	ND	246	35
PET 14	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (NH ₄) ₂ Zn + VN115695	78	160	248	3,4	172	ND	247	36
PET 15	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (NH ₄) ₂ Zn + CoDEP	74	149	243	3,4	150	147	241	25
PET 10	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (Me ₃ BnN)] ₂ Zn	74	148	242	1,7	148	145	240	27
PET 16	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (Me ₃ BnN)] ₂ Zn + LXR-518	76	164	247	1	153	155	245	24
PET 17	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (Me ₃ BnN)] ₂ Zn + VN115694	78	156	248	3,4	174	ND	247	37
PET 18	[Ti(H ₂ Cit) ₃ (Me ₃ BnN)] ₂ Zn + VN115695	78	158	249	2,5	171	ND	247	36

Tableau 8: Comportement thermique des PETs et températures de transition en fonction des catalyseurs et des additifs : avec T_g, la température de transition vitreuse ; T_{hc1}, la température de cristallisation froide ; T_{f1}, la température de fusion ; χ_{c1}, le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2}, la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2}, la température de fusion et χ_{c3}, le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température.

V.4 Conclusion

Le LXR-518 en combinaison avec les deux sels de citrate de titane, [Ti(H₂Cit)₃(NH₄)₂Zn et [Ti(H₂Cit)₃(Me₃BnN)]₂Zn, a permis de réduire le jaunissement du polyester dans chacun des cas. En contrepartie, les vitesses de réaction ont été ralenties. Contrairement au LXR-518, les additifs à base de zinc ont permis de fortement diminuer le temps de polycondensation, mais sans apporter une amélioration de la couleur des polymères. De plus une quantité trop importante de zinc pourrait être néfaste. En effet, la présence de zinc entraîne une cristallisation plus rapide ce qui pourrait amener une opacité du polyester lors de sa mise en forme. Si le CoDEP n'apporte pas un gain de temps de polycondensation, il permet de réduire un peu le jaunissement du matériau

VI. Conclusion générale du chapitre et perspectives

A travers ce chapitre, nous avons discuté de la synthèse de différents sels de citrate de titane à partir de TiCl_3OEt et $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. Les synthèses à partir de TiCl_3OEt ont été faites dans l'eau, dans des conditions douces tout à fait adaptées pour une production industrielle. Le choix de l'étude de ces composés a été dirigé par le fait que ces sels sont stables à l'air et à l'humidité, conditions indispensables pour une application industrielle. Les rendements sont moyens à faible quantité (proche de 50%).

Cependant nous nous sommes très vite confrontés à des problèmes de purification. Contrairement aux sels de potassium et d'ammonium, les dérivés à base de lithium et de sodium ainsi que les sels à base de cations ammoniums organiques tel que Me_3BnN^+ sont totalement solubles dans l'eau, même refroidie, rendant l'élimination des sels de chlorure impossible. Pour la synthèse de ces dérivés, nous nous sommes donc redirigés vers une autre méthode utilisant cette fois-ci $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ comme précurseur métallique.

Du point de vue de la polymérisation du PET, les résultats sont encourageants. Comparés à différents catalyseurs commerciaux d'antimoine et de titane, les catalyseurs synthétisés ont une activité catalytique similaire avec des temps de polycondensation proches de 90 minutes (84 minutes pour 250 ppm d'antimoine). Cependant, ces temps de réaction varient en fonction des différents cations. Les sels de titane incorporant des cations alcalins comme du lithium ou du sodium sont moins actifs que ceux ayant des cations potassium ou ammonium.

L'influence d'un troisième ion métallique divalent a également été étudiée, la combinaison la plus prometteuse étant une composition incorporant du zinc. Avec ce catalyseur, le temps de polycondensation s'en trouve réduit passant de 90 minutes à 76 minutes.

De plus pour la plupart des catalyseurs, les propriétés et caractéristiques cibles du polyester ont été atteintes à la fin de la polycondensation. La masse molaire du PET se situe vers $35\text{-}39 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, valeur cible pour un polyester destiné à la production de bouteilles à usage unique. Cependant le jaunissement est toujours plus haut que pour un PET produit avec de l'antimoine mais moins important que lors de l'utilisation de catalyseurs commerciaux à base de titane.

Parmi les autres sels de citrate de titane, les sels $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$ sont fortement prometteurs car chacun étant un bon compromis entre une vitesse de polycondensation acceptable (≤ 90 minutes) et un faible jaunissement. De plus les polyesters préparés avec ces catalyseurs possèdent de bonnes caractéristiques chimiques (taux de DEG, masse molaires moyennes, ...) et thermiques (températures de fusion et de transition vitreuse, taux de cristallinité) adaptées à la production de bouteilles.

Maintenant que les différents catalyseurs ont été testés de façon « pure », il reste à prospecter différents mélanges d'additifs à différentes concentrations afin de trouver le meilleur système catalytique. Des études préliminaires ont montré que l'addition d'additifs notamment phosphorés permettait de réduire le jaunissement tandis que des additifs à base zinc permettait encore d'améliorer la cinétique de polycondensation.

Néanmoins pour l'instant, nous avons choisi le sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ pour le tester directement sur des lignes de production. Ce catalyseur qui, certes induit un jaunissement plus élevé, possède tout de même de bonnes performances dont une bonne activité. De plus nous savons maintenant qu'en présence d'additifs notamment phosphorés, le jaunissement peut être corrigé. Contrairement au sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{Me}_3\text{BnN})]_2\text{Zn}$, ce sel de citrate de titane est directement préparé à partir de TiCl_3OEt , notre sous-produit à valoriser. Ainsi en adaptant la procédure, environ un kilogramme de catalyseur a été préparé dans les locaux de Clariant, avec un rendement de 88%, (**Figure 65**) et expédié vers différents producteurs de polyéthylène téréphtalate.



Solution d'acide citrique, de TiCl_3OEt et de zinc avant addition de l'ammoniaque



Précipité blanc formé dans la nuit



Filtration et lavage du précipité blanc



914 grammes de catalyseur obtenu en une seule étape (rendement de 85%)

Figure 65 : Photographies de la synthèse à grande échelle

Polymérisation d'autres polyesters

Le sel $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ a été brièvement testé pour la polymérisation de deux autres polyesters : le polybutylène téréphthalate (PBT) et le polybutylène succinate (PBS) (**Figure 66**).

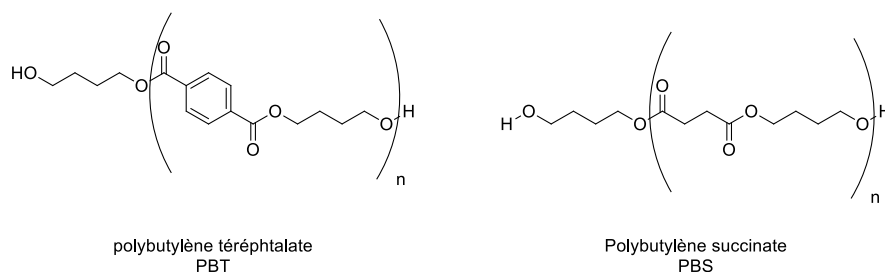


Figure 66 : Structures moléculaires du PBT et du PBS.

Contrairement au PET, la charge catalytique nécessaire pour synthétiser du PBT et du PBS est généralement plus importante, de l'ordre de plusieurs centaines de ppm de titane. Une deuxième problématique est liée au butanediol (BDO), l'un des deux monomères. En effet, le butanediol se cyclise de façon intramoléculaire en THF à haute température nécessitant ainsi l'utilisation d'un excès de diol, impactant aussi le coût de production.^{23,144} Ainsi pouvoir proposer un catalyseur à base de titane permettant à la fois de réduire la quantité de catalyseur et la quantité de THF formé serait fortement apprécié par les producteurs de PBT et de PBS.

Etude préliminaire : Polymérisation du PBT

A l'instar de PET, la polymérisation du PBT se déroule aussi en deux étapes. Lors de la phase d'estérification, une première portion de catalyseur est ajoutée à hauteur de 165 ppm de titane. Le ratio molaire initial BDO : TPA choisi pour ces essais est de 1,7 : 1. Le milieu est ensuite chauffé entre 240 °C et 245 °C sous une pression de 1,5 bars de diazote le temps. Lors de l'étape de polycondensation, une seconde portion de catalyseur est ajoutée à hauteur de 115 ppm de titane. Puis le réacteur est chauffé à 255 °C sous vide (0,7 mbar). La polycondensation est suivie par la mesure du couple d'agitation et est stoppée lorsque la valeur cible est atteinte, c'est-à-dire une différence de couple de +11 N.m.

Les premiers tests indiquent que le sel de citrate de titane $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ est beaucoup plus actif que $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ lors de la phase de polycondensation du PBT (**Figure 67**). En effet avec une teneur totale en titane identique de 280 ppm, la polycondensation est terminée en seulement 38

minutes avec notre catalyseur tandis qu'il faut plus de 150 minutes avec $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$. Cette activité pourrait être due à la présence du zinc qui serait possiblement un bon co-catalyseur. Néanmoins cette forte activité se traduit aussi par une baisse des propriétés optiques du PBT. En effet le polymère est légèrement plus opaque avec un indice L^* de 83,79 ($L^* = 91,03$ avec $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$) et est nettement plus jaune avec une valeur b^* de +16,73 ($b^* = +6,61$ avec $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$). Les masses molaires moyennes des polymères sont très proches avec des valeurs de 40 et 39 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement avec $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$. De plus, on notera que la quantité de fonctions acides de fin de chaîne est plus faible lors de l'utilisation de $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$.

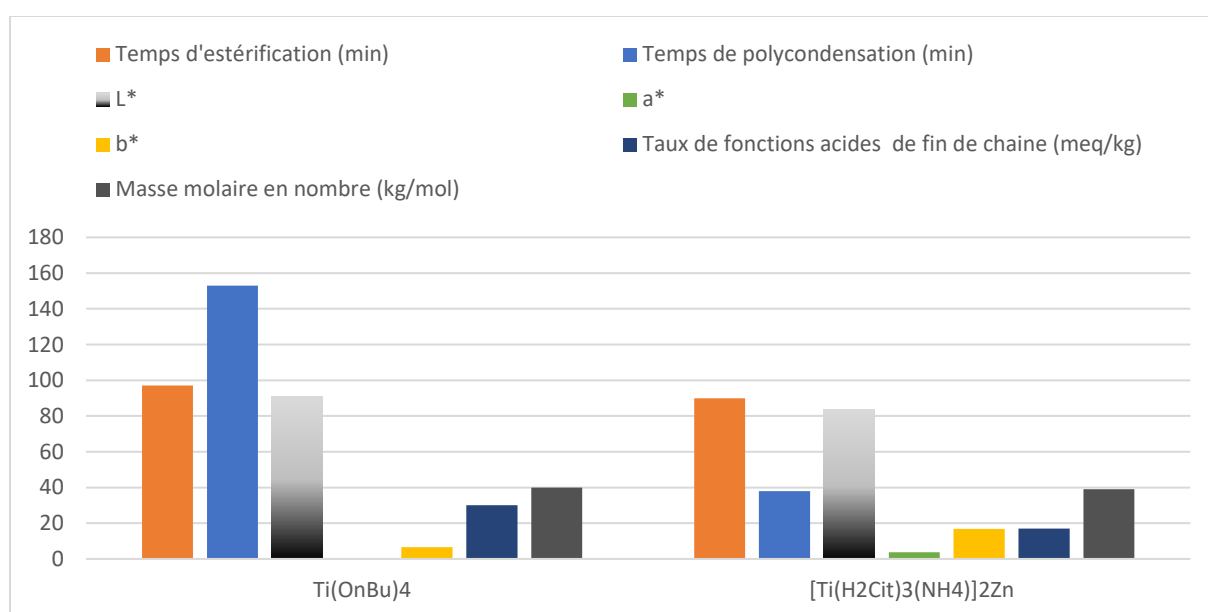


Figure 67 : Résultats de polymérisation du PBT avec les temps en minutes (estérification en orange et polycondensation en bleu), les paramètres colorimétriques (L^* , a^* et b^*), la quantité de fonction acides de fin de chaîne ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$) et la masse molaire en nombre ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Le sel de citrate de titane $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ montre de bonnes performances pour la polymérisation du PBT. Néanmoins il reste encore des ajustements à réaliser, en commençant par une réduction de la charge catalytique. Par exemple, il serait judicieux d'ajouter le catalyseur seulement lors de la polycondensation. Ainsi une diminution de la quantité de titane pourrait amener à une amélioration des propriétés optiques, notamment une réduction du jaunissement.

Comme pour le PET et le PBT, la polymérisation de PBS se déroule aussi en deux étapes. Dans ce cas, le catalyseur est exclusivement ajouté lors de la polycondensation. Nous avons choisi d'utiliser 300 ppm de titane pour ces premiers tests. L'estérification s'effectue à 225 °C sous une pression de 2 bars de diazote. La polycondensation se déroule à 230 °C sous vide (0,7 mbar).

L'estérification s'est déroulée sans incident et a été achevée en moins de 100 minutes (**Figure 68**). Cependant après plus de 200 minutes de polycondensation, le couple d'agitation n'a jamais augmenté. De plus il y a eu un colmatage de circuit de vide, entraînant l'arrêt immédiat de l'expérience. Les faibles masses molaires, de l'ordre de 20 kg.mol⁻¹, indiquent que la polycondensation des oligomères avait démarré mais possède une cinétique très lente dans ces conditions. Cependant on remarque déjà que l'utilisation du [Ti(H₂Cit)₃(NH₄)₂Zn induit un fort jaunissement avec une valeur b* de +28,18, comparé au Tyzor® AC 422.

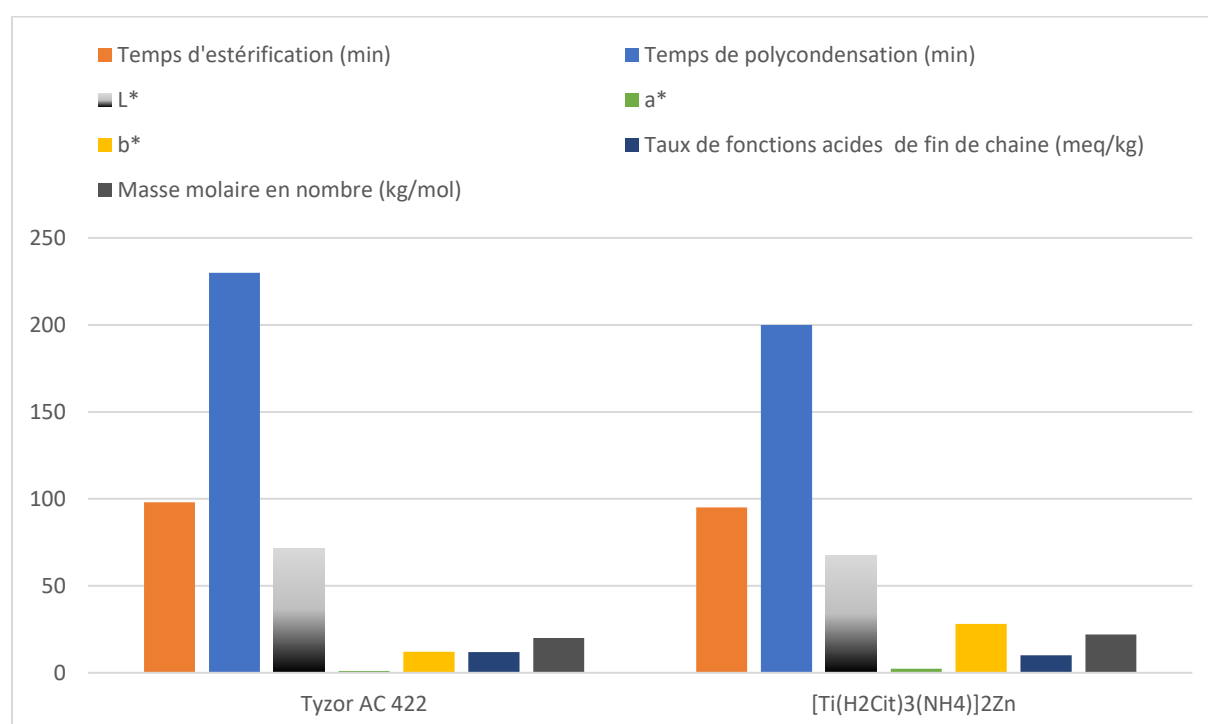


Figure 68 : Résultats préliminaires de polymérisation du PBS avec les temps en minutes (estérification en orange et polycondensation en bleu), les paramètres colorimétriques (L*, a* et b*), la quantité de fonction acides de fin de chaîne (meq.kg⁻¹) et la masse molaire en nombre (kg.mol⁻¹).

Ainsi concernant la polymérisation du PBS, bien que les premiers essais semblent prometteurs, il reste encore plusieurs problèmes à corriger. Il est nécessaire de trouver les bonnes conditions expérimentales pour obtenir un polymère final ayant une bonne masse molaire avec un temps total de polycondensation correct. Une fois les bonnes conditions, il serait intéressant de tester une nouvelle fois ces catalyseurs. Suivant les résultats, la quantité de catalyseurs pourra être réduite.

CHAPITRE 3

Développement et étude de nouveaux catalyseurs hétérogènes de polycondensation à base de titane

I. Introduction

I.1 L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la production de polyéthylène téréphtalate.

L'utilisation de catalyseurs de polycondensation hétérogènes ou non solubles est généralement évitée dans l'industrie. En effet, pour une très grande majorité des processus de polymérisation, le catalyseur est ajouté après la phase d'estérification et afin de simplifier cet ajout, celui-ci est préalablement solubilisé dans un solvant, principalement dans l'éthylène glycol. Néanmoins certains systèmes catalytiques hétérogènes ont tout de même été développés.

I.1.1 Les oxydes métalliques

En 1995, la compagnie AkzoNobel a breveté la synthèse et l'utilisation de catalyseurs de polycondensation à base de dioxyde de titane et de dioxyde de silicium avec des ratios molaires Ti : Si avariant de 50 : 50 à 90 : 10.¹⁴⁵ Les catalyseurs sont préparés par co-précipitation d'une solution d'alcoolate de titane et d'alcoolate de silicium dans l'éthanol. De même, différents catalyseurs à base d'oxyde de titane et de zirconium ont été préparés avec une procédure similaire. Lors des tests de polymérisation, ces catalyseurs étaient simplement ajoutés en suspension dans l'éthylène glycol après l'étape d'estérification. Les PETs obtenus avec ces catalyseurs possédaient un faible jaunissement ainsi qu'une viscosité intrinsèque supérieure à $1,5 \text{ dL.g}^{-1}$ après des temps de polycondensation relativement longs, souvent supérieurs à 150 minutes. Néanmoins le temps de réaction peut être réduit en augmentant la charge catalytique, qui en contrepartie induit un jaunissement plus important du polyester.

I.1.2 Les matériaux lamellaires

L'utilisation de l'hydrotalcite comme catalyseur de polycondensation a été rapportée dès 2001.¹⁴⁶ L'hydrotalcite est un matériau lamellaire qui se compose de feuillets d'hydroxydes de métaux divalents (magnésium le plus souvent) et de métaux trivalents (aluminium). L'espace inter-feuillet est généralement occupé par des anions notamment des carbonates. D'abord utilisée en complément de

l'antimoine,¹⁴⁶ l'hydrotalcite s'est montrée capable de polymériser seule le polyéthylène téréphtalate, sans un ajout supplémentaire d'antimoine ou de titane.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ L'activité du catalyseur est dépendante de plusieurs paramètres :¹⁴⁸

- du ratio Mg : Al, l'activité maximale a été observée pour un ratio molaire 2 : 1,
- de la basicité de l'anion, le remplacement des carbonates par des ion hydroxydes ou des alcoolates induit une augmentation de l'activité,
- de la taille des couches d'hydrotalcite, des couches trop grandes réduisant l'activité.

Etonnamment la surface spécifique ne semble pas influencer l'activité du catalyseur, ce qui est généralement le cas pour des catalyseurs hétérogènes. L'hydrotalcite permet aussi de catalyser la première étape, notamment lors de l'utilisation de la voie indirecte (utilisant le diméthylterephthalate DMT comme monomère).^{10,150,151} De plus l'hydrotalcite en fonction de la quantité incorporée dans le polymère, peut agir comme un retardant de flamme et ainsi améliorer la résistance au feu du PET.¹⁵⁰

En 2010, Habaue *et al.* ont étudié l'utilisation d'un autre matériau, la chrysotile *asbestos* ou plus connue sous le nom d'amiante blanche, comme un potentiel catalyseur de polycondensation.¹⁵² L'amiante est un minéral fibreux de la famille de silicate avec une formule brute approximative de $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$ et qui a été utilisée massivement comme isolant thermique pendant le XX^{ème} siècle. Cependant sous cette forme, le catalyseur n'est pas actif. La chrysotile doit être préalablement calcinée au-delà de 700 °C et être traitée avec un acide organique tel que l'acide acétique pour pouvoir permettre la polymérisation de PET. Ainsi dans des conditions expérimentales plus douces (220 °C au lieu de 280 °C), les catalyseurs permettent d'obtenir des chaînes de polymère ayant une masse molaire en nombre comprise entre 5,0 et 13,1 kg.mol⁻¹. De plus ces résultats sont proches de ceux obtenus avec Sb_2O_3 dans les mêmes conditions. Bien que ce système permette à la fois de substituer l'antimoine et de valoriser l'amiante, la charge en catalyseur reste encore élevée.

I.1.3 Zéolites et matériaux poreux

Une stratégie pour hétérogénéiser un catalyseur est de l'incorporer dans un substrat poreux tel que les zéolites. Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins ayant une importante microporosité. Elles sont principalement composées de motifs tétraédriques SiO_4 et AlO_4 . Avant d'être utilisées comme des catalyseurs, les zéolites et autres aluminosilicates étaient déjà incorporés comme des additifs dans les polyesters.¹⁵³ L'ajout de ces composés inorganiques permet d'apporter une

propriété antiadhésive aux films de polyester, empêchant de se coller entre eux et ainsi faciliter leur mise en forme ou leur utilisation.^{153,154} En 1990, la société Du Pont de Nemours breveta l'utilisation de deux zéolites synthétiques commerciales de formules $\text{Na}_{36}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}].x \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}].27 \text{H}_2\text{O}$ comme une alternative à l'antimoine. Néanmoins pour obtenir des temps de polymérisation semblables à l'antimoine, la charge en zéolite est importante. La quantité de zéolite devait être au moins de 900 ppm mais était souvent ajustée en fonction des types de PET voulus. Par exemple, pour produire un film de PET, l'ajout entre 1100 et 1550 ppm de zéolite est indiqué permettant aussi d'avoir des propriétés de glissement (slip) optimales,¹⁵⁵ tandis que pour un PET de grade fibre, l'utilisation de 1000 à 1800 ppm de zéolites est préférable. Néanmoins une trop grosse quantité de zéolites peut aussi avoir des effets indésirables sur les caractéristiques finales des polyesters. Par exemple, une addition de plus de 2700 ppm de zéolite entraîne une baisse de la transparence ainsi qu'une forte rugosité au toucher. De plus les auteurs précisent que le choix de la quantité de zéolite dépend moins de leur activité catalytique que de la qualité de la surface du polymère requise.

La société Zimmer Aktiengesellschaft a étudié l'utilisation de différents matériaux poreux (charbon actif, diatomées et zéolites) comme support pour l'antimoine et le titane.¹⁵⁶ L'objectif était de développer de nouveaux systèmes catalytiques pour la polycondensation. Ainsi après imprégnation du support dans une solution d'antimoine ou de titane, les quantités de métal incorporées dans les supports ont été estimées à 50% en masse. Les catalyseurs, étant insolubles dans l'éthylène glycol, ont été injectés en suspension. Les catalyseurs à base de titane ont montré des bonnes activités catalytiques avec des quantités de catalyseurs inférieures à 10 ppm.

I.2 Avantages et inconvénients de la catalyse hétérogène

Les différents exemples nous ont montré qu'un catalyseur de polycondensation n'est pas toujours soluble. L'utilisation d'un catalyseur hétérogène peut apporter plusieurs avantages. Ce type de catalyseur est généralement plus stable aux réactions d'hydrolyse et aux hautes températures et donc plus simple à manipuler et à stocker. De plus dans le cas des matériaux poreux, les atomes métalliques de titane ou d'antimoine localisés dans les pores sont aussi protégés de l'hydrolyse ou des réactions d'oxydo-réduction, évitant ainsi une désactivation trop rapide. De surcroît, la quantité de titane ou d'antimoine réellement active est plus faible que lors de l'utilisation d'un catalyseur parfaitement soluble dans le milieu réactionnel. La dégradation du polymère causée par le métal

pourrait donc être moins forte. Ainsi nous pouvons imaginer que ces catalyseurs peuvent être directement insérés lors de la première étape avec la totalité des monomères et des additifs possibles.

Néanmoins, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes peut avoir des inconvénients. La quantité de catalyseur est souvent beaucoup plus élevée, de l'ordre de la centaine de ppm tandis que généralement 10 ppm de titane sont suffisantes lorsque que le catalyseur est homogène. Ceci peut amener à des modifications des caractéristiques des polymères, qui peuvent se traduire par un jaunissement plus important ou une modification de la surface du polymère.

D'un point vue procédé, l'ajout de catalyseur hétérogène peut être problématique notamment dans les processus de polymérisation en flux continu, dans lesquels, le catalyseur est continuellement ajouté. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes peut entraîner des colmatages des tuyaux.

Néanmoins nous avons tout de même essayé de développer notre propre catalyseur hétérogène de polycondensation à base de titane à partir de TiCl_3OEt .

II. Synthèse des catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA

Nous nous sommes dirigés vers la synthèse de MOFs ou « Metal–Organic Framework ». Les familles des MOFs rassemblent un ensemble des matériaux cristallins possédant généralement une importante porosité ainsi qu'une bonne stabilité thermique.¹⁵⁷ Cependant contrairement aux autres matériaux poreux comme les zéolites ou le charbon actif, qui sont soit totalement inorganiques ou purement organiques, les MOFs sont une ingénieuse combinaison entre des ions métalliques et des ligands organiques. Ainsi les MOFs peuvent être classés comme un sous ensemble des polymères de coordination. Depuis leur découverte de 1995¹⁵⁸ à nos jours, les MOFs sont étudiés et utilisés dans de nombreux domaines tels que la séparation¹⁵⁹ et le stockage de gaz,^{160,161} la délivrance de médicaments,¹⁶² la catalyse,¹⁶³ ou encore pour l'étude de différentes propriétés physiques comme la luminescence¹⁶⁴ par exemple. Néanmoins l'utilisation de tels composés n'a jamais été étudiée pour la préparation de polyéthylène téréphtalate.

Ainsi toujours dans le but de valoriser le trichloro éthanolate de titane TiCl_3OEt , nous avons essayé de reproduire la synthèse du MOF MIL-125(Ti) avec ce précurseur de titane (**Figure 69**) suivant une procédure établie dans la littérature.¹⁶⁵ Nous avons choisi ce MOF car la synthèse nécessite l'acide téréphtalique comme ligand organique qui est aussi un des deux monomères du PET. Ainsi avec l'hypothèse que le catalyseur pourrait se dégrader au cours de la polymérisation, il relâcherait alors

essentiellement des ions titane(IV), utiles pour la catalyse, et de l'acide téréphtalique qui serait consommé lors de la polymérisation.

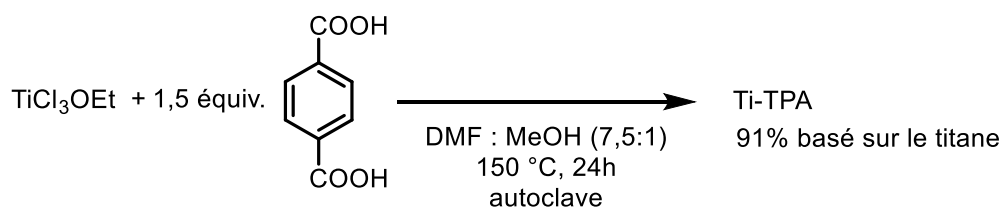


Figure 69 : Synthèse du composé **Ti-TPA** à partir de TiCl_3OEt et d'acide téréphtalique.

A une solution d'acide téréphtalique dans un mélange de DMF et de méthanol avec un ratio 7,5:1 est ajouté le TiCl_3OEt sous forme solide. Après une journée de chauffage dans un autoclave à 150 °C, le précipité blanc formé est filtré puis lavé successivement au DMF, à l'éthanol et à l'eau. La poudre blanche est ensuite séchée à l'air, puis sous vide à 120 °C plusieurs jours. Le composé Ti-IPA a été synthétisé avec une procédure similaire, l'acide téréphtalique étant simplement remplacé par l'acide isophtalique avec un rendement de 75%. Les solides obtenus sont totalement insolubles dans de nombreux solvants organiques et ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X sur poudre et par analyses élémentaires. Malgré des phases de séchage plus longues, les analyses élémentaires montrent toujours la présence d'azote et donc de DMF ou de produits de dégradation. Le spectre infrarouge indique bien la présence de l'acide téréphtalique au travers de la bande d'absorption correspondant au groupement carbonyle de l'acide téréphtalique.

Cependant les différents essais à partir de TiCl_3OEt n'ont jamais permis d'obtenir des composés ayant une structure cristalline. La diffraction des rayons X sur poudre (ou SAXS pour Small Angle X-ray Scattering) démontre le caractère amorphe de ces composés, aucune raie de diffraction n'a été observée, indiquant que ces composés n'ont pas la structure du MOF MIL-125(Ti) ou d'autres MOFs.

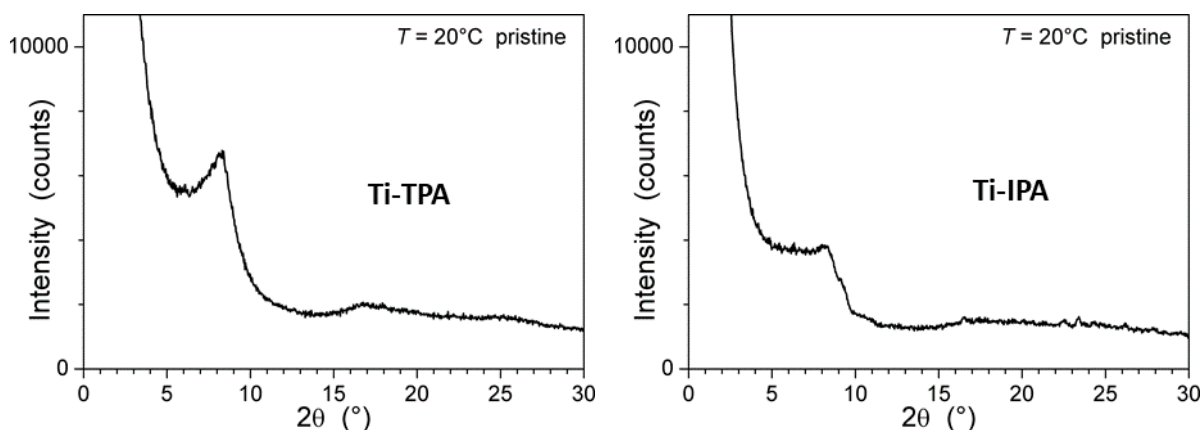


Figure 70 : Profils SAXS des composés Ti-TPA (à gauche) et Ti-IPA (à droite).

Dans les même conditions expérimentales, l'utilisation de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ comme précurseur métallique a permis aussi d'obtenir une poudre blanche insoluble mais relativement cristalline comme le montre son pattern SAXS (**Figure 71**). De plus les résultats des analyses élémentaires ainsi que le spectre infrarouge sont semblables à ceux du composé **Ti-TPA**.

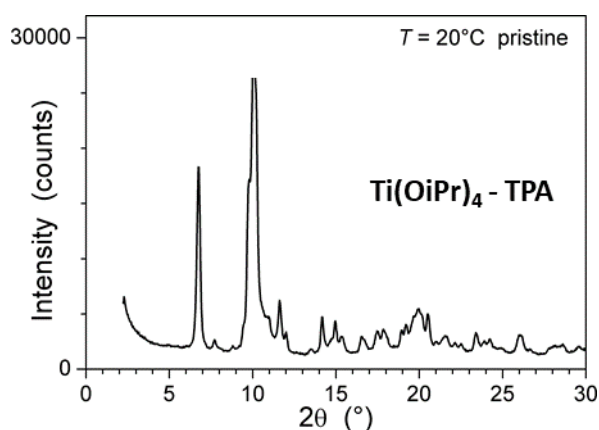


Figure 71 : Profil SAXS du composé obtenu avec $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

Les analyses thermogravimétriques (TGA) montrent que les deux composés se comportent de façon similaire en fonction de la température (**Figure 72**). Chaque composé se dégrade lentement jusqu'à 360 °C. Cette faible dégradation peut être due à l'élimination des solvants résiduels comme du méthanol ou du DMF. La deuxième perte de masse entre 360 °C et 420 °C est attribuée à la dégradation de l'acide téréphthalique résultant la formation de dioxyde de titane et correspondant à une perte d'environ 40 %. Cette perte de masse est comparable avec celle du MOF MIL-125(Ti).¹⁶⁵ Après calcination, la masse résiduelle de dioxyde de titane correspond à 40% de la masse totale des

composés, indiquant ainsi une teneur de 25% en titane. De plus, on notera aussi qu'à 280 °C, qui est la température de polycondensation du PET, que la perte de masse est d'environ 20% ce qui traduit une bonne stabilité thermique.

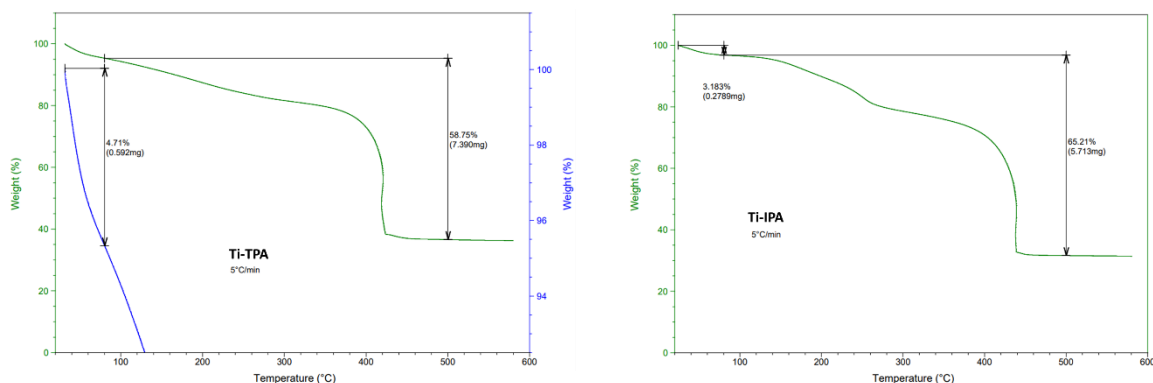


Figure 72 : Analyses TGA des composés Ti-TPA et Ti-IPA.

Finalement afin de trouver une alternative au DMF, toxique et peu approprié pour une application industrielle, d'autres solvants organiques ont été testés comme le toluène, l'acétonitrile ou le THF. Malheureusement les différents essais se sont tous soldés par des échecs. Les produits obtenus après évaporation des solvants sous vide, étaient tous sous la forme d'huiles brunâtres. Malgré les différents lavages, notamment à l'hexane et à l'éther, les huiles ne se sont jamais solidifiées et sont restées brunes. Cette couleur pourrait être due aux impuretés contenues dans le TiCl_3OEt , les mêmes qui étaient à l'origine de la couleur jaune de la solution lors de la synthèse des sels de citrate de titane (cf. Chapitre 2).

III. Etude des nouveaux catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA en polycondensation du PET

III.1 Etude dans les conditions expérimentales standards avec l'ajout du catalyseur avant la polycondensation (deuxième étape)

Les deux composées Ti-TPA et Ti-IPA, ont été étudiés comme catalyseur de polycondensation dans le cadre de la polymérisation de polyéthylène téréphtalate. Ces deux catalyseurs étant insolubles dans l'éthylène glycol même à haute température (au-delà de 150 °C), ont été ajoutés directement en

suspension dans l'éthylène glycol après la phase d'estérification. Afin de pouvoir comparer les résultats avec les précédents tests, notamment ceux issus des sels de citrate de titane, la charge catalytique a été maintenue à 7 ppm de titane. La méthode de polymérisation choisie a été également la même que précédemment avec un ratio molaire initial éthylène glycol : acide téréphtalique égal à 1,2 : 1.

III.1.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Les deux catalyseurs, Ti-TPA et Ti-IPA, montrent une activité relativement similaire à celle de Sb_2O_3 . Ces deux catalyseurs permettent d'achever l'étape de polycondensation en 94 minutes et 89 minutes, respectivement (**Figure 73**). Néanmoins, comparés aux autres catalyseurs à base de titane, les deux catalyseurs semblent moins actifs. Ceci pourrait être due à leur insolubilité totale dans l'éthylène glycol. Ainsi contrairement aux autres catalyseurs, la quantité de titane catalytiquement actif est certainement plus faible au début de la phase de polycondensation, ce qui pourrait expliquer les temps de polycondensation légèrement plus longs.

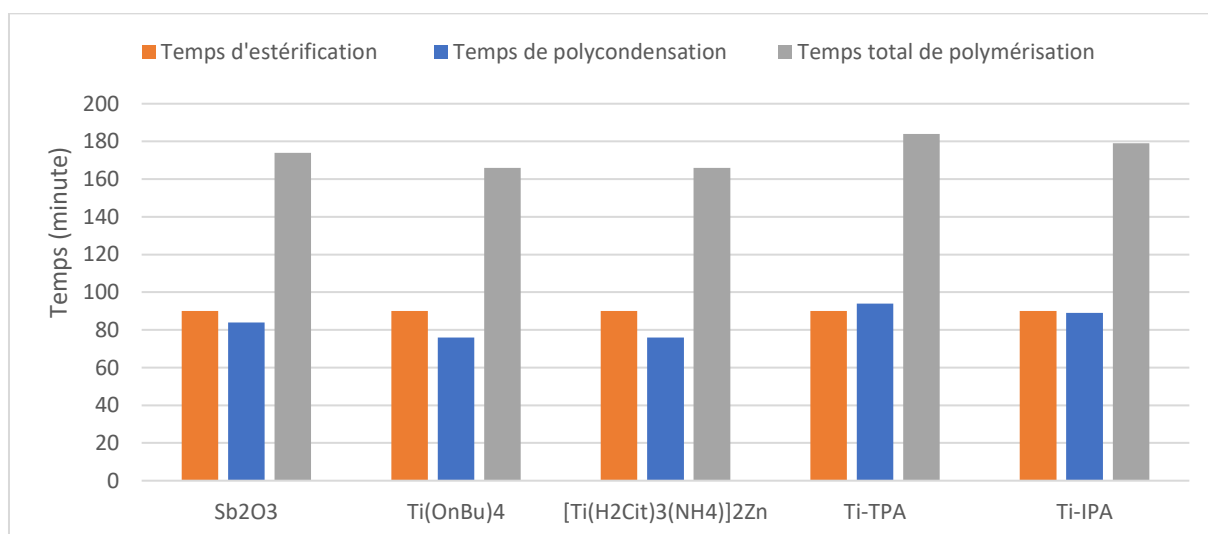


Figure 73 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et temps total (gris) en fonction des catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA, comparés aux autres catalyseurs. Charge catalytique : titane 7 ppm, antimoine 250 ppm (concentration massique en métal).

III.1.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères

III.1.2.1 Propriétés optiques :

Les analyses colorimétriques indiquent que les deux polyesters obtenus avec les catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA ont une coloration quasiment identique (**Figure 74**). La transparence des polymères est très bonne et reste similaire à celle obtenue par la catalyse avec l'un de nos deux meilleurs sels de citrate $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$. Par exemple avec le catalyseur Ti-TPA, l'indice de transparence L^* du polyester est égal à 73,70. La contribution de la couleur verte est faible avec des valeurs a^* proches de -2,00. Finalement on retrouve aussi un jaunissement assez important pour les deux polymères, indiquant encore une fois que le titane possède une activité fortement dégradante. Le jaunissement des deux polyesters reste néanmoins plus faible que pour un polyester préparé avec des catalyseurs commerciaux à base de titane tel que le $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$. Par exemple, l'utilisation du catalyseur Ti-IPA permet d'obtenir un indice b^* de +14,70. De plus le jaunissement induit par ces deux catalyseurs est semblable à celui induit par un de nos meilleurs sel de citrate de titane $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$ ($b^* = +14,99$) et est seulement supérieur de trois points, comparé à PET produit avec de l'antimoine ($b^* = +11,35$).

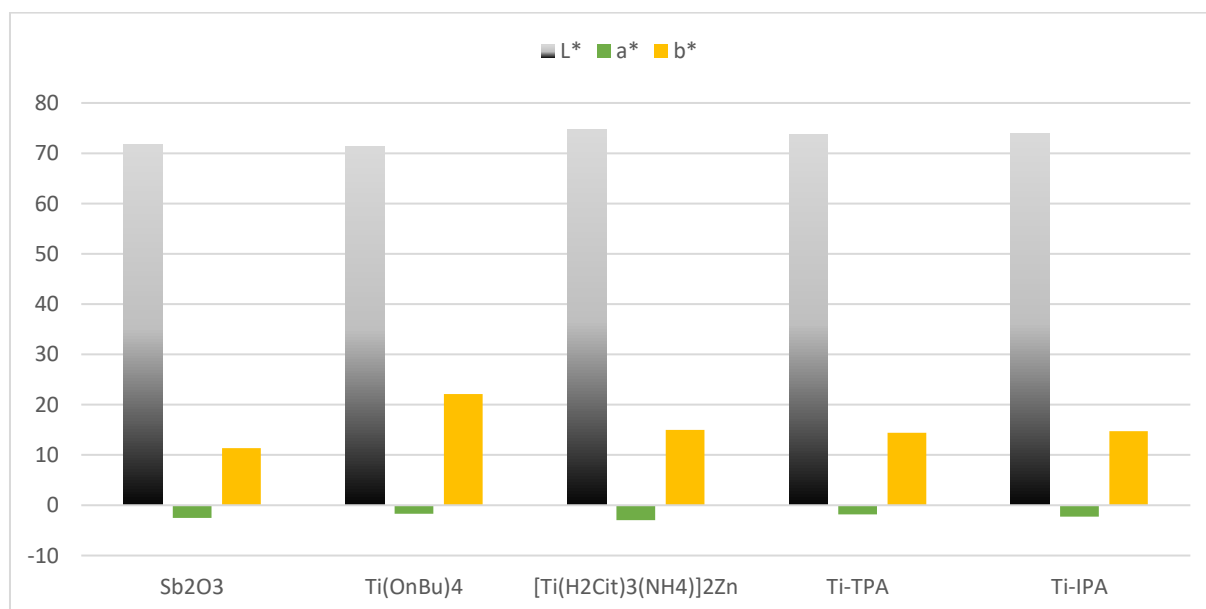


Figure 74 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA, comparé à deux catalyseurs de références Sb_2O_3 et $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ et à notre meilleur sel de citrate de titane $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$.

III.1.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Le taux de diéthylène glycol (DEG) incorporé dans les chaînes de polymères est tout à fait convenable avec des valeurs inférieures à 4 %mol (**Figure 75**) et reste similaire aux précédentes polymérisations (cf. Chapitre 2). On remarquera que la quantité de fonctions acides de fin de chaîne est relativement basse lors de l'utilisation du catalyseur Ti-TPA avec une valeur de 15 meq.kg⁻¹. Le PET produit avec Ti-IPA possède une quantité de fonction acide (23 meq.kg⁻¹) similaire à un PET produit avec de l'antimoine (22 meq.kg⁻¹). Les masses molaires moyennes en nombre sont convenables quoique légèrement inférieures à celles obtenues avec des catalyseurs commerciaux. Dans le cas de l'utilisation de Ti-IPA, la masse molaire en nombre est seulement de 33 kg.mol⁻¹ indiquant peut-être des cassures de liaisons ester lors du processus de polymérisation. Ceci pourrait aussi expliquer la plus grande quantité de fonctions acide de fin de chaîne dans ce cas.

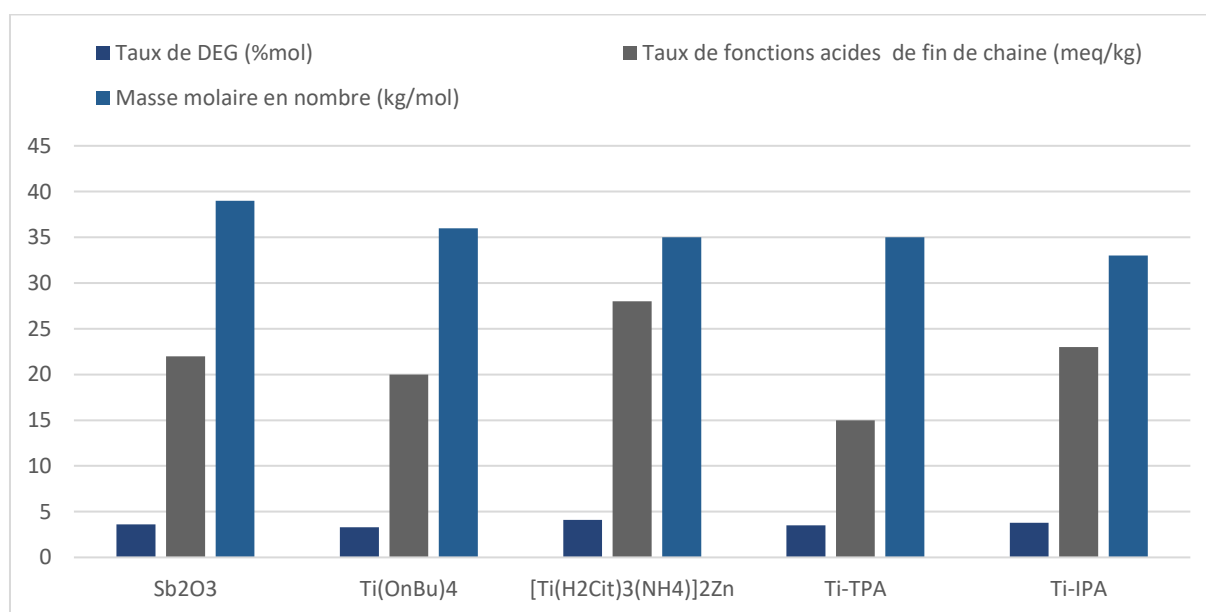


Figure 75 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/kg) et masse molaire Mn (kg/mol).

III.1.3 Comportement thermique des polymères

Les deux polyesters **PET 19** et **PET 20** possèdent des caractéristiques thermiques proches d'un PET produit à partir Sb_2O_3 (**Tableau 9**). Les températures de transition vitreuse (T_g) sont semblables avec des valeurs de 75 °C (par exemple $T_g = 76$ °C pour un PET produit avec Sb_2O_3). De même, les températures de fusion T_{f2} sont aussi dans la même gamme, comprises entre 239 °C et 243 °C. Les températures de cristallisation froide T_{c2} des PETs **19** et **20** sont comparables aux PETs de références **1** et **2**, avec des valeurs de 148 °C et 156 °C. Les taux de cristallisation sont bons avec des valeurs de 26% et 36%, similaires à un PET produit avec de l'antimoine. Du fait de la très faible solubilité des catalyseurs, nous pouvons supposer que les taux de cristallinité relativement élevés sont dus à la présence de particules résiduelles de catalyseur qui ne se seraient pas dégradées lors de la polymérisation et qui pourraient ainsi jouer le rôle d'agents nucléants.

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET réf 1	Sb_2O_3	76	126	243	5,1	159	151	242	27
PET réf 2	$\text{Ti}(\text{OnBu})_4$	76	143	243	1,7	145	149	242	6
PET 9	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{NH}_4)]_2\text{Zn}$	75	146	242	2,5	139	148	239	10
PET 19	Ti-TPA	75	139	246	4,2	148	141	243	26
PET 20	Ti-IPA	75	144	243	2,5	156	ND	243	36

Tableau 9 : Comportement thermique des PET et température de transition : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c2} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température, ND = Non déterminé.

III.1.4 Conclusion

Malgré leur caractère insoluble au début de la réaction, les catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA ont montré une activité catalytique convenable avec des temps de polycondensation similaires à l'antimoine(III). Nos deux catalyseurs permettent d'obtenir des polyesters avec une bonne transparence et induisent un faible jaunissement, comparable à celui obtenu avec un de nos meilleurs

sels de citrate de titane. De plus, les PETs obtenus avec ces catalyseurs possèdent des caractéristiques thermiques et des compositions chimiques proches de celles d'un PET produit avec Sb_2O_3 .

III.2 Ajout du catalyseur lors de l'étape d'empâtage (première étape)

Les analyses thermogravimétriques (TGA) de ces deux catalyseurs ont indiqué qu'ils se dégradent progressivement à haute température. Ainsi, la quantité de titane pourrait varier dans le temps en fonction de la dégradation du catalyseur lors de la polymérisation. Contrairement aux autres catalyseurs commerciaux et aux sels de citrate de titane précédents dont la concentration en titane est maximale a priori dès le début de la réaction, la teneur en titane actif pourrait dans ce cas progressivement augmenter au cours de la polymérisation, suite à la « dégradation » du réseau moléculaire titane-acide téréphtalique. Pour ces raisons, nous avons décidé d'ajouter les catalyseurs directement lors de la phase d'empâtage.

III.2.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Les deux catalyseurs ont été ajoutés lors de la phase d'empâtage sous forme solide. Dans les deux cas, une faible diminution du temps d'estérification est observée (**Figure 76**). L'étape d'estérification est achevée sans catalyseur au bout de 90 minutes tandis qu'en présence du catalyseur, elle est terminée en 85 minutes, indiquant une possible assistance du titane lors de l'estérification. Pour comparaison, nous avons observé la même réduction de temps lorsque que nous avons ajouté les sels de citrate de titane, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Ca}$ et $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Zn}$ en première étape. Les temps de polycondensation restent cependant similaires avec un gain de temps de seulement 4 minutes pour le Ti-TPA (90 min) et de 9 minutes pour le Ti-IPA (80 min).

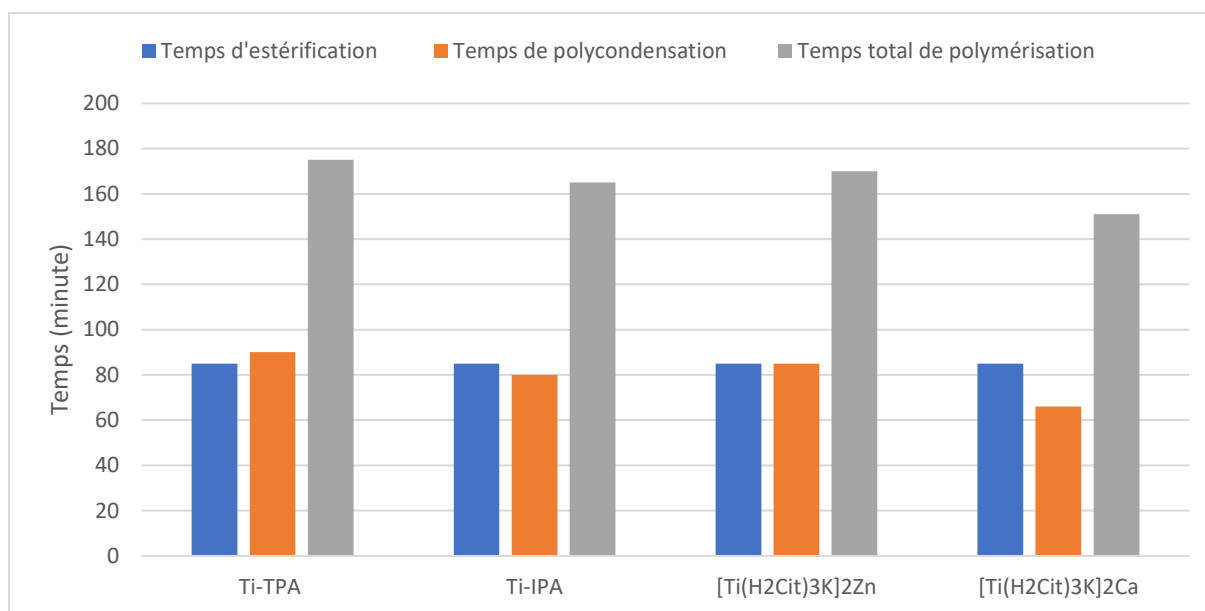


Figure 76 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction du moment d'ajout du catalyseur, comparés deux sels de citrates de titane.

III.2.2 Caractérisations spectrométriques et chimiques des polymères

III.2.2.1 Propriétés optiques :

Etonnamment, l'ajout des catalyseurs en première étape n'a pas induit une dégradation supplémentaire malgré que le polymère soit resté plus longtemps au contact du titane. On remarque même une légère amélioration de la transparence et du jaunissement (**Figure 77**). En effet les indices de transparence L^* sont égaux à 76,97 et 75,01 quand les catalyseurs, respectivement Ti-TPA et Ti-IPA, sont ajoutés lors de la première étape contre des valeurs de 73,71 et 73,83 quand les catalyseurs sont additionnés juste avant la polycondensation. De même le jaunissement est légèrement plus faible avec des valeurs b^* de +13,12 pour le Ti-TPA et de +12,49 pour le Ti-IPA, soit environ un point et demi supérieur à celui d'un polyester produit avec de l'antimoine ($b^* = +11,35$).

Pour comparaison, les sels de citrate de titane, induisent une baisse de la transparence ainsi qu'une importante augmentation du jaunissement quand ceux-ci sont ajoutés en première étape (par exemple $b^* = +23,26$ quand le sel $[Ti(H_2Cit)_3K]_2Ca$ est ajouté lors de la phase d'empilage).

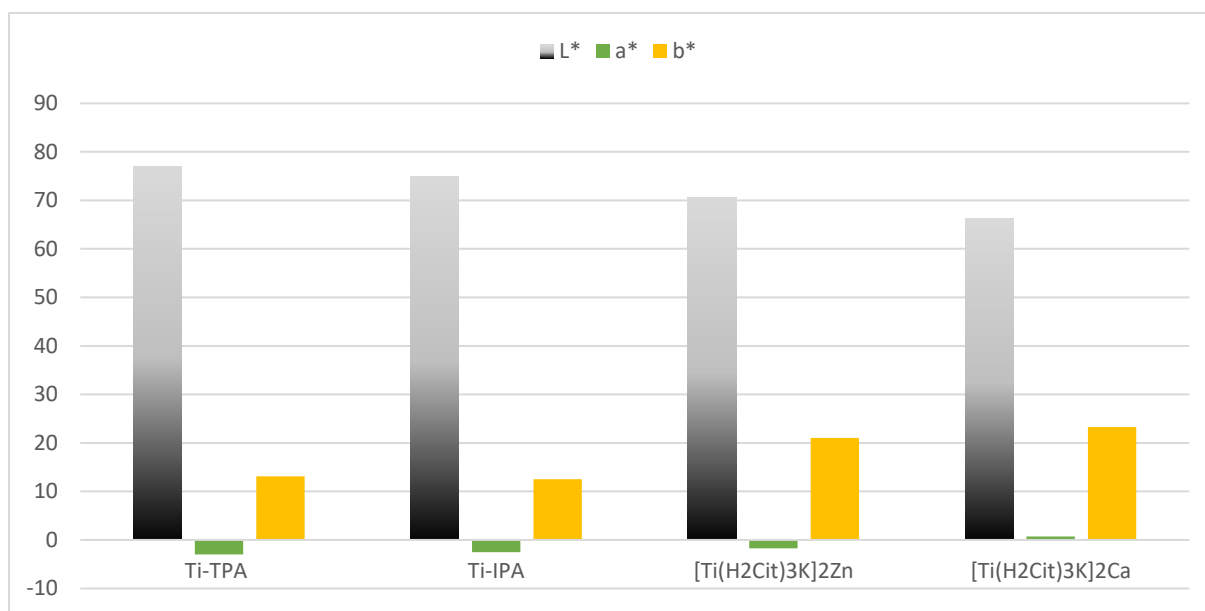


Figure 77 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus lorsque les catalyseurs sont ajoutés en première étape

III.1.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Les taux de DEG sont légèrement plus faibles lorsque les catalyseurs sont ajoutés au début du processus de polymérisation (**Figure 78**), que ce soit pour le Ti-TPA (2,4 %mol de DEG), le Ti-IPA (2,4 %mol de DEG) ou encore pour les sels de citrate de titane (1,6 %mol de DEG). Les quantités de fonctions acides de fin de chaîne restent convenables avec des valeurs proches de 20 meq.kg⁻¹, comparées aux sels de citrate et au dérivé calcium pour lequel la quantité est maximale avec 39 meq.kg⁻¹. Les masses molaires moyennes en nombre M_n restent dans la même gamme entre 33 et 35 kg.mol⁻¹. L'ajout du catalyseur en première étape ne semble pas induire une augmentation de la masse molaire des polymères mais au contraire semble globalement diminuer cette dernière et notamment dans le cas des citrates de titane.

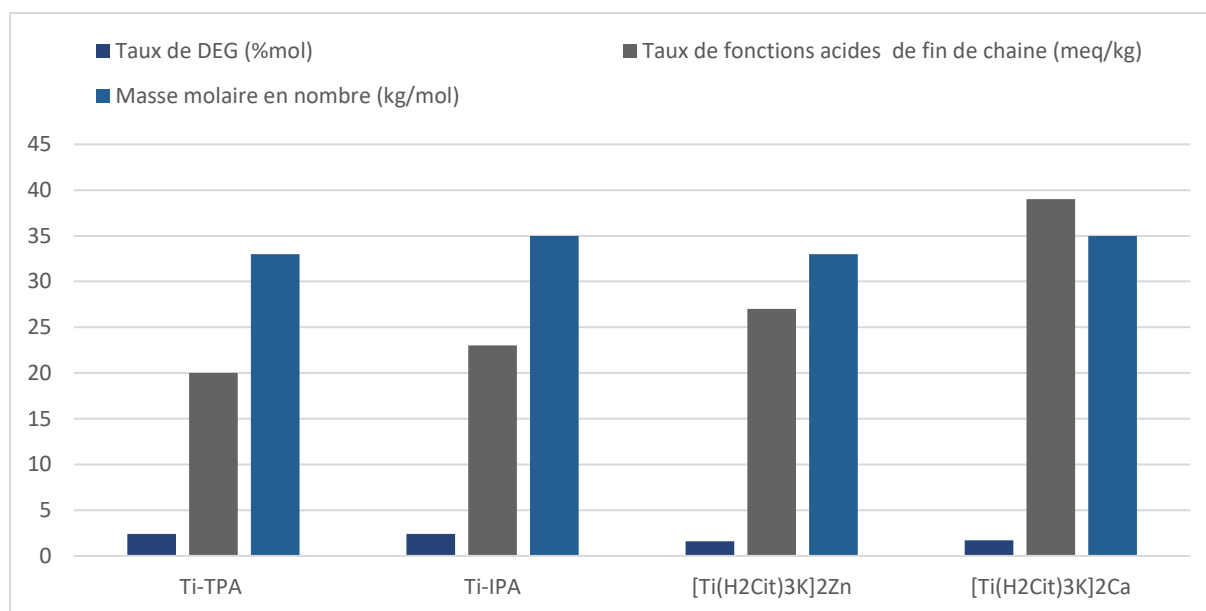


Figure 78 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs ajoutés en première étape : taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/kg) et masse molaire M_n (kg/mol).

III.2.3 Comportement thermique des polymères

On remarque que l'ajout des catalyseurs en première étape induit une légère augmentation de la température de transition vitreuse T_g des PETs (**Tableau 10**). Par exemple la température de transition vitreuse du **PET 21** est plus haute de cinq degrés ($T_g = 79\text{ °C}$) comparée à celle quand le catalyseur est ajouté en deuxième étape. Une augmentation similaire de la T_g a aussi été observée pour les **PETs 23** et **24** lorsque que les sels de citrate de titane ont été ajoutés en première étape ($T_g = 82\text{ °C}$ et 81 °C respectivement pour les **PETs 23** et **24**). On observe la même tendance pour les températures de fusion T_{f2} avec une augmentation de quelques degrés. Les températures de cristallisation froide T_{c2} des différents **PETs 21** et **22** sont comparables avec des valeurs de 158 °C et 151 °C .

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET 21	Ti-TPA	79	148	250	5,1	158	ND	248	36
PET 22	Ti-IPA	78	148	250	4,5	151	146	247	32
PET 23	$[Ti(H_2Cit)_3K]_2Zn$	82	148	253	5,1	164	ND	251	34
PET 24	$[Ti(H_2Cit)_3K]_2Ca$	81	158	254	2,5	171	ND	252	32

Tableau 10 : Comportement thermique des PETs et températures de transition en fonction des catalyseurs : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c2} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température. ND = Non déterminé.

III.2.4 Conclusion

L'insertion du catalyseur lors de l'étape d'empilage permet de réduire le temps de la phase d'estérification de quelques minutes. Étonnamment les catalyseurs restent ensuite actifs lors de la polycondensation, ainsi une addition supplémentaire après la phase d'estérification n'est pas nécessaire pour pouvoir continuer la polymérisation. De plus, malgré que les polymères soient en contact plus longtemps avec le titane, le jaunissement et la transparence s'en trouvent améliorés contrairement dans le cas de l'utilisation de sels de citrate de titane.

L'ajout des catalyseurs en première étape permet aussi de réduire le taux de DEG incorporé dans les chaînes polymères. Outre cette modification, les PETs produits avec un catalyseur inséré en première étape ont des caractéristiques chimiques et thermiques proches de ceux produits avec un catalyseur ajouté avant la phase de polycondensation et globalement proches d'un PET industriel.

III.3 Polymérisation en présence d'additifs : amélioration de la cinétique de réaction et de la couleur du PET

III.3.1 Étude du temps de polymérisation en fonction du catalyseur

Finalement pour approfondir cette étude, nous avons choisi d'étudier la combinaison entre nos catalyseurs et un additif phosphoré produit par Clariant, le LXR-518. Afin de suivre une procédure de polymérisation standard, l'additif est ajouté en première étape tandis que les catalyseurs sont insérés avant la seconde étape.

L'ajout de l'additif phosphoré a pour effet de ralentir les réactions de polycondensation. Cet effet a déjà été observé lors des polymérisations avec les sels de citrate de titane (cf. Chapitre II). Ainsi avec seulement 5 ppm de phosphore (qui correspondent à 100 ppm d'additif), les temps de polycondensation sont respectivement augmentés de 26 et 27 minutes atteignant ainsi 116 et 117 minutes (**Figure 79**). Ces temps sont un peu plus élevés que dans le cas du Tyzor AC 422 en présence de LXR-518 (110 minutes). Cependant la polycondensation est bien plus rapide que lorsque le Tyzor® PC64 est combiné à cet additif (140 minutes). De plus on remarque que les deux catalyseurs, Ti-TPA et Ti-IPA, ont le même comportement en présence de LXR-518 et réagissent de la même manière.

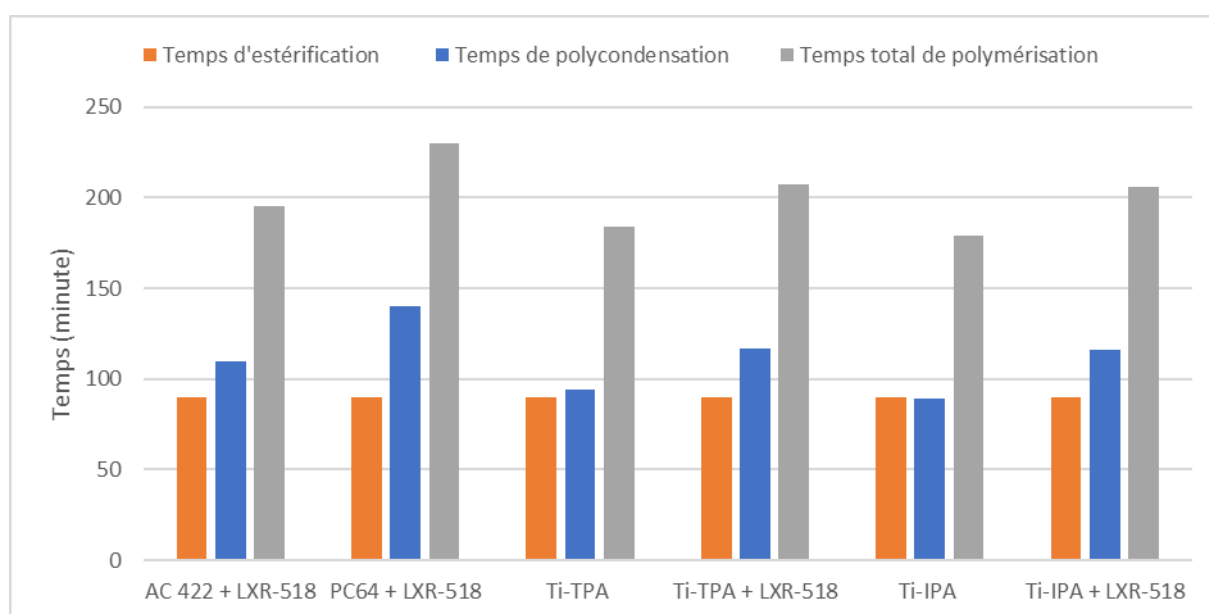


Figure 79 : Temps (en minute) d'estérification (orange), de polycondensation (bleu) et de polymérisation total (gris) en fonction des catalyseurs et des additifs ajoutés (unité = minute). Charge catalytique : titane 7 ppm (concentration massique en métal). Charge en additif : LXR-518 (5 ppm en phosphore)

III.3.2 Caractérisation spectrométrique et chimique des polymères

III.3.2.1 Propriétés optiques :

Si l'ajout de LXR-518 réduit les vitesses de réaction de polycondensation, en contrepartie cet additif permet d'apporter une amélioration significative des propriétés optiques des polyesters obtenus. Premièrement, les polyesters ont une meilleure transparence avec des indices L^* égaux à 75,51 et 76,46 (**Figure 80**) quand les catalyseurs, respectivement Ti-TPA et Ti-IPA, sont combinés avec le LXR-518. Deuxièmement, le jaunissement bien plus faible dans les deux cas avec des valeurs b^* égales à +9,95 et +10,30, soit une diminution de quatre points par rapport un polyester préparé avec ces catalyseurs mais sans l'ajout de LXR-518. De plus, le jaunissement est à présent comparable à celui du polymère produit avec le Tyzor® PC64, actuellement le meilleur catalyseur commercial à base de titane que nous avons testé, ainsi que celui d'un PET produit avec Sb_2O_3 . Et finalement la contribution de la couleur verte reste aussi négligeable avec des valeurs a^* proches de -2,00, que ce soit sans ou en présence de LXR-518.

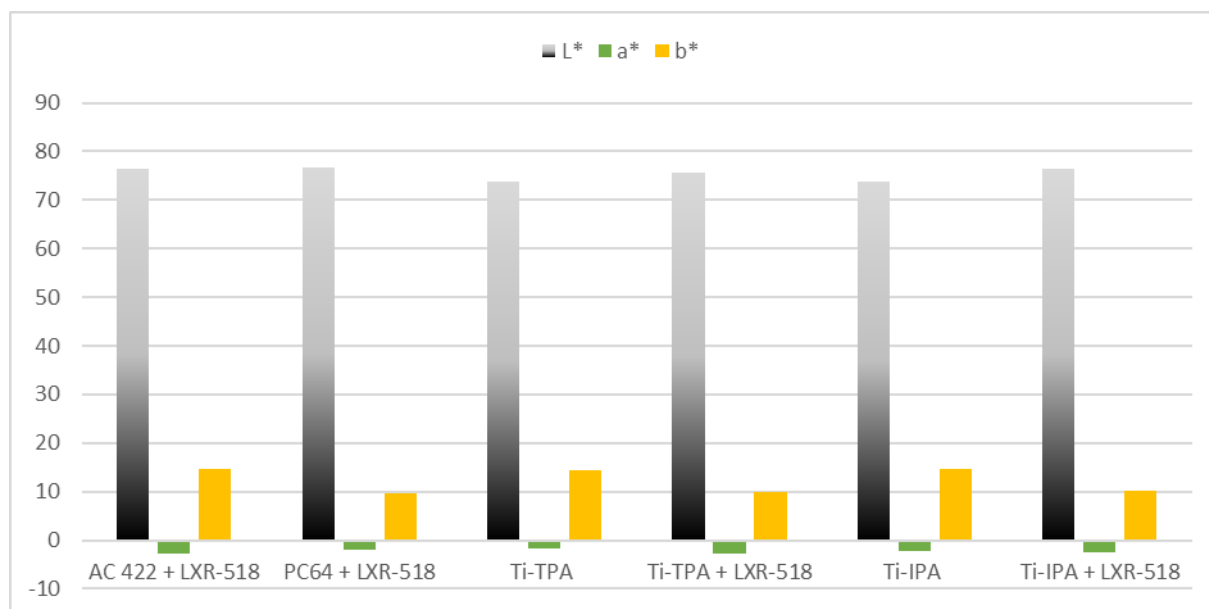


Figure 80 : Étude colorimétrique des polymères PET obtenus avec les catalyseurs Ti-TPA et Ti-IPA en présence d'un additif phosphoré (LXR-518).

III.3.2.2 Détermination du taux de DEG (diéthylène glycol), du taux de fonctions acides et de la masse molaire :

Le LXR-518 combiné avec nos catalyseurs ne permet pas seulement améliorer la couleur des polyesters, mais permet aussi d'augmenter la masse molaire moyenne des chaînes. Par exemple, dans le cas du Ti-TPA, la masse molaire est de 35 kg.mol^{-1} (**Figure 81**) lorsque la polymérisation est conduite sans additif. Cependant en présence de LXR-518, la masse molaire moyenne est élevée à 38 kg.mol^{-1} . Avec ou sans additif, les taux de DEG restent très similaires, compris entre 3,3 et 3,8 %mol. La quantité de fonctions acides de fin de chaîne est aussi très semblable dans un polymère préparé en présence de LXR-518 (17 meq.kg⁻¹ et 24 meq.kg⁻¹ respectivement avec Ti-TPA et Ti-IPA) ou sans additif (15 meq.kg⁻¹ et 23 meq.kg⁻¹, respectivement avec Ti-TPA et Ti-IPA).

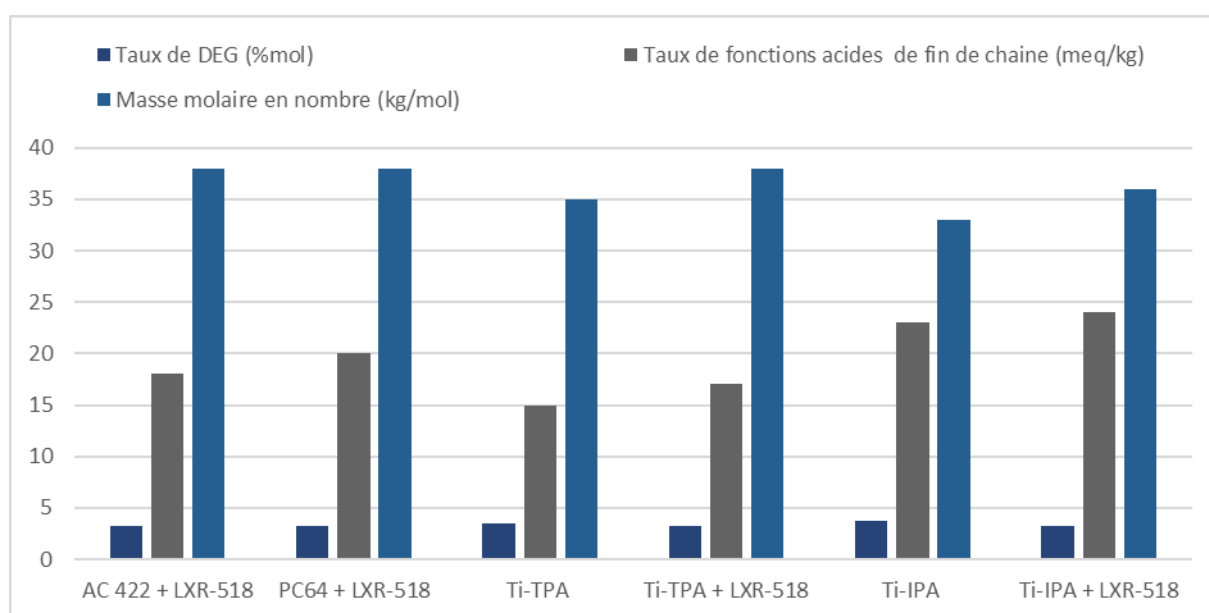


Figure 81 : Caractérisation chimique des polymères PET obtenus avec les différents catalyseurs en présence ou non de LXR-518: taux de DEG (%mol), taux de fonctions acides de fin de chaîne (milliéquivalent/kg) et masse molaire M_n (kg/mol).

III.3.3 Comportement thermique des polymères

La combinaison de ces catalyseurs avec le LXR-518 n'impacte que très peu les comportements thermiques des polymères (**Tableau 11**). En effet, en présence de LXR-518, les températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f sont seulement élevées d'un à deux degrés Celsius

supplémentaires. Par exemple dans le cas du Ti-TPA, en présence de LXR-518, la T_g est de 77 °C (75 °C sans additif) et la T_{f2} a été déterminée à 245 °C (243 °C sans LXR-518). Contrairement au Ti-IPA, le LXR-518 semble favoriser, dans ce cas, la cristallisation du PET comme le montre la température de cristallisation froide plus élevée (163 °C) ainsi qu'un taux de cristallinité plus important (35%).

	Catalyseur	T_g (°C)	T_{hc1} (°C)	T_{f1} (°C)	χ_{c1} (%)	T_{c2} (°C)	T_{hc3} (°C)	T_{f2} (°C)	χ_{c2} (%)
PET 21	AC 422 + LXR-518	76	153	247	2,5	155	144	245	33
PET 19	PC64 + LXR-518	76	154	246	1,7	155	144	244	31
PET 22	Ti-TPA	75	139	246	4,2	148	141	243	26
PET 20	Ti-TPA + LXR-518	77	156	246	1	163	ND	245	35
PET 23	Ti-IPA	75	144	243	2,5	156	ND	243	36
PET 24	Ti-IPA + LXR-518	76	153	246	3,4	155	142	245	32

Tableau 11 : Comportement thermique des PETs et températures de transition en fonction des catalyseurs et de la présence ou non de LXR-518 : avec T_g , la température de transition vitreuse ; T_{hc1} , la température de cristallisation froide ; T_{f1} , la température de fusion ; χ_{c1} , le degré de cristallisation après sortie du réacteur ; T_{c2} , la température de cristallisation chaude ; T_{hc3} la deuxième température de cristallisation froide ; T_{f2} , la température de fusion et χ_{c3} , le degré de cristallisation lors de la seconde montée en température ; ND = Non déterminé.

III.3.4 Conclusion

Sans surprise, l'ajout d'un additif phosphoré, LXR-518, a pour conséquence d'augmenter les temps de polycondensation d'une trentaine de minutes environ, que ce soit en combinaison avec nos catalyseurs, Ti-TPA et Ti-IPA, ou avec les catalyseurs commerciaux de référence (Tyzor® AC 422 et PC64). Bien que l'étape de polycondensation soit plus longue et donc que le polymère soit plus longtemps en contact du titane, le jaunissement est bien plus faible et la transparence est légèrement meilleure que lorsque la polymérisation est effectuée sans LXR-518. Les caractéristiques chimiques (taux de DEG, quantité de fonctions acides de fin de chaîne, la masse molaire des chaînes) des polymères, préparés en présence ou non de LXR-518, restent aussi très similaires. Et finalement le LXR-518 a peu d'influence sur le comportement thermique des polyesters, les températures de transition vitreuse et de fusion sont proches avec des écarts d'un à deux degrés Celsius seulement. Nous pouvons

néanmoins noter que le LXR-518 pourrait induire une cristallisation plus rapide lors de l'utilisation du catalyseur Ti-TPA.

IV. Conclusion et perspectives

Deux catalyseurs ont été synthétisés par coordination du TiCl_3OEt avec deux diacides carboxyliques aromatiques, l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique, ceci dans le but d'obtenir des structures de type MOF. Ainsi ces structures supramoléculaires pourraient protéger le centre métallique lors de la polymérisation et par la même occasion diminuer l'activité dégradante du titane. Malheureusement le TiCl_3OEt s'est trouvé être un mauvais précurseur pour la synthèse de MOFs comparé au traditionnel $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$. Tous les essais ont amené à la génération d'espèces totalement amorphes. Les analyses thermogravimétriques ont montré que la teneur en titane était proche de 25% en masse après calcination.

De plus ces catalyseurs étant totalement insolubles dans les solvants organiques usuels, ils ont donc été ajoutés en suspension dans l'éthylène glycol. Malgré leur caractère insoluble, ils ont démontré une très bonne activité catalytique. Seulement 7 ppm de titane ont permis dans chaque cas de polymériser dans des temps comparables à 250 ppm d'antimoine.

Leur bonne stabilité thermique a permis d'ajouter ces catalyseurs directement au début de la polymérisation, lors de la phase d'estérification qui est peu commun pour des catalyseurs à base de titane. Les polymérisations ont fonctionné sans ajout supplémentaire de catalyseur, indiquant une bonne stabilité de ces composés à l'hydrolyse. Outre une faible diminution des temps d'estérification et de polycondensation, le taux de diéthylène glycol incorporé dans le polymère, réaction secondaire de la polymérisation, a été diminué. Le jaunissement s'en trouve aussi modifié, et contre toute attente, la coloration jaune est moins importante dès que le catalyseur est ajouté en début de polymérisation, indiquant peut-être une désactivation du catalyseur dans le temps.

Les catalyseurs ont été étudiés en combinaison avec un additif phosphoré, le LXR-518. L'ajout de cet additif a eu pour conséquence une légère augmentation du temps de polycondensation. Cependant, il a permis d'améliorer les propriétés optiques des polyesters permettant d'obtenir des PETs avec un faible jaunissement et une excellente transparence comparable à un polyester préparé avec de l'antimoine.

Ces catalyseurs sont très actifs, peu onéreux et peuvent être de sérieux candidats au remplacement de l'antimoine. Néanmoins il reste encore certaines problématiques à résoudre, notamment de trouver un moyen de se soustraire à l'utilisation du DMF pour la synthèse et pouvoir identifier la structure des catalyseurs.

Chapitre 4

Déshydrogénation oxydante d'amine primaire en nitrile catalysée par des complexes de ruthénium(II) sans oxydant et sans accepteur d'hydrogène

I. Introduction

Un composé nitrile ou cyano est une molécule contenant au moins une fonction chimique $\text{-C}\equiv\text{N}$. Le cyanure d'hydrogène (HCN), a été le premier nitrile à être synthétisé par le chimiste allemand-suédois Scheele en 1782.¹⁶⁶ En 1844, Fehling synthétisa à grande échelle le benzonitrile par déshydratation du benzoate d'ammonium.¹⁶⁷ Au cours du XX^{ème} siècle, les nitriles se sont révélés être d'importants intermédiaires en chimie organique. En effet, ils peuvent être directement transformés en autres fonctions chimiques,¹⁶⁸ telles que des aldéhydes,^{169,170} des acides carboxyliques,¹⁷¹⁻¹⁷³ des esters¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ ou encore des fonctions azotées comme des amines,^{177,178} des amides,^{176,179} des imines¹⁸⁰⁻¹⁸² ou des oximes.¹⁸³

De plus, les nitriles font partie des groupes fonctionnels chimiques présents dans de nombreuses molécules naturelles, de médicaments ou encore dans des précurseurs de synthèse en chimie organique (**Figure 82**).

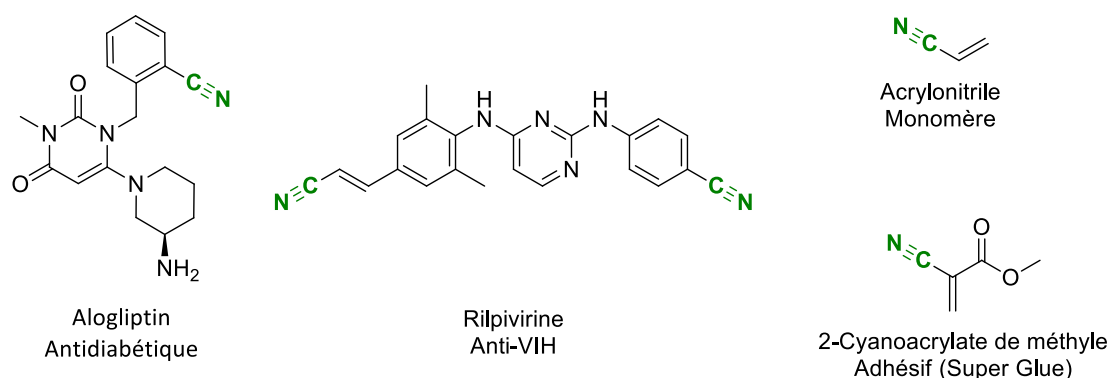


Figure 82: Exemple de médicaments et de molécules du quotidien contenant une ou plusieurs fonctions nitriles.

Ainsi du fait de leur réactivité chimique très versatile qui en fait des composés chimiques très polyvalents, plusieurs méthodes de préparation ont été développées pour accéder à cette famille de composés.

Au laboratoire, la préparation des nitriles s'effectue par diverses méthodes, telles que les réactions de type Sandmeyer^{184,185} (**Figure 83**) ou de cyanation,¹⁸⁶ nécessitant l'utilisation de dérivés de cyanure très toxiques comme HCN, KCN ou encore CuCN. Les nitriles peuvent aussi être préparés par l'oxydation d'amines avec de puissants agents oxydants tels que les périodanes, composés chimiques constitués d'au moins d'un atome d'iode hypervalent,^{187,188} ainsi que par la déshydratation d'oximes^{189,190} et d'amides primaires.¹⁹¹ Cependant ces méthodes de synthèse génèrent d'importantes quantités de déchets toxiques (résidus de cyanure, d'iode, de métaux, ...), et nécessitent souvent des

conditions de réactions dures, entraînant une sélectivité limitée et une incompatibilité avec diverses fonctions chimiques.

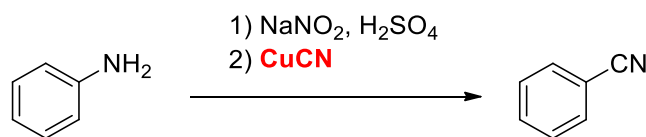


Figure 83 : Réaction de Sandmeyer appliquée à la synthèse du benzonitrile.

La production industrielle de dérivés nitrile se déroule via la réaction d'ammoxydation à très haute température (entre 300 et 600 °C).^{192,193} Par exemple, le procédé Sohio (**Figure 84**) permet aujourd'hui la production mondiale d'acrylonitrile via la réaction d'ammoxydation du propène.¹⁹⁴ Ce processus est actuellement catalysé par des oxydes mixtes de différents métaux et notamment de molybdène, de vanadium, de tellure et de niobium, mis au point par Mitsubishi dans les 1980.^{195,196} Les rendements en acrylonitrile sont de l'ordre de 50%.

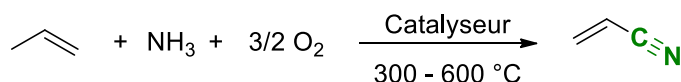


Figure 84: Réaction d'ammoxydation appliquée à la production d'acrylonitrile (Procédé Sohio).

Plus récemment, l'ammoxydation directe de l'alcool allylique par un oxyde mixte de fer et d'antimoine (FeSbO_4) permet d'obtenir jusqu'à 84% d'acrylonitrile.¹⁹⁷ Bien que cette méthode soit efficace, elle reste encore inadaptée à la synthèse de molécules complexes. En effet, les conditions extrêmes nécessaires sont incompatibles avec une majorité de fonctions chimiques.

La déshydrogénation catalytique (CDH) est l'une des réactions les plus importantes dans la fabrication de produits chimiques de base. Par exemple, chaque année, environ 17 millions de tonnes de styrène sont produits par CDH de l'éthylbenzène avec des catalyseurs à base d'oxydes métalliques. Ces dernières années, des réactions CDH d'alcane, d'alcools, et d'amines ont été réalisées avec des métaux de transition, bien que des accepteurs d'hydrogène sacrificiels et des additifs soient fréquemment utilisés.^{198,199}

Dans ce contexte, la double déshydrogénation des amines primaires semble être une alternative intéressante pour la préparation des nitriles (**Figure 85**). Idéalement, l'unique sous-produit de cette réaction est le dihydrogène, non toxique et facilement valorisable. De plus, cette réaction possède une très bonne économie d'atome. Ainsi le développement de système catalytiques

permettant de convertir directement des amines primaires en leur nitriles correspondants est devenu très attractif, permettant à la fois de limiter l'utilisation de réactifs toxiques, de diminuer la quantité de déchets et d'améliorer la sélectivité et les rendements.

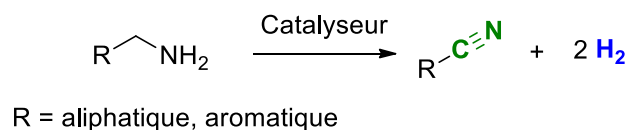


Figure 85 : Formation de nitriles par une double déshydrogénation oxydante d'amines primaires.

II. Conversion d'amine primaire en nitrile par des réactions de déshydrogénation

II.1 Réaction de déshydrogénation oxydative (ODH) en présence de dioxygène

La déshydrogénation oxydative d'amine primaire en nitrile est une tâche compliquée, car elle nécessite l'élimination de quatre électrons et de quatre protons et implique généralement plusieurs voies réactionnelles concurrentes telles que la déshydrogénation, le couplage et la transamination. Ainsi la déshydrogénation des amines peut conduire à différents produits comme des oximes, des imines, des amides, des nitriles, des oxydes amines ou encore des composés azoïques.^{200,201}

Il aura fallu attendre le début des 1970 et les observations de McWhinnie *et al.* pour avoir les premiers résultats d'une oxydation complète d'une amine primaire en nitrile catalysée par un métal de transition, en présence d'O₂ comme oxydant et dans des conditions douces.²⁰² Dans ce cas, le ruthénium permet de catalyser l'oxydation totale de la méthylamine en cyanure quand celle-ci est coordonnée au centre métallique, toujours en présence de dioxygène. Plus tard Taube et ses collaborateurs ont observé cette réactivité avec d'autres substrats amines tels que la benzylamine et la cyclohexylamine.²⁰³ Ainsi le développement de méthodes de conversion directe en nitriles par la déshydrogénation oxydative ou ODH (pour Oxidative DeHydrogenation) à partir d'amines primaires devint alors attractif.^{204,205}

Bien que le ruthénium permette de convertir des amines primaires en nitriles, il existe d'autres métaux capables de catalyser l'ODH des amines en nitrile en présence d'oxygène. Par exemple, le sulfate de nickel, en présence d'air et de persulfate de potassium K₂S₂O₈, permet de sélectivement

oxyder les amines aliphatiques et benzyliques en nitriles avec des temps relativement courts (entre 6 h et 24 h en fonction du substrat) avec de très bons rendements.²⁰⁶

Nous pouvons aussi citer l'utilisation de systèmes catalytiques à base de cuivre(I) et de TEMPO qui, sans ajout ligand supplémentaire, permettent de convertir des amines en imines en présence de dioxygène.²⁰⁷ Étonnamment, l'ajout de ligands azotés comme la N,N'-diméthyléthylènediamine permet d'inverser la sélectivité en profit de la formation de nitrile.²⁰⁸ Certains complexes de fer (**Figure 86**),²⁰⁹ des oxydes de manganèse (MnO_x)²¹⁰ ou de cobalt (Co₃O₄),²¹¹ ou encore des nanoparticules d'argent²¹² peuvent aussi catalyser la double déshydrogénation d'amines en nitriles.

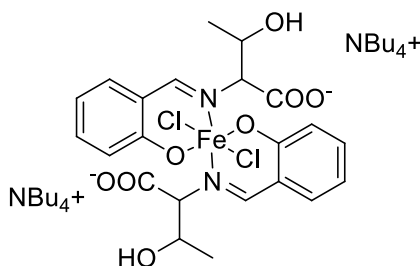


Figure 86 : Complexe de fer permettant de catalyser la conversion d'amines en nitrile.²⁰⁹

II.1.1 La catalyse homogène au ruthénium avec O₂

En 1978, Tang *et al.* rapportèrent les premiers exemples catalytiques de déshydrogénation oxydative directe d'amines en nitriles. Sous des conditions expérimentales encore relativement dures (haute température, forte pression de dioxygène), le complexe du ruthénium(III) RuCl₃.xH₂O est capable de convertir les amines primaires benzyliques ou aliphatiques en nitriles (**Figure 87**).²¹³ Cependant la sélectivité et les rendements sont encore faibles notamment lors de la conversion d'amines aliphatiques. Néanmoins cette découverte fut le point de départ au développement de plusieurs systèmes catalytiques à base de ruthénium toujours plus efficaces et sélectifs.

Williams *et al.* montrèrent que l'ajout d'un oxydant secondaire, le persulfate de potassium K₂S₂O₈, était bénéfique avec le complexe RuCl₃ et permettait de faciliter la déshydrogénation des amines en nitriles (**Figure 87**).²¹⁴ En effet, l'espèce catalytiquement active est dans ce cas un complexe de ruthénium(VI) [RuO₃(OH)₂]²⁻ issu de l'oxydation de RuCl₃ en présence d'un excès de K₂S₂O₈. Si cette méthode fonctionne bien pour la conversion d'amines benzyliques en nitriles avec des rendements entre 60% et 98% en moins de deux heures, ce système catalytique reste encore peu adapté pour les amines aliphatiques qui nécessitent des temps de réaction plus longs (24h) avec des rendements plus faibles (≤ 50%).

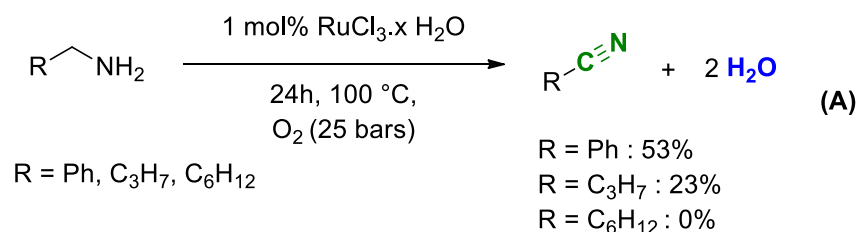
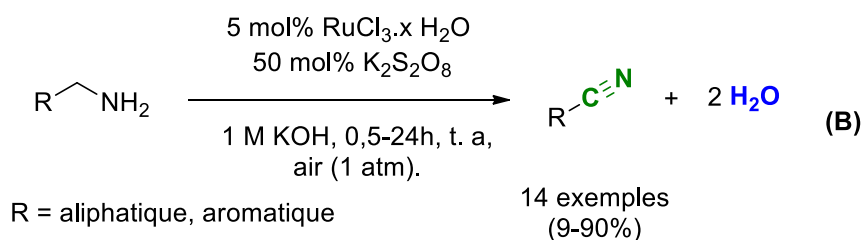
Tang *et al* (1978)William *et al* (1998)

Figure 87 : Systèmes catalytiques à base de $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ développés sans additif par Tang *et al.* (A) et avec ajout d'additif par Williams *et al.* (B).

En 1996, James et Bailey montrèrent que le complexe porphyrine trans- $[\text{Ru}^{\text{VI}}(\text{tmp})\text{O}_2]$ (avec tmp correspondant au dianion de la 5,10,15,20-tétramésitylporphyrine) (**Figure 88**) est un excellent catalyseur pour convertir les amines en leurs nitriles correspondants avec une sélectivité de 100% dans des conditions particulièrement douces (50°C sous air) sans ajout d'un oxydant supplémentaire.²¹⁵ La modification de la porphyrine a permis d'augmenter la vitesse de réaction tout en gardant la haute sélectivité du catalyseur.

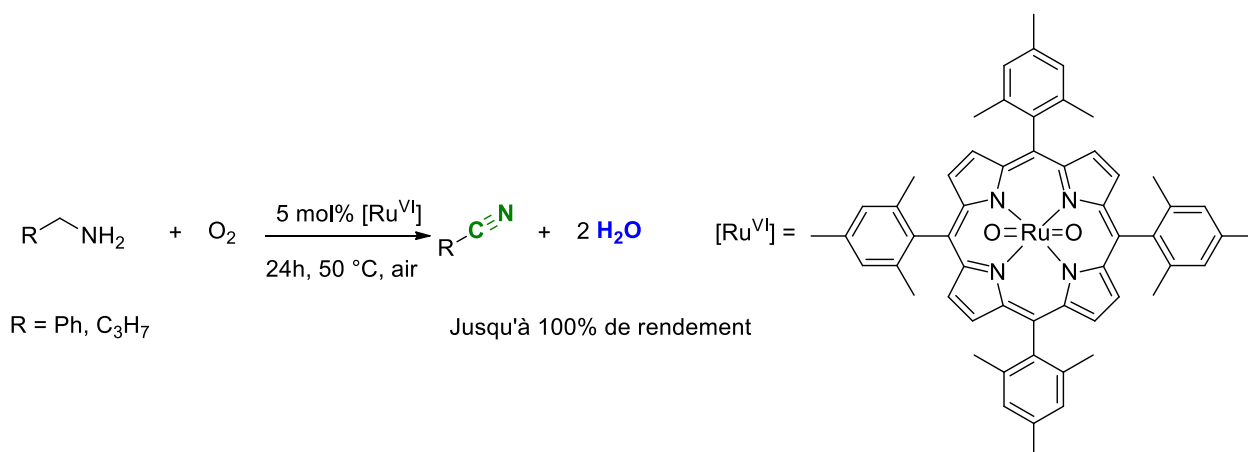


Figure 88 : Réaction et catalyseur développés par James et Bailey.²¹⁵

A présent, il est clairement démontré que le ou les ligands portés par le centre métallique influent sur le déroulement de la réaction et sur la nature des produits formés. Ainsi plusieurs types de ligands ont été étudiés et notamment des ligands azotés. Kanbara *et al.* étudièrent différents complexes de ruthénium stabilisés par un ligand terpyridyl et un ligand cyclométallé de type NC (**Figure 89**).^{216,217} Bien que ces catalyseurs permettent de convertir des amines benzyliques en leur nitriles correspondants avec des rendements de moyen à très bon, les substrats aliphatiques restent cependant totalement inactifs. De plus, l'ajout de base est nécessaire pour atteindre de meilleurs rendements. Selon les auteurs, la base permettrait de déprotoner le groupe NH du substrat lorsque ce dernier est coordonné au ruthénium et ainsi d'accélérer l'oxydation. Les meilleurs rendements sont obtenus avec K₂CO₃ alors que l'utilisation de bases organiques comme la triméthylamine ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) réduit l'efficacité du catalyseur, probablement du fait que la base peut se coordiner au centre métallique à la place du substrat.

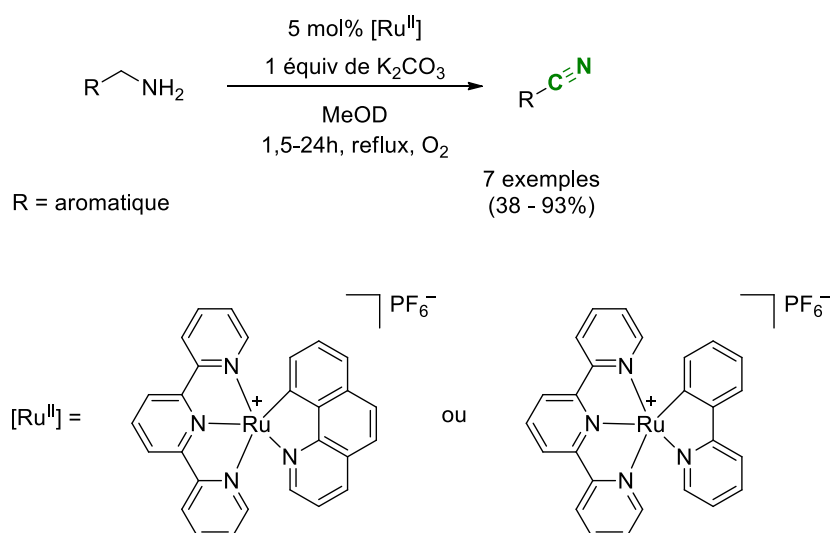
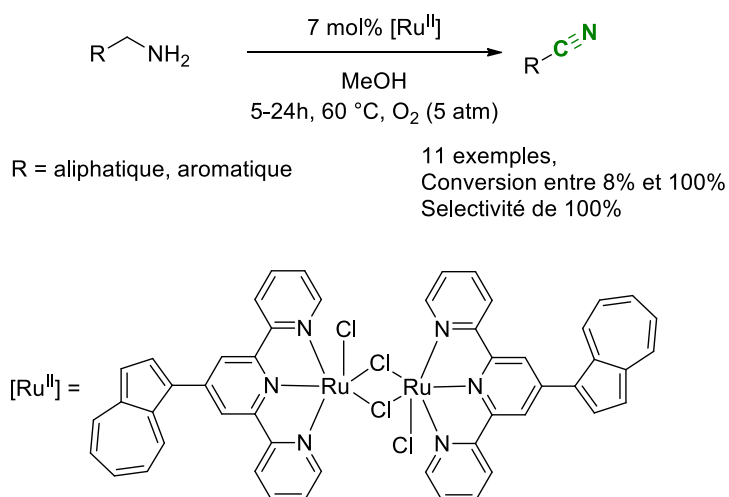


Figure 89 : Système catalytique développé par Kanbara *et al.*^{216,217}

En 2013, Parvulescu *et al.* ont publié un nouveau complexe dimérique de ruthénium-terpyridyle (**Figure 90**) possédant une très bonne activité.²¹⁸ En effet sous une pression de cinq bars d'O₂ pur à 60 °C, les amines benzyliques et aliphatiques peuvent être quantitativement converties en nitriles en cinq heures. Cependant sous une pression de 25 bars d'air, la cinétique de la réaction reste toutefois plus lente. De plus avec ce catalyseur, ils ont montré que la conversion était dépendante de la température mais aussi de la nature des substrats et notamment de leur taille. La conversion des amines aliphatiques ayant une chaîne courte était plus faible que celles ayant une chaîne plus longue.

Figure 90 : Catalyseur de Parvulescu et al.²¹⁸

En 2017, un résultat très important a été rapporté sur le contrôle de la réaction par la nature du ligand. Lahiri et ses collaborateurs ont observé que la nature π -acide et les propriétés électroniques des ligands influençaient la sélectivité entre le nitrile et l'imine.²¹⁹ En présence d'une quantité catalytique de 2,2',6,6'-tétraméthylpipéridine N-oxyl (TEMPO) et de dioxygène, les complexes cationiques hydrido à base de ruthénium de type $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{R-BIAN})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{H})]\text{ClO}_4$ (**Figure 91 (a)**), catalysent sélectivement la conversion d'amines primaires en nitriles tandis que l'analogue phénantroline (**Figure 91 (b)**) catalyse la formation de l'imine correspondante avec exactement les mêmes conditions expérimentales.

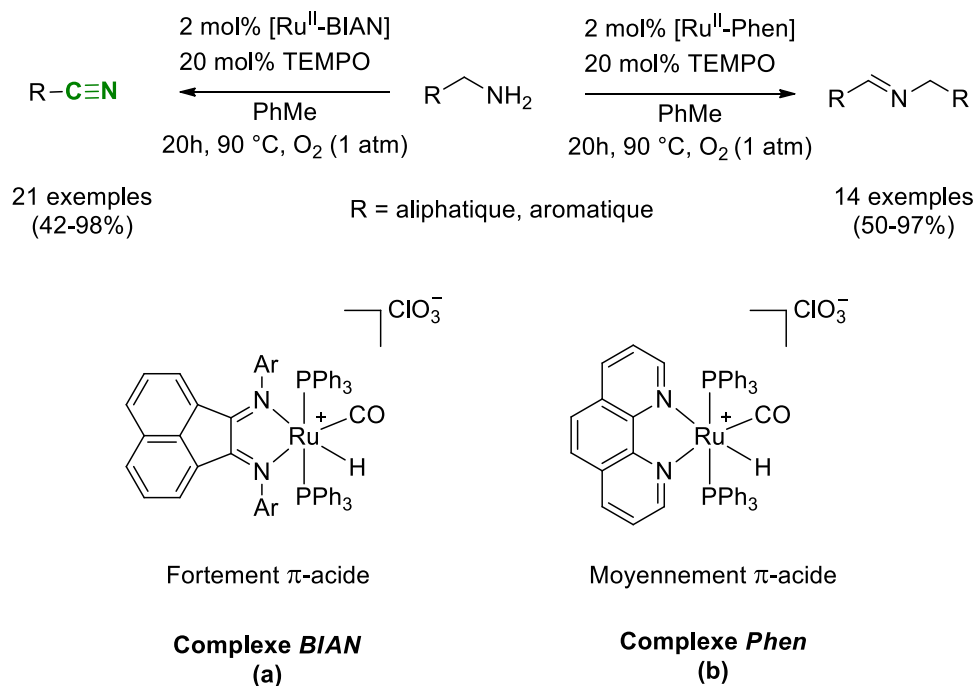


Figure 91 : Catalyseurs développés par Lahiri *et al.* et étude du contrôle de la sélectivité de la réaction par le ligand.²¹⁹

Début 2020, Albrecht *et al.* ont décrit l'utilisation de complexes cationiques de type pyridyl-triazolylidene de ruthénium(II) (**Figure 92**) afin de catalyser les réactions ODH d'amines primaires.²²⁰ Ces complexes exhibent une très bonne activité, permettant d'obtenir de bons rendements dans un temps court. L'activité et la sélectivité sont toutefois améliorées lorsque les réactions sont effectuées sous une atmosphère mixte de O₂ et d'ammoniac, permettant ainsi d'atteindre des rendements quasi quantitatifs en nitrile en moins d'une heure.

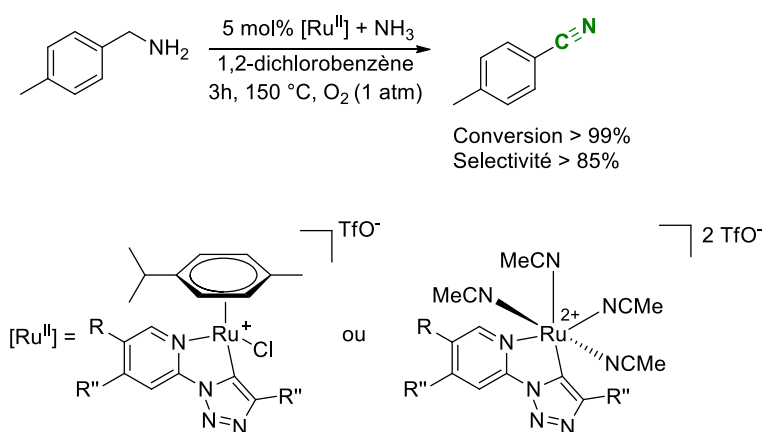


Figure 92 : Catalyseurs développés et réaction étudiée par Albrecht *et al.*²²⁰

Parmi les nombreux sous-produits qui peuvent se former lors des réactions de déshydrogénation des amines primaires, l'imine, issue de la réaction de transamination de l'aldimine et de la libération d'un équivalent d'ammoniac, semble être le sous-produit majoritaire. Cependant en présence d'ammoniac, l'imine reste en équilibre avec l'aldimine. Ainsi l'ajout d'un excès d'ammoniac permet de déplacer cet équilibre vers la forme aldimine, qui pourra finalement être déshydrogénée en nitrile (**Figure 93**), expliquant ainsi les très hauts rendements obtenus en présence d'ammoniac.

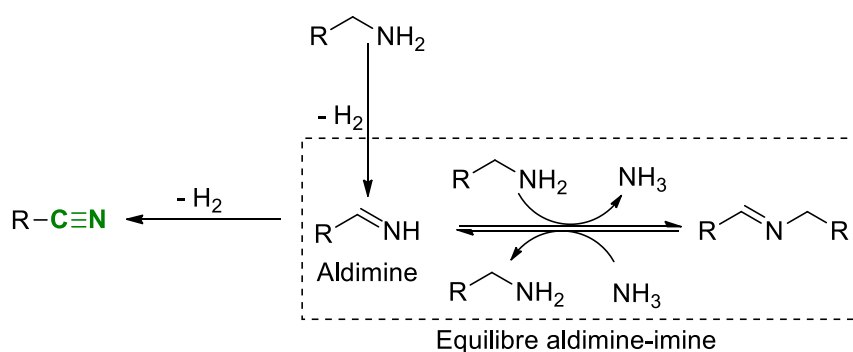


Figure 93 : Stratégie employée par Albrecht et al. L'excès d'ammoniac permet de déplacer l'équilibre aldimine-imine vers la forme aldimine, favorisant ainsi la formation du produit voulu.

Autre résultat important, les profils catalytiques des deux complexes étant très similaires, les auteurs supposent que dans les deux cas, l'espèce catalytique est une espèce hexacoordinée. Par des analyses spectrométriques et notamment RMN, les auteurs ont montré que lors de la réaction, le ligand *p*-cymène se dissocie du centre métallique générant ainsi l'espèce catalytiquement active.

Très récemment, Tokuyama *et al.* ont étudié plusieurs catalyseurs de Grubbs en tant que catalyseur de déshydrogénation d'amine en présence de dioxygène.²²¹ Les différents catalyseurs sont tous actifs pour les réaction ODH, en particulier les catalyseurs Schrock-Grubbs et Grubbs de seconde génération. De plus, en présence d'une source d'ammoniac comme NH₄OAc, les auteurs ont pu directement convertir des aldéhydes en nitriles. (**Figure 94**).

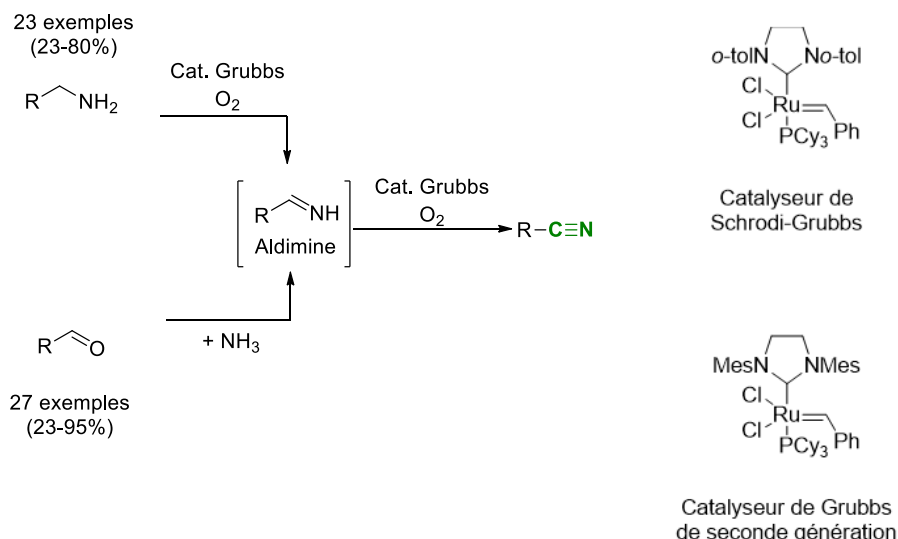


Figure 94 : Les deux systèmes catalytiques rapportés par Tokuyama *et al.*²²¹

II.1.2 La catalyse hétérogène au ruthénium en présence de dioxygène

Jusqu'à présent, toutes les réactions présentées se sont déroulées de façon homogène avec des catalyseurs parfaitement solubles dans le milieu réaction. Néanmoins, il existe dans la littérature des exemples de synthèse de nitriles par double déshydrogénation d'amines catalysés par des systèmes hétérogènes. Dans la plupart des exemples, le catalyseur est composé de ruthénium, sous forme d'hydroxyde, supporté sur divers substrats tels que de l'alumine (Al_2O_3),²²² de la magnétite (Fe_3O_4),²²³ du dioxyde de titane ou de cerium,²²⁴ ou encore de l'hydroxyapatite.²²⁵ Tout ces systèmes sont actifs avec des *turnover numbers* (TON) compris entre 5,3 et 56 à haute température mais restent inactifs à température ambiante. La sélectivité en nitrile de ces catalyseurs est comprise entre 82% et 99%. Néanmoins actuellement le meilleur catalyseur a été développé par Wang *et al.*, il s'agit de ruthénium supporté sur un oxyde de cobalt (Co_3O_4).²²⁶ Ce catalyseur possède une très bonne activité (conversion de 95% au bout de seulement une heure à 100 °C sous dioxygène) et une excellente sélectivité en nitrile (> 99%) que ce soit pour des amines benzyliques ou aliphatiques. Les auteurs ont établi que cette forte activité était due à la présence de $Ru^{IV}O_2$ à la surface. De plus, le $Ru^{IV}O_2$ sans le support de cobalt ayant une activité très faible dans les mêmes conditions, les auteurs en ont déduit qu'il y a un effet synergique entre le support et le ruthénium.

Bien que ces différents systèmes catalytiques hétérogènes apportent plusieurs avantages tels qu'une récupération facilitée et une réutilisation possible des catalyseurs, nous nous sommes principalement concentrés sur des systèmes homogènes.

II.2 Réaction en présence d'un accepteur d'hydrogène

L'ajout de molécules capables d'intercepter le dihydrogène (nommées accepteurs d'hydrogène) permet de se dispenser de l'utilisation d'oxydant. En 2008, Bernskoetter et Brookhart rapportèrent l'oxydation complète d'amine en nitrile catalysée par un complexe dihydrido d'iridium(III), stabilisé par un ligand pincer PCP (**Figure 95**).²²⁷ Cette réaction contrairement aux réactions décrites précédemment n'est pas effectuée sous une atmosphère oxydante (air ou O₂), mais en présence de 3,3-diméthyl-1-butène qui a pour la seule fonction de pouvoir capter des atomes hydrogène.

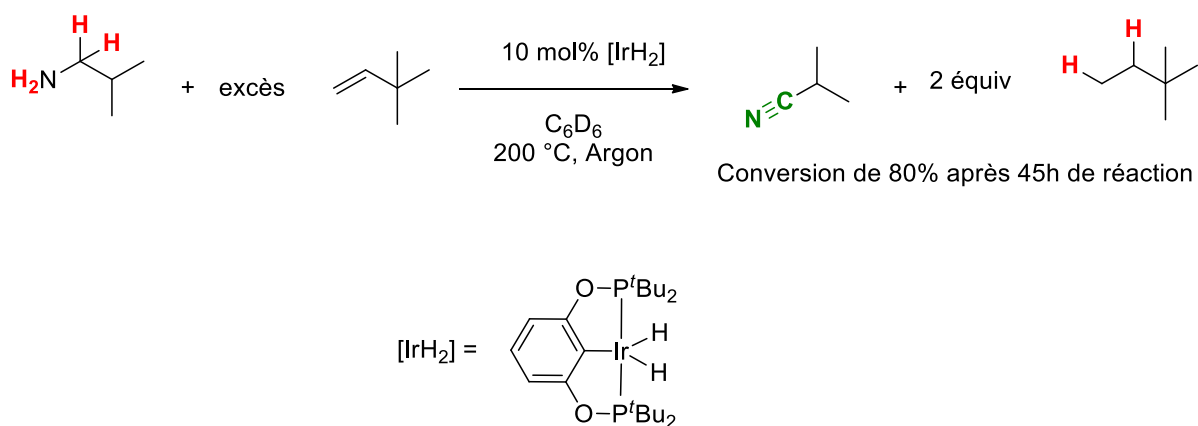


Figure 95 : Catalyseur à base d'iridium développé par Bernskoetter et Brookhart, et appliqué à la déshydrogénation d'amines primaires en nitriles en présence d'un accepteur d'hydrogène.²²⁷

II.3 Réaction en absence d'oxydant et/ou d'accepteur d'hydrogène

Cependant une majorité de ces réactions de déshydrogénation oxydantes d'amines nécessite la présence d'un oxydant tel que O₂, voir d'un second oxydant comme le TEMPO. L'utilisation d'agents oxydants externes peut apporter des limitations à l'application de ces réactions. En effet, certaines fonctions chimiques sont sensibles ou incompatibles en présence d'oxydant et doivent donc être préalablement protégées, amenant à la fois des étapes supplémentaires de synthèses et une génération additionnelle de déchets. L'utilisation d'oxydant externe peut être remplacée par l'ajout d'accepteurs d'hydrogène. Néanmoins pour un équivalent de nitrile produit, au moins un équivalent de sous-produit est généré, qu'il faudra ensuite séparer et éliminer.

Ainsi l'intérêt scientifique porté sur les réactions de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène et sans oxydant (ou **AD** pour Acceptorless Dehydrogenation en anglais) (**Figure 96**) connaît actuellement une forte augmentation comme en témoigne le nombre de publications parues ces dernières années (**Figure 97**). En effet cette nouvelle approche permet à la fois de se dispenser de l'utilisation d'oxydant externe, augmentant ainsi la tolérance de certaines familles de substrats, et de réduire la formation de déchets toxiques (plus de dérivé d'accepteur d'hydrogène à éliminer). De plus, le seul sous-produit formé dans ce cas est le dihydrogène.

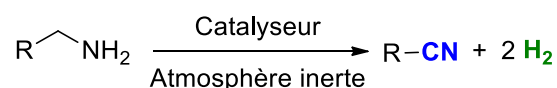


Figure 96 : Réaction générale de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène et sans oxydant (**AD**) d'amine primaire en nitrile.

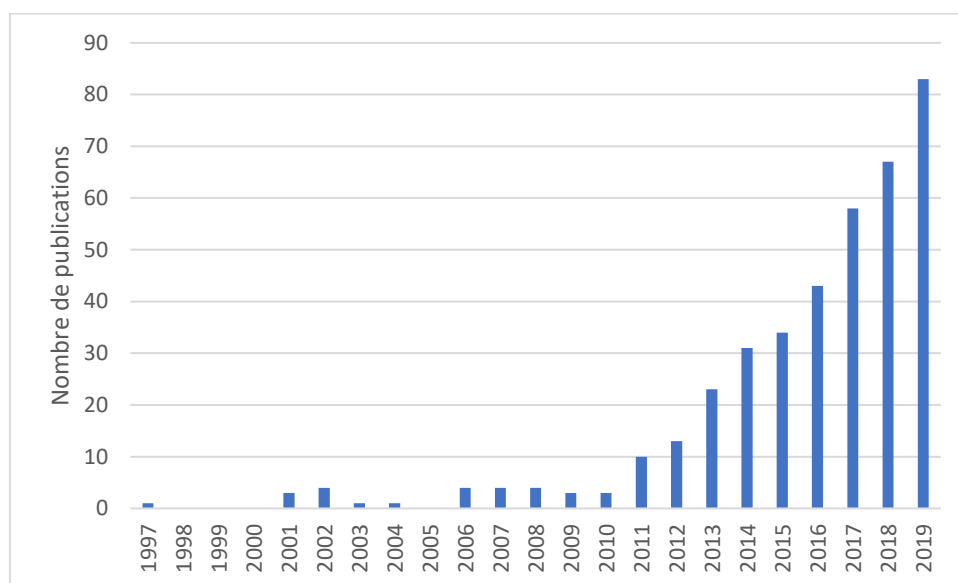


Figure 97 : Nombre de publications comprenant la notion « acceptorless dehydrogenation » basé sur une recherche sur la base de donnée Web of Science, en date du 08/2020

En effet lors des réactions de déshydrogénation oxydantes d'amines, généralement deux voies réactionnelles sont en compétition amenant à deux produits distincts, le nitrile ou l'imine correspondante (**Figure 98**). L'amine primaire est convertie en aldimine après une première déshydrogénation. Ensuite, l'aldimine peut être convertie en nitrile via la seconde réaction de déshydrogénation (**Figure 98, Voie A**). Cependant, l'aldimine peut aussi réagir avec un second

équivalent d'amine via une réaction de transamination. L'imine correspondante est ainsi formée après la libération d'un équivalent d'ammoniac (**Figure 98**, Voie **B**).

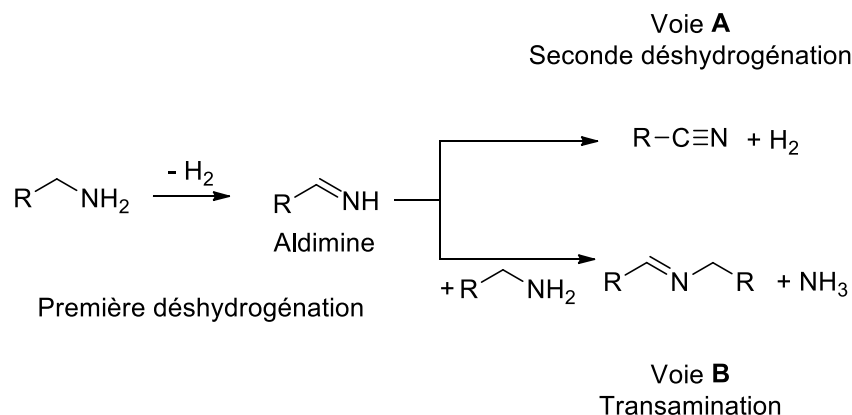


Figure 98 : Réactions de compétition entre la formation du nitrile et de l'imine.

II.3.1 Réaction homogène « acceptorless deshydrogenation » sans additif

Néanmoins il existe encore très peu d'exemples de réactions **AD** appliquées à l'oxydation d'amine en nitrile. Le premier exemple de réaction **AD** d'amines a été observé par Szymczak et son groupe en 2013.²²⁸ En utilisant un complexe hydrido de ruthénium stabilisé par un ligand *pincer* NNN (**Figure 99**), les auteurs ont réussi à oxyder des amines primaires en nitriles sans ajout d'oxydant ou d'accepteur d'hydrogène avec de bons rendements (par exemple 74% de *n*-heptanitrile). Cependant afin d'achever une bonne conversion, il est nécessaire de travailler dans un système ouvert, afin de permettre l'élimination du dihydrogène, sous des températures supérieures à 100 °C . Sans ces conditions, la conversion de l'octylamine devient inférieure à 4%.

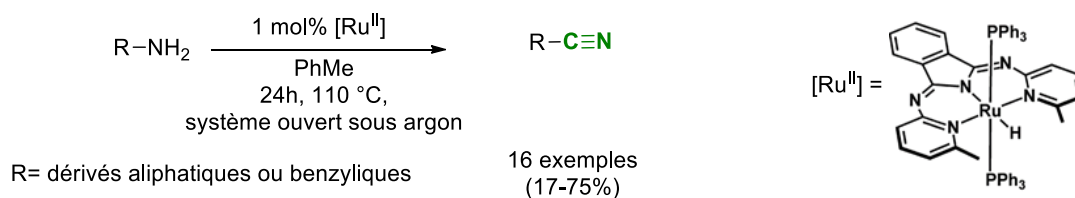


Figure 99 : Premier catalyseur à avoir effectué une réaction **AD** pour convertir des amines en nitrile.²²⁸

Par diverses expériences et plusieurs calculs théoriques, le mécanisme de cette réaction a été élucidé.²²⁹ Les différents résultats supportent le fait que la totalité des étapes se déroule dans la sphère de coordination du ruthénium (**Figure 100**). Au début du cycle, l'amine substitue une phosphine pour

généraliser le complexe **II** qui, par une perte de dihydrogène, forme le complexe Ru-amido intermédiaire **III**. Suite à une élimination β -H, le complexe **III** se transforme en complexe hydrido Ru-imine **IV** dont l'imine reste coordonné au métal. La seconde déshydrogénation suit un chemin réactionnel similaire à la première (libération de H_2 et élimination β -H pour former le nitrile). Finalement le nitrile est substitué par un nouvel équivalent d'amine permettant de régénérer le complexe **II** et ainsi recommencer un nouveau cycle catalytique.

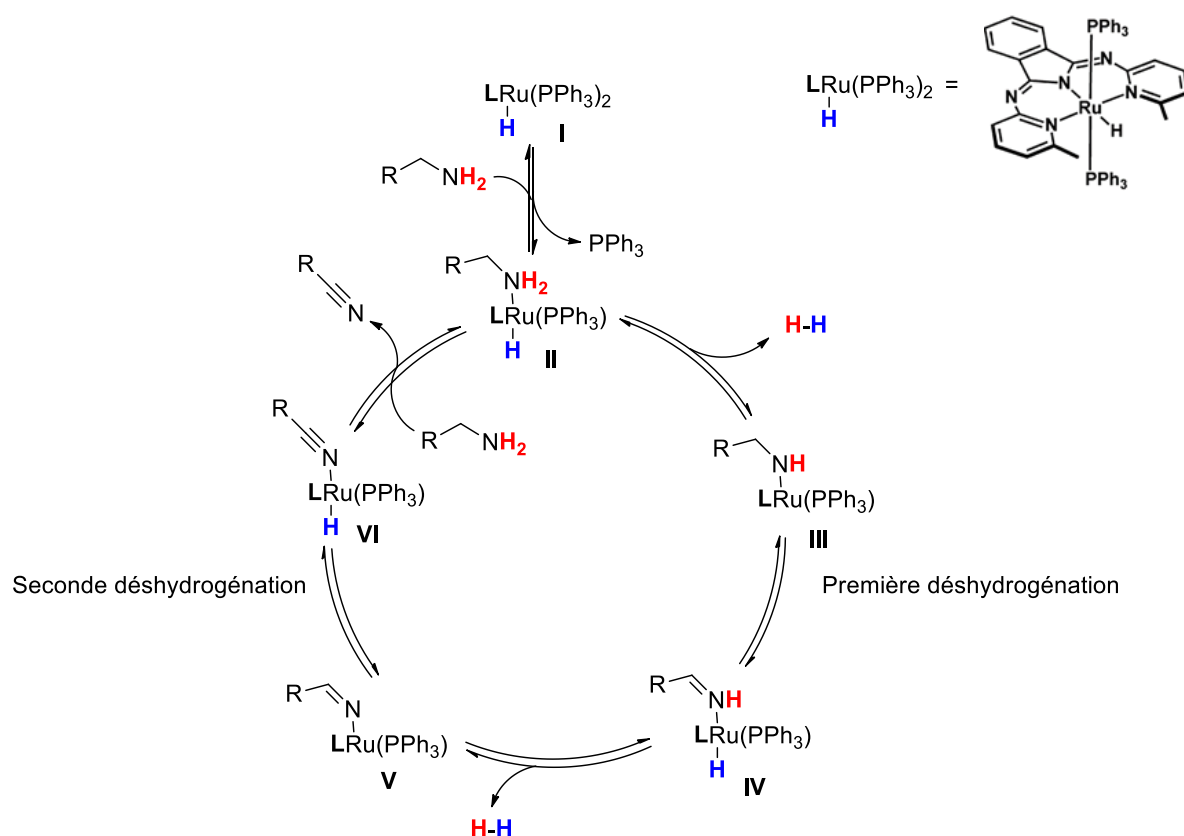


Figure 100 : Mécanisme catalytique proposé par Szymczak et al. pour la déshydrogénation d'amines primaire.²²⁹

Les groupements méthyles en position ortho ont un rôle capital lors de la déshydrogénation d'amine, car sans ces méthyles, la réaction ne fonctionne simplement pas.²²⁹ En effet, d'après les auteurs, les groupements méthyles ont pour rôle de stabiliser le complexe ruthénium-amido **III** par des interactions non-covalentes entre l'azote et les protons des CH_3 (**Figure 101**). De plus, ces contributions non covalentes (stériques et liaisons hydrogène) permettent d'orienter le groupement amido afin qu'il adopte la géométrie pour maximiser les interactions orbitales donneuse/accepteuse et ainsi favoriser le transfert de l'hydruire.

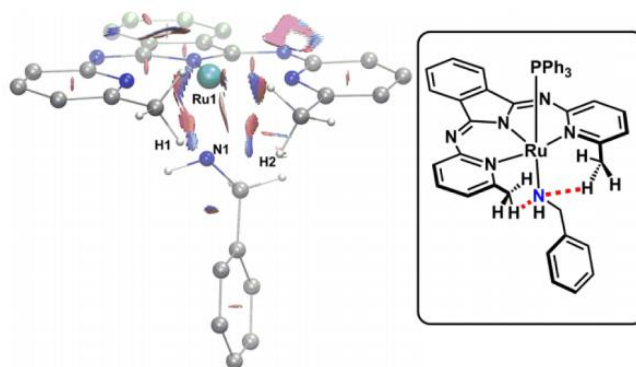


Figure 101 : Interactions non covalentes observées permettant de stabiliser le complexe Ru-amido II. (Image reproduite de la référence [229] du journal « ACS Catalysis »)

En 2016, Mata et ses collaborateurs ont étudié l'activité des complexes $\text{NHC-(}p\text{-cym)Cl}_2\text{Ru(II)}$ (NHC = carbène N-hétérocyclique) (**Figure 102**) dans l'optique de les utiliser comme des catalyseurs pour le stockage liquide d'hydrogène. Cette nouvelle technologie de conditionnement de l'hydrogène, nommée LOHC (pour Liquid Organic Hydrogen Carrier), consiste à stocker l'hydrogène directement dans des molécules organiques par des réactions d'hydrogénation puis à le reformer le moment voulu par des réactions de déshydrogénation.^{230,231} Le couple amine/nitrile permet à la fois de générer deux équivalents d'hydrogène lors de la double déshydrogénation, mais aussi de pouvoir stocker ces deux équivalents lors de la réduction du nitrile en amine. Ainsi ce couple amine/nitrile semble être candidat potentiel pour le stockage et le transport de l'hydrogène.²³² Ces complexes $\text{NHC-(}p\text{-cym)Cl}_2\text{Ru(II)}$ ont montré une bonne activité (conversion totale des amines après 8 heures à 120 °C), néanmoins la sélectivité en nitrile reste encore moyenne (4 : 1 pour le ratio nitrile : imine). De plus, comme pour le précédent exemple, le milieu réactionnel doit rester ouvert pour obtenir de bons rendements en nitriles. En fonctionnalisant le ligand NHC avec un groupement pyrène, les auteurs ont réussi à immobiliser un complexe sur du graphène, permettant ainsi la récupération de catalyseur via une simple décantation. Ce catalyseur, très robuste, peut être réutilisé jusqu'à dix fois sans observer une perte significative d'activité. Les auteurs ont déterminé que l'espèce catalytiquement active était un complexe cationique résultant de la coordination d'au moins une molécule d'amine.

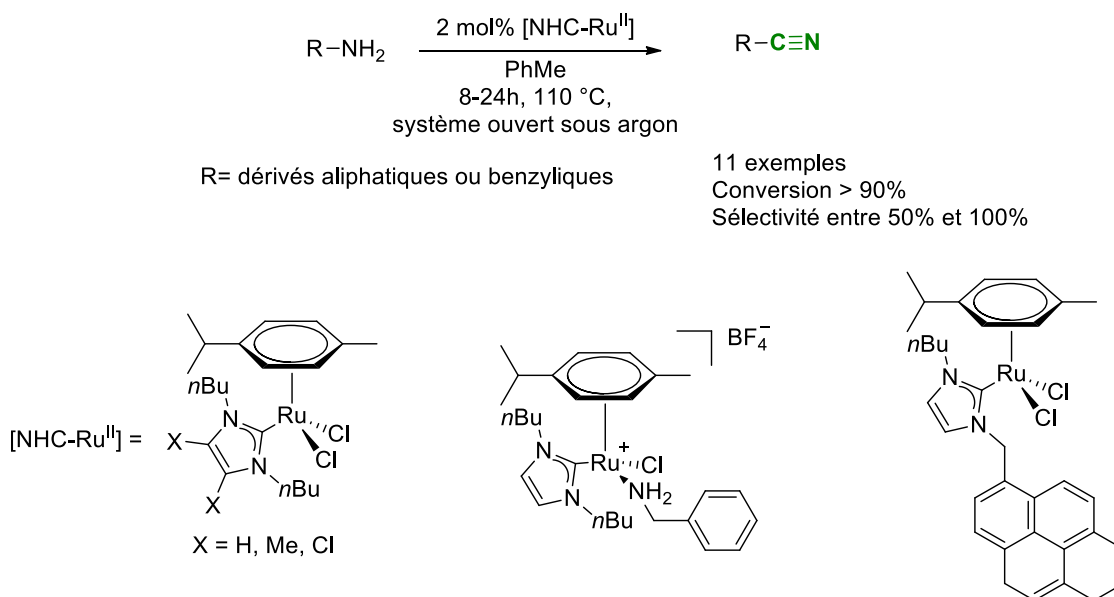


Figure 102: Complexes NHC-(*p*-cym) $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{II})$ synthétisés et étudiés par Mata et al. dans le cadre de la déshydrogénation d'amines primaires sans accepteur d'hydrogène et sans oxydant.²³³

II.3.2 Réactions homogènes « acceptorless deshydrogenation » avec additif

Plus récemment, Bera *et al.* ont étudié l'activité du complexe cationique de ruthénium stabilisé par un ligand de type pyrazole (**Figure 103**).²³⁴ Ce catalyseur possède une excellente activité ainsi qu'une bonne sélectivité à des température plus basses (70 °C). Cependant pour atteindre une bonne conversion, l'ajout d'une base forte telle que l'hydruide de sodium ou le tétrabutanolate de potassium est nécessaire.

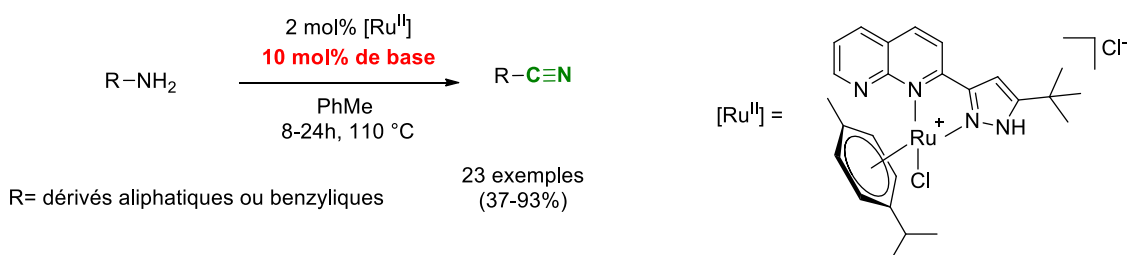


Figure 103 : Catalyseur développé par Bera et al.²³⁴

Postérieurement à nos travaux, Kannan et Muthaiah ont rapporté l'effet bénéfique de l'hexaméthylènetétramine (HMTA) qui est utilisée comme un additif lors des réactions de déshydrogénation des amines en nitriles (**Figure 104**).²³⁵ En combinaison avec le dimère commercial

du ruthénium bis[(benzene)dichlororuthenium], les auteurs ont démontré que la HMTA pouvait être une source d'hydrures dans certaines conditions, et ainsi permettre la formation *in-situ* du complexe hydrido de ruthénium, qui est l'espèce catalytiquement active.

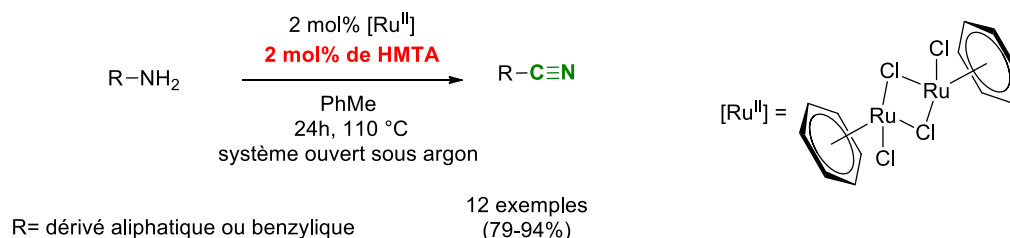


Figure 104: Système catalytique Ru/HMTA mis au point par Kannan et Muthaiah.²³⁵

III.3.3 Réaction « acceptorless deshydrogenation » hétérogène

Actuellement il existe un seul exemple de réaction **AD** catalysée par un catalyseur hétérogène. En 2019, Lu *et al.* ont rapporté la synthèse et l'application de nanoparticules de ruthénium encapsulées dans une enveloppe de UiO-66(Ce) pour la synthèse de nitriles (**Figure 105**).²³⁶ L'enveloppe UiO-66(Ce) est un « metal-organic framework » (MOF) composé de cérium. Les auteurs supposent que les interactions de Lewis acide-base au sein du MOF ont un rôle important pour l'activation de l'amine et le transfert d'hydrures.

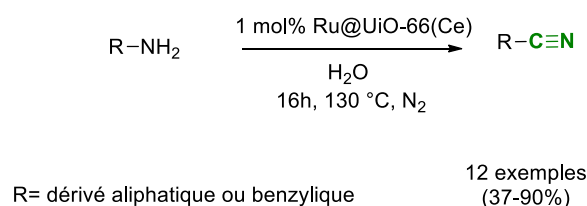


Figure 105 : Système catalytique hétérogène mis au point par Lu *et al.*²³⁶

III. Conclusion

La réaction de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène et sans oxydant semble être une alternative très prometteuse pour préparer directement des nitriles à partir d'amines, que ce soit pour la synthèse de nouvelles molécules ou pour la production et le stockage du dihydrogène sous forme liquide directement à l'intérieur de molécules organiques (concept du LOHC). Néanmoins actuellement il y a encore peu d'exemples dans la littérature et il reste encore plusieurs problématiques à étudier.

Bien que certains systèmes catalytiques affichent de très bonnes conversions et de bonne sélectivité en nitrile, celles-ci peuvent encore être améliorées notamment dans le cas d'amines aliphatiques relativement plus difficiles à convertir en nitrile tout en minimisant la formation d'imines. La totalité des catalyseurs à base de ruthénium développés pour les réactions **AD** nécessitent de travailler à haute température, le plus souvent au-delà de 100 °C. Ainsi, un catalyseur permettant la double déshydrogénation d'amines primaire par exemple à plus basse température, voir idéalement à température ambiante, serait un avantage dans le cadre du LOHC.

Ainsi pour essayer de répondre à ces trois problématiques, nous avons décidé aussi d'étudier l'activité de différents catalyseurs à base de ruthénium. Dans un premier temps, nous avons remarqué que le complexe commercial de ruthénium $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ sans ligand supplémentaire permettait de catalyser la conversion d'amines primaires aliphatiques et benzyliques sans ajout supplémentaire d'oxydant et de base.²³⁷ Puis toujours avec l'objectif d'étudier cette réaction de double déshydrogénation, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude de nouveaux complexes de ruthénium(II) cationiques. Ces complexes originaux sont stabilisés par un ligand bidendate NHC-thioéther permettant d'enrichir électroniquement le centre métallique.²³⁸

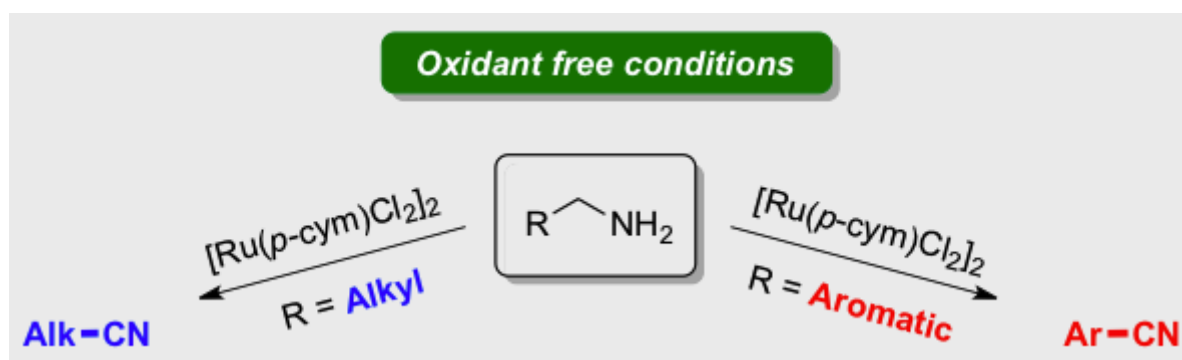
Paper 1 : Easy Ruthenium-Catalysed Oxidation of Primary Amines to Nitriles under Oxidant-Free Conditions

Dr. Thierry Achard, Julien Egly, Michel Sigrist, Dr. Aline Maisse-François, Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz

Chem. Eur. J. **2019**, 25 (58), 13271–13274

Abstract

A dehydrogenation of primary amine to give the corresponding nitrile under oxidant- and base-free conditions catalysed by simple $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ with no extra ligand is reported. The system is highly selective for alkyl amines, whereas benzylamine derivatives gave the nitrile product together with the imine in a ratio ranging from 14:1 to 4:1 depending on the substrate. Preliminary mechanistic investigations have been performed to identify the key factors that govern the selectivity



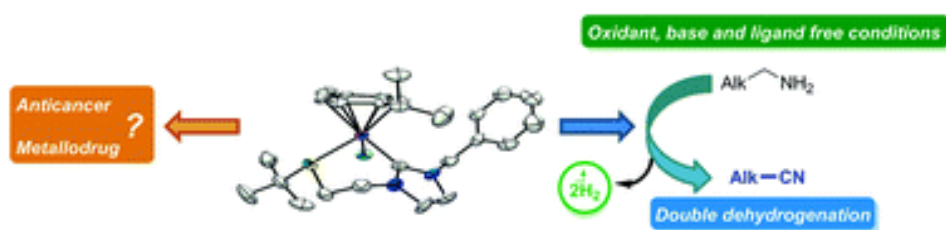
Paper 2 : Synthesis, characterization, catalytic and biological application of half-sandwich ruthenium complexes bearing hemilabile (κ^2 -C,S)-thioether-functionalised NHC ligands

Weiguang Chen, Julien Egly, Dr. Amalia I. Poblador-Bahamonde, Dr. Aline Maisse-Francois, Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz and Dr. Thierry Achard

Dalton Trans. **2020**, 49 (10), 3243–3252

Abstract

A series of cationic Ru(II)(η^6 -*p*-cymene) complexes with thioether-functionalised N-heterocyclic carbene ligands have been prepared and fully characterized. Steric and electronic influence of the R thioether substituent on the coordination of the sulfur atom was investigated. The molecular structure of three of them has been determined by means of X-ray diffractometry and confirmed the bidentate (κ^2 -C,S) coordination mode of the ligand. Interestingly, only a single diastereomer, as an enantiomeric couple, was observed in the solid state for complexes **1c**, **1i** and **1j**. DFT calculations established a low energy inversion barrier between the two diastereomers through a sulfur pyramidal inversion pathway with R donating group while a dissociative/associative mechanism is more likely with R substituents that contain electron withdrawing group, thus suggesting that the only species observed by the ^1H -NMR correspond to an average resonance position of a fluxional mixtures of isomers. All these complexes were found to catalyse the oxidant-free double dehydrogenation of primary amine into nitrile. Ru complex bearing NHC-functionalised S-*t*Bu group was further investigated in a wide range of amines and was found more selective for alkyl amine substrates than for benzylamine derivatives. Finally, preliminary results of the biological effects on various human cancer cells of four selected Ru complexes are reported.



Chapitre 5

Copper(I) complexes with remotely functionalized phosphine ligands: Synthesis, structural variety, photophysics and effect onto the optical properties

Julien Egly, Dr. Damien Bissessar, Dr. Thierry Achard, Dr. Benoît Heinrich, Dr. Pascal Steffanut, Dr Matteo Mauro and Dr. Stéphane Bellemin-Laponnaz

Inorg. Chim. Acta (Special Issue) **2021**, 514, 119971

Abstract

The synthesis, chemical and photophysical investigation of a series of eight novel copper-halide derivatives with different nuclearity is herein presented. One mononuclear copper(I) complex with formula $[\text{Cu}(\text{pyridine})(\text{P})_2]$, where P is a functionalized phosphine, six dinuclear derivatives bearing the rhombic $\{\text{Cu}_2\text{I}_2\}$ subunits and with general formula $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{P})(\text{N})]_2$ (N = pyridine, quinoline and 4-cyanopyridine) as well as one tetranuclear copper-iodide clusters of general formula $[\text{Cu}(\mu\text{-I})\text{P}]_4$ consisting of a cubane-like $\{\text{Cu}_4\text{X}_4\}$ motif were straightforwardly prepared, also by means of mechanochemical synthetic procedure. The phosphine ligands were prepared in excellent yield by using simple hydrophosphination reactions. For five of the investigated cuprous iodide derivatives their atom connectivity and solid-state crystalline packing was unambiguously confirmed by solving their single-crystal X-ray structure. All the investigated complexes resulted into photo- and thermally-stable luminescent species. In the solid state as microcrystalline powder samples, the complexes display intense photoluminescence ranging from the sky-blue to orange-red portion of the spectrum with PLQY values of 0.28–0.50 and 0.34–0.97 at room and low (77 K) temperature, respectively, depending on the nature of both the coordinated *N*-heteroaromatic ring and phosphine ligands. In spite of the remote location of the functionalization of the phosphine, profound effects are observed onto the solid-state emission properties highlighting the importance of microenvironment for the emitters in the aggregated phase.

Chapitre 6

Partie expérimentale

General remarks

All manipulations with air or moistures sensitive compounds were carried under an argon atmosphere. Reagents were purchased from commercial chemical suppliers (Acros, Alfa Aesar, Merck, TCI Europe and Stem) and used without further purification. Solvents were dried according to standard procedures. ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance 300 spectrometer or a Bruker Avance III HD - 500 MHz. ^{13}C assignments were confirmed when necessary with the use of DEPT 135 experiments. ^1H and ^{13}C -NMR spectra were referenced using the residual solvent peak (CDCl_3 : $\delta \text{H} = 7.26$ ppm; at 295 K). Chemical shifts are reported in ppm (δ) compared to TMS (^1H) using the residual peak of deuterated solvent as internal standard. Elemental analyses were performed by the 'Service d'analyse élémentaire' of the Faculté de Chimie of the University of Strasbourg. X-ray diffraction studies were carried out on a Nonius Kappa-CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N_2 device, using $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The structure was solved by direct methods using the program SHELXS-97. The refinement and all further calculations were carried out using SHELXL-97. The H-atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters. The non-H atoms were refined anisotropically, using weighted full-matrix least-squares on F^2 . The powder XRD patterns were recorded on image plates and scanned by Amersham Typhoon IP with $25 \text{ }\mu\text{m}$ resolution with a transmission Guinier-like geometry using a linear focalized monochromatic $\text{Cu K}\alpha_1$ beam ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). The samples were filled in home-made sealed cells of adjustable path. The intensity versus 2θ profiles were obtained from images, by using home-developed software

General procedure for PET polymerization

All polymerization trials were performed at Laboratoire "Ingénierie des Matériaux Polymères", INSA Lyon, 17, avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex-France in collaboration with Dr. Ismail BEN YOUSSEF. The polymerizations were conducted in a Missenart Quint reactor, fully automatize.

Direct esterification step (DE)

During the first step, the synthesis recipe of the PET consists of mixing a diol (ethylene glycol, EG) and a diacid (terephthalic acid, AT) in a molar ratio of EG/AT equal to 1.2. If the catalyst is added at this first stage, it is then solubilized or suspended in 30 mL of EG. The reactor is heated to $275 \text{ }^\circ\text{C}$ is the esterification temperature. The rising of water vapour at the top of the distillation column indicates the beginning of the esterification. The water extraction (by-product) is continuous firstly under pressure step, 6.6 bars of nitrogen during 40-50 min, then during 20 min of decompression to atmospheric pressure, and finally until the disappearance of water steam by the fall of the temperature at the top of the column below $100 \text{ }^\circ\text{C}$ which lasts between 20 to 35 min. During this last esterification step, the polycondensation catalyst (second stage) is introduced at this time before the start of the vacuum ramp.

Polycondensation step (PC)

The contents of the kettle were held under agitation at 285 °C at 1 to 2 mm Hg pressure for a time sufficient to reach 15 ounce-inch (0.106 Newton-meter) torque as measured by an Electro-Craft Motomatic torque controller. Then the polymer melt was then poured into a water bath to solidify the melt. The resultant solid was ground and dried for 15 hours at ambient temperature.

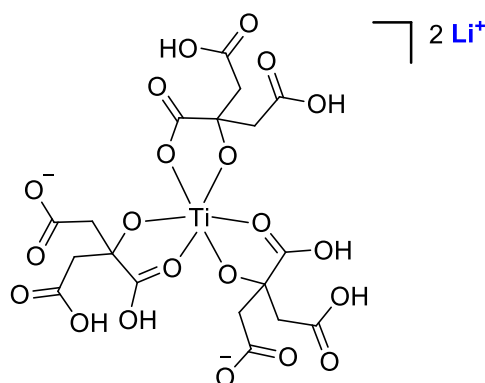
The granules of PET will be analysed and characterized. Six experimental techniques are used to determine the properties of PET :

1. Intrinsic viscosity ($[\eta]$; dL/g) determined by Capillary viscosimetry analysis (method ASTM D4603).
2. The Rate of Diethylene Glycol (RDEG; %mol/unit of PET) is quantified by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$).
3. Thermal properties of PET analysed by Differential scanning calorimetry (DSC) with a temperature ramp of 10 °C/min: from the first heating ramp we determine the cold-crystallization temperature (T_{c1}), melting temperature (T_{m1}) and the degree of crystallization (χ_{c1}). From the cooling ramp we find the melt crystallization temperature (T_{c2}). From the second heating ramp we determine the glass transition temperature (T_g), the cold-crystallization temperature (T_{c3}), the degree of crystallization (χ_{c3}) and the melting temperature (T_{m3}).
4. Determination of acid end-functions ($[\text{COOH}]$, meq/kg of PET) by titration. The method consists in reacting the PET acid end-functions with a known molar number (N_B) of base solution. The unreacted amount of base ($N_{B\text{-unreacted}}$) is subsequently dosed with an acid solution. The molar number of PET end-function $[\text{COOH}] = N_B - N_{B\text{-unreacted}}$.
5. Determination of average molar masse by number (M_n), by weight (M_w) and polymolecularity index (I_p): Gel Permeation Chromatography (GPC) was used to measure the molar mass distribution of PET samples. GPC was performed in Hexafluoroisopropanol (HFIP) as the eluent, using a Waters Acquity Advanced Polymer Chromatography (APC) pump (p-Isocratic Solvent Manager), autosample injector (Sample Manager pFTN), Columns APC XT in Column Manager-S and differential refractive index (RI) detector (Waters RI detector). Column calibration was performed using a set of PMMA standards. The sample solutions in HFIP were prepared 1 day at 25 °C prior to the measurement in order to obtain a good solubility. The PET concentration is equal to 5 to 10 g/L. Sample solutions were filtered through 45 μm porous PTFE membranes prior to measurement. GPC analyzes made it possible to determine the average molar mass (M_n), (M_w) in PMMA equivalents. Thus, one can access the polymolecularity index ($I_p = M_n/M_w$).
6. The colourings of the PET granules are determined according to the CIE Lab system (International Commission of Lighting). The three staining parameters (L^* , a^* , b^*) form a coordinate system of a particular colour. Each of the parameters explores areas of colorations defined as follows:
 - The luminance L^* is between 0 and 100, 0 being black and 100 being white.

- The parameter a^* characterizes the red colour if $a^* > 0$ and the green colour if $a^* < 0$.
- The parameter b^* characterizes the yellow colour if $b^* > 0$ and the blue colour if $b^* < 0$.

The coloration of the polymer was measured by Konika Minolta CM-S100w spectrophotometer directly on PET granules (Observation angle 10° , Illumination D65).

Chapter 2: Catalysts synthesis

[Ti(H₂Cit)₃Li]₂

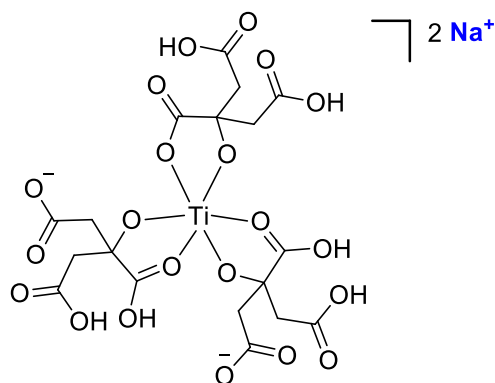
Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in a 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Lithium hydroxide monohydrate (0.420 g, 10 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.38 g).

Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃Li]₂ · 5/2 H₂O: C, 35.22; H, 4.60. Found: C, 35.33; H, 4.37.

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.62 (d, *J* = 14.5 Hz, 6H), 2.89 (d, *J* = 14.5 Hz, 6H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, D₂O, 20 °C): δ 42.82, 88.26, 173.75, 185.86 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 2892 (br), 1729, 1703, 1588, 1376, 1231, 1198, 856, 645, 561 cm⁻¹.

[Ti(H₂Cit)₃Na]₂

Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Sodium hydroxide (0.400 g, 10 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.24 g).

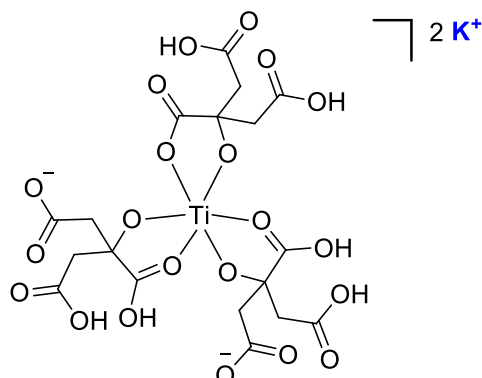
Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃Na]₂ · 1 isopropanol · 3/2 H₂O: C, 33.57; H, 3.89. Found: C, 33.53; H, 4.03.

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.73 (d, *J* = 14.9 Hz, 6H), 3.00 (d, *J* = 14.9 Hz, 6H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, D₂O, 20 °C): δ 43.29, 88.29, 173.73, 185.90 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1729, 1601, 1378, 1236, 1185, 850, 643, 561 cm^{-1} .

[Ti(H₂Cit)₃]K₂¹



Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in water (10 mL) at 0 °C in a 50 milliliters round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium trichloride ethoxide (so-called TICET) (0.996 g, 5 mmol) was slowly added by portions. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. The pH was adjusted from 1 to 2 by dropwise addition of an aqueous solution of potassium hydroxide 3 N. The mixture was stirred overnight at room temperature thus giving a white precipitate. The solid was filtered, washed with cold distillate water (5 mL) and dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with 52% yield (1.83 g).

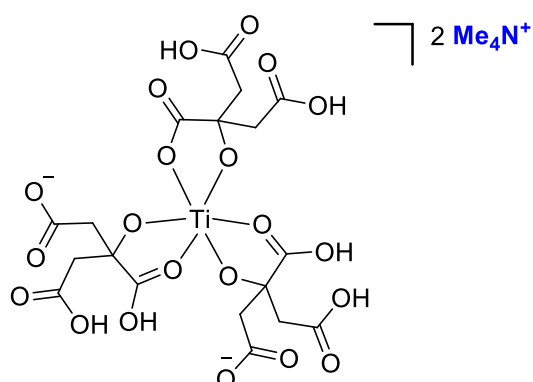
Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃]K₂. 1/2 H₂O: C, 30.65; H, 2.72; Found: C, 30.69; H, 2.89.

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.66 (d, J = 13.5 Hz, 6H), 2.91 (d, J = 13.5 Hz, 6H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, D₂O, 20 °C): δ 43.51, 88.35, 173.75, 186.00 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 2892 (br), 1731, 1701, 1587, 1372, 1225, 1197, 852, 644, 559 cm^{-1} .

[Ti(H₂Cit)₃](Me₄N)₂



Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in a 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Tetramethylammonium hydroxide (0.912 g, 10 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles

¹ Zhou, Z.-H.; Deng, Y.-F.; Jiang, Y.-Q.; Wan, H.-L.; Ng, S.-W. *Dalton Trans.* **2003**, No. 13, 2636–2638.

were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.63 g).

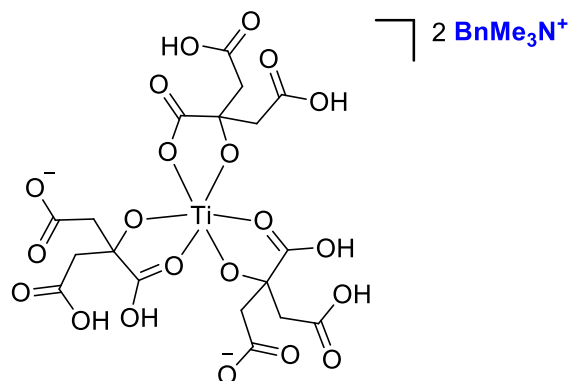
Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Me}_4\text{N})_2$: C, 40.74; H, 5.52 ; N, 3.65. Found: C, 39.81; H, 5.74; N, 3.59

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.70 (d, J = 15.7 Hz, 6H), 2.97 (d, J = 15.7 Hz, 6H), 3.14 (s, 24H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.36, 55.26, 88.27, 173.79, 186.00 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1743, 1719, 1607, 1491, 1387, 1184, 951, 851, 653, 619, 558 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{BnMe}_3\text{N})_2$



Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in a 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Benzyltrimethylammonium hydroxide (1.673 g, 10 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (4.21 g).

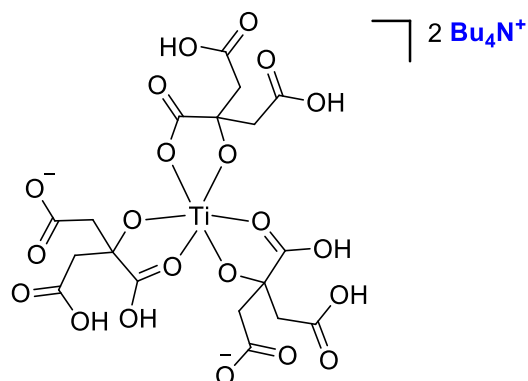
Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{BnMe}_3\text{N})_2$: C, 49.68; H, 5.49 ; N, 3.05. Found: C, 49.84; H, 6.10; N, 2.89

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.70 (d, J = 15.7 Hz, 6H), 2.97 (d, J = 15.7 Hz, 6H), 2.98 (s, 18H), 4.46 (s, 4H), 7.43 (m, 10H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.36, 52.33, 88.27, 127.35, 129.13, 130.770, 132.75, 173.79, 186.00 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1702, 1615, 1481, 1395, 1178, 853, 649, 614, 554 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$



Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in a 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Tetrabutylammonium hydroxide (1.673 g, 10 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (5.50 g).

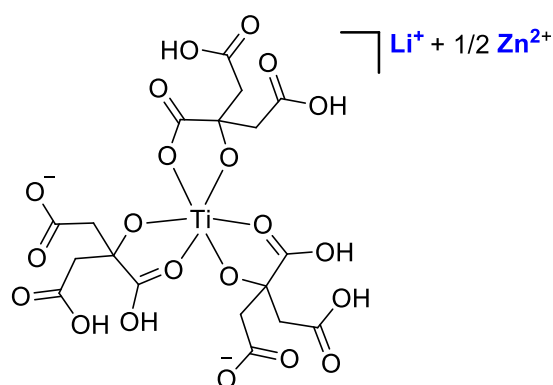
Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3](\text{Bu}_4\text{N})_2$: C, 51.92; H, 8.05; N, 3.95. Found: C, 51.52; H, 8.35; N, 3.95

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 24H), 1.24 (m, 16H), 1.68 (m, 16H), 2.68 (d, $J = 13.5$ Hz, 6H), 2.96 (d, $J = 13.5$ Hz, 6H), 3.12 (d, 16H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 14.02, 19.96, 22.51, 43.51, 59.32, 88.35, 173.75, 186.00 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 2996, 1729, 1622, 1381, 1193, 1073, 848, 544 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{Li}]_2\text{Zn}$



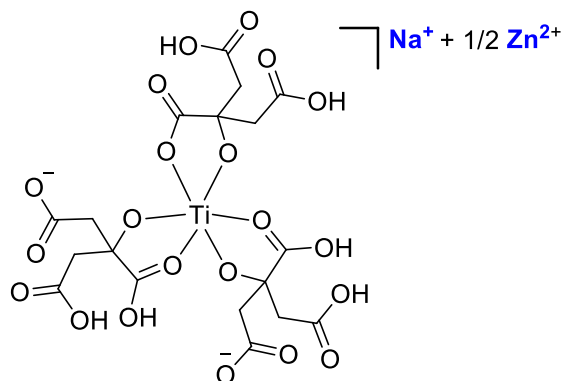
Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. Lithium hydroxide monohydrate (0.210 g, 5 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.28 g).

Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{Li}]_2\text{Zn} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$: C, 31.16; H, 3.20. Found: C, 31.25; H, 3.19.

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.64 (d, $J = 15.4$ Hz, 6H), 2.89 (d, $J = 15.4$ Hz, 6H), 3.14 (s, 24H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.41, 55.26, 88.34, 174.58, 185.92 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1721, 1619, 1397, 1350, 1221, 1092, 855, 657, 558 cm^{-1} .

[Ti(H₂Cit)₃Na]₂Zn

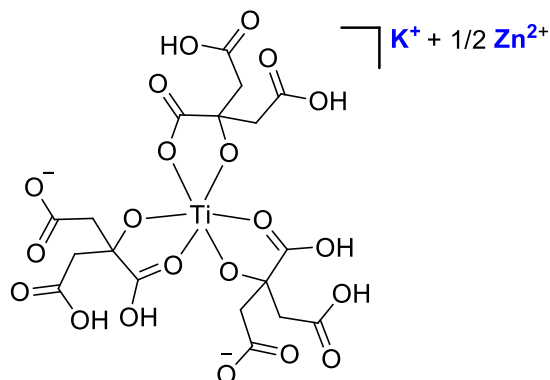
Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. Sodium hydroxide (0.200 g, 5 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.35 g).

Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃Na]₂Zn: C, 32.08; H, 2.69. Found: C, 31.25; H, 3.19.

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.64 (d, *J* = 15.4 Hz, 6H), 2.89 (d, *J* = 15.4 Hz, 6H), 3.14 (s, 24H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, D₂O, 20 °C): δ 43.41, 55.26, 88.34, 174.58, 185.92 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1725, 1601, 1387, 1356, 1219, 1089, 858, 651, 554 cm⁻¹.

[Ti(H₂Cit)₃K]₂Zn

Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in water (10 mL) at 0 °C in a 50 milliliters round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium trichloride ethoxide TICET (0.996 g, 5 mmol) was slowly added by portions. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. The pH was adjusted from 1 to 2 by dropwise addition of an aqueous solution of potassium hydroxide 3 N. The mixture was stirred overnight at room temperature thus giving a white precipitate. The solid was filtered, washed with cold distillate water (5 mL) and dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with 55% yield (1.91 g).

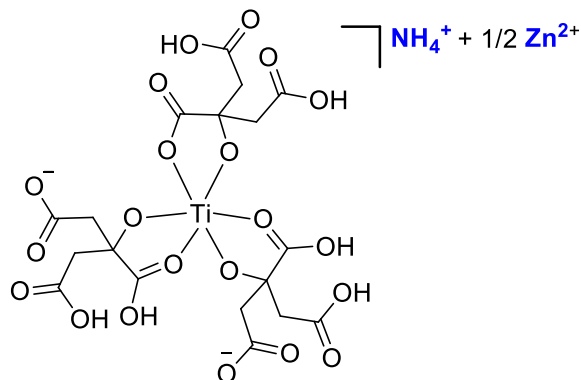
Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃K]₂Zn . 1 H₂O: C, 30.93; H, 2.74. Found: C, 30.73; H, 2.69.

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.70 (d, J = 14.4 Hz, 6H), 2.95 (d, J = 14.4 Hz, 6H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.36, 88.34, 173.76, 185.98 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1729, 1704, 1591, 1372, 1229, 1197, 1091, 663, 559 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}^{2+}$



Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold distillate water (10 mL) in a 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium trichloride ethoxide TICET (0.996 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. The pH was adjusted from 1 to 2 with a dropwise addition of ammonium hydroxide (27%-30% in water). The mixture was stirred overnight at 25 °C. The resulting white precipitate was filtered, washed with cold distillate water (5 mL). The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with 53% yield (1.87 g).

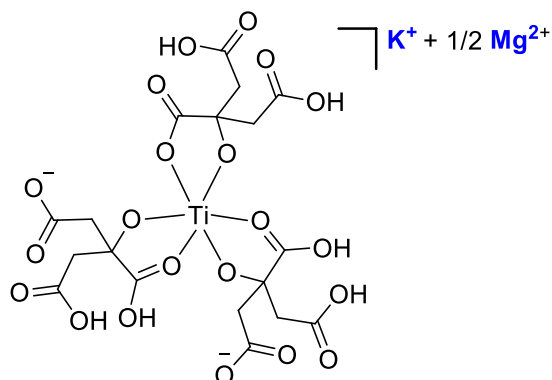
Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$: C, 30.67; H, 3.72; N, 1.99. Found: C, 30.75; H, 3.89; N, 2.15.

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.62 (d, J = 15.4 Hz, 6H), 2.88 (d, J = 15.4 Hz, 6H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.34, 88.37, 173.80, 185.88 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1710, 1591, 1446, 1426, 1385, 1305, 1242, 1091, 663, 619, 561 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}^{3+}$



² Deng, Y.-F.; Zhang, H.-L.; Hong, Q.-M.; Weng, W.-Z.; Wan, H.-L.; Zhou, Z.-H. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (11), 3152–3159.

³ Zhou, Z.-H.; Deng, Y.-F.; Jiang, Y.-Q.; Wan, H.-L.; Ng, S.-W. *Dalton Trans.* **2003**, No. 13, 2636–2638.

Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in water (10 mL) at 0 °C in a 50 milliliters round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium trichloride ethoxide TICET (0.996 g, 5 mmol) was slowly added by portions. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Anhydrous magnesium sulfate (0.300 g, 2.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. The pH was adjusted from 1 to 2 by dropwise addition of an aqueous solution of potassium hydroxide 3 N. The mixture was stirred overnight at room temperature thus giving a white precipitate. The solid was filtered, washed with cold distillate water (5 mL) and dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with 65% yield (2.32 g).

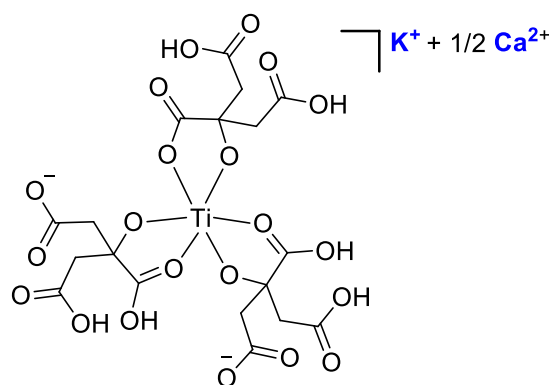
Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: C, 30.26; H, 3.24. Found: C, 30.26; H, 3.23.

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.71 (d, J = 13.9 Hz, 6H), 2.96 (d, J = 13.9 Hz, 6H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.34, 88.33, 173.77, 185.98 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 3370 (br), 1713, 1601, 1451, 1386, 1318, 1307, 1239, 1092, 615, 564 cm^{-1} .

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Ca}$



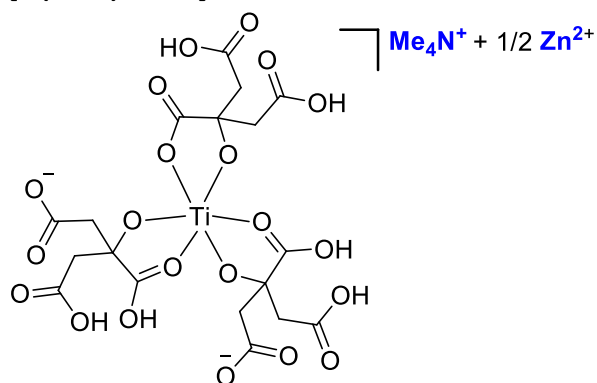
Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in water (10 mL) at 0 °C in a 50 milliliters round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium trichloride ethoxide TICET (0.996 g, 5 mmol) was slowly added by portions. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Calcium carbonate (0.250 g, 2.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. The pH was adjusted from 1 to 2 by dropwise addition of an aqueous solution of potassium hydroxide 3 N. The mixture was stirred overnight at room temperature thus giving a white precipitate. The solid was filtered, washed with cold distillate water (5 mL) and dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with 40% yield (1.42 g).

Anal. Calculated for $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: C, 30.69; H, 3.01. Found: C, 30.75; H, 3.14.

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 20 °C): δ 2.71 (d, J = 13.9 Hz, 6H), 2.96 (d, J = 13.9 Hz, 6H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.34, 88.33, 173.77, 185.98 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1707, 1603, 1454, 1371, 1233, 1220, 1091, 852, 664, 558 cm^{-1} .

[Ti(H₂Cit)₃Me₄N]₂Zn

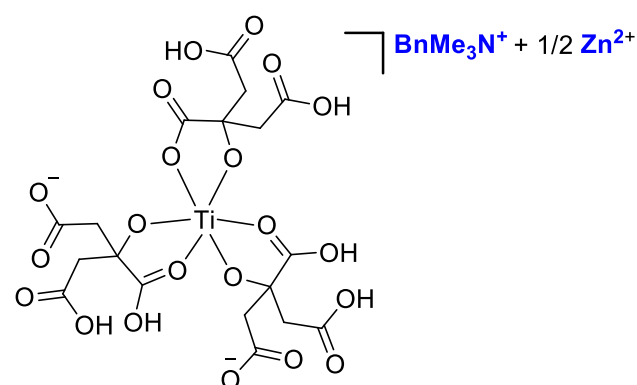
Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. Tetramethylammonium hydroxide (0.415 g, 5 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (3.56 g).

Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃Me₄N]₂Zn : C, 36.45; H, 4.17 ; N, 1.96. Found: C, 36.32; H, 4.56; N, 1.85.

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.72 (d, *J* = 15.7 Hz, 6H), 2.94 (d, *J* = 15.7 Hz, 6H), 3.11 (s, 12H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, D₂O, 20 °C): δ 43.38, 55.31, 88.32, 173.86, 186.12 ppm.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1702, 1621, 1488, 1354, 1169, 649, 559cm⁻¹.

[Ti(H₂Cit)₃BnMe₃N]₂Zn

Citric acid (2.88 g, 15 mmol) was dissolved in ice-cold isopropanol (10 mL) in 50 milliliters round bottom flask equipped with a magnetic stirrer. To the stirred solution, titanium isopropoxide (1.42 g, 5 mmol) was slowly added. The mixture was stirred for one hour at 0 °C. Zinc carbonate basic (0.274 g, 0.5 mmol) was added and the solution was stirred for one hour. Benzyltrimethylammonium hydroxide (0.836 g, 5 mmol) was added and the mixture was stirred overnight at 25 °C. All volatiles were removed under vacuum. The white precipitate was dried under vacuum at 100 °C. The product was a white powder with quantitative yield (4.00 g).

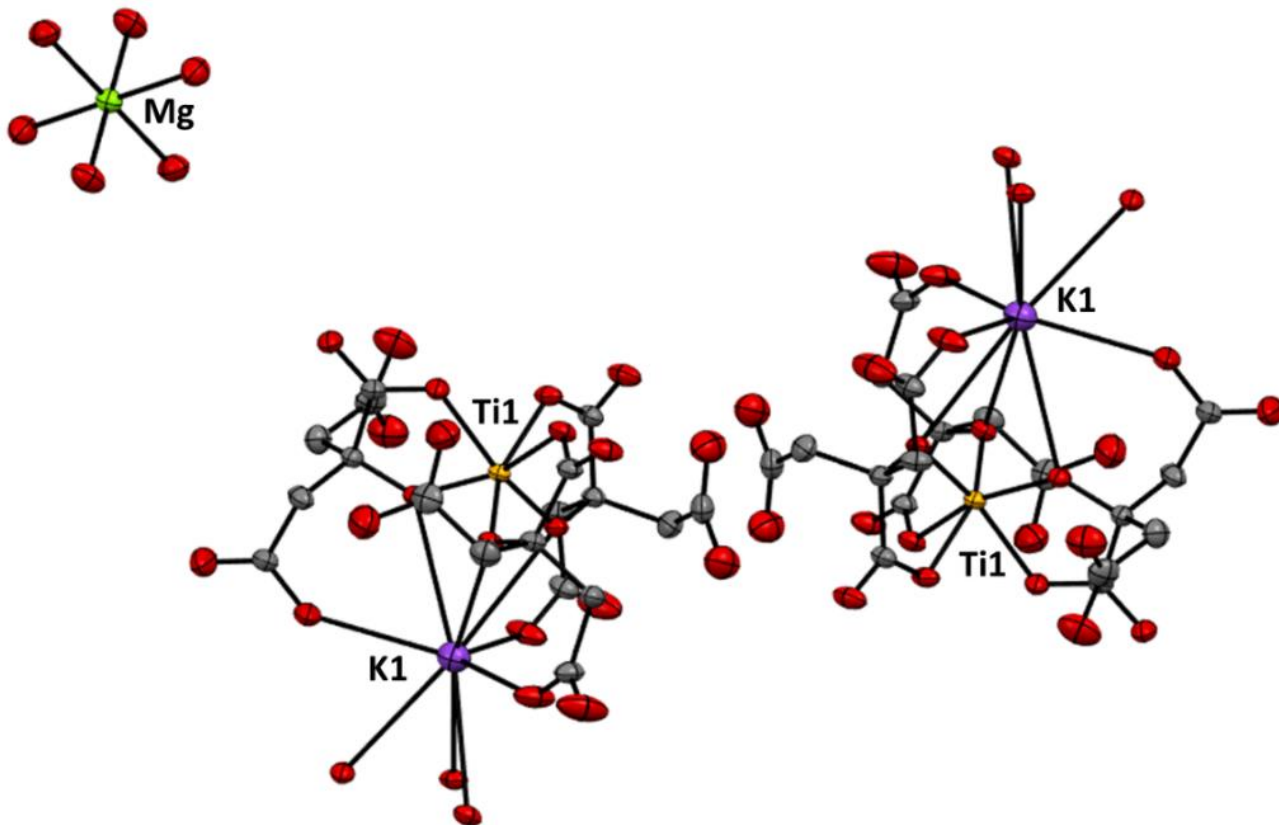
Anal. Calculated for [Ti(H₂Cit)₃BnMe₃N]₂Zn : C, 41.93; H, 4.40 ; N, 1.75. Found: C, 41.32; H, 4.72; N, 1.65

¹H NMR (500 MHz, D₂O, 20 °C): δ 2.65 (d, *J* = 15.3 Hz, 6H), 2.92 (d, *J* = 15.3 Hz, 6H), 2.96 (s, 9H), 4.43 (s, 2H), 7.40 (m, 5H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, D_2O , 20 °C): δ 43.36, 52.33, 88.27, 127.35, 129.13, 130.770, 132.75, 173.79, 186.00 ppm.

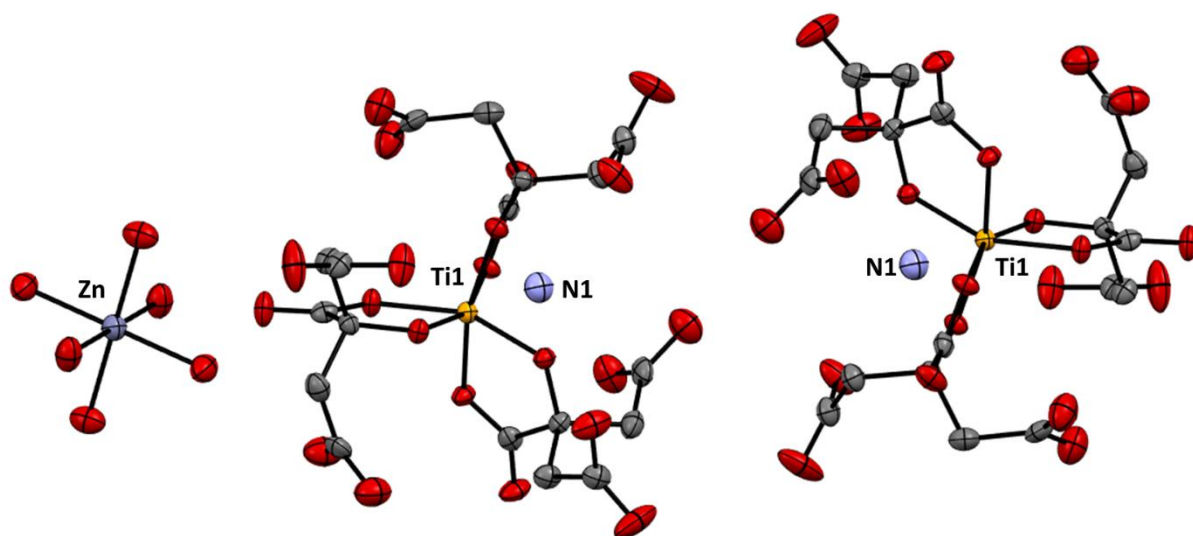
FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1695, 1605, 1492, 1384, 1174, 852, 653, 554 cm^{-1} .

Crystal data for titanium citrate salts $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$



Compound reference	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{K}]_2\text{Mg}$
Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{K}_2\text{MgO}_{48}\text{Ti}_2$
Crystal system	Trigonal
Space group	$\text{P}3^-$
$a/\text{\AA}$	15.5178(2)
$b/\text{\AA}$	15.5178(2)
$c/\text{\AA}$	7.6663(6)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Cell volume	1597.26(3)
R-Factor (%)	4.79

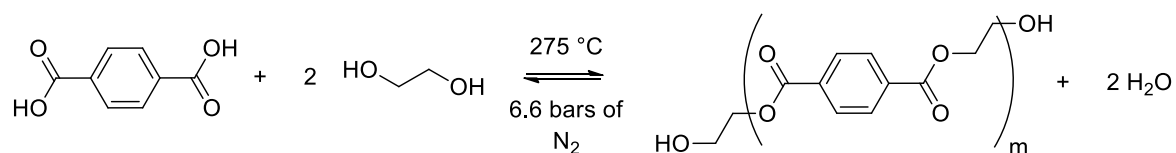
Crystal data for titanium citrate salt $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$



Compound reference	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$
Chemical formula	$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{ZnO}_{48}\text{Ti}_2$
Crystal system	Trigonal
Space group	$P3^-$
$a/\text{\AA}$	15.5391(3)
$b/\text{\AA}$	15.5391(3)
$c/\text{\AA}$	7.6956(2)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	120.00
Cell volume	1610.19(4)
R-Factor (%)	5.91

Chapter 2: Polymerization results

Direct esterification step (DE)



Polycondensation step (PC)

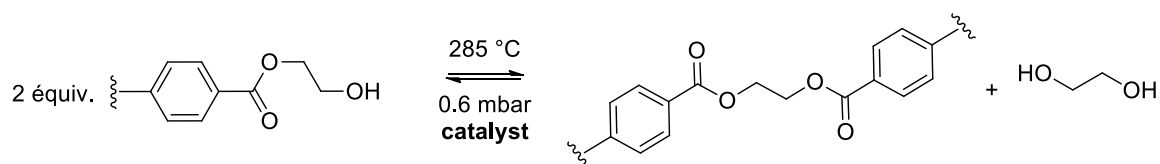


Table 1. Polymerisation time and colour results obtained with different catalysts. Addition of catalyst before the polycondensation step (catalyst loading: 250 ppm of Sb or 7 ppm of Ti). No addition of additives or co-catalysts. (**Chapter 2 IV**)

Catalyst	Polymerization time (min)			Colour results		
	DE	PC	Sum	L*	a*	b*
Sb₂O₃	105	84	189	71.8	-2.54	11.35
AC 422	90	90	180	74.99	-2.21	20.62
AC 436	90	68	158	73.95	-3.48	18.25
PC 64	90	123	213	77.95	-2.72	11.97
[Ti(H₂Cit)₃]Li₂	90	107	197	73.74	-2.94	16.97
[Ti(H₂Cit)₃]Na₂	90	120	210	72.44	-2.36	16.87
[Ti(H₂Cit)₃]K₂	90	98	188	74.23	-1.74	17.80
[Ti(H₂Cit)₃](Me₄N)₂	90	95	185	73.31	-2.71	14.00
[Ti(H₂Cit)₃](Bu₄N)₂	90	94	184	72.72	-3.14	15.32
[Ti(H₂Cit)₃Li]₂Zn	90	93	183	75.05	-3.04	16.70
[Ti(H₂Cit)₃Na]₂Zn	90	103	193	75.26	-2.72	15.08
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Zn	90	101	191	73.99	-1.99	17.47
[Ti(H₂Cit)₃NH₄]₂Zn	90	76	166	74.70	-2.96	14.99
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Mg	90	106	196	75.43	-2.73	15.79
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Ca	90	106	196	75.18	-2.61	14.89
[Ti(H₂Cit)₃(BnMe₃N)]₂Zn	90	90	180	74.18	-2.21	12.52

Table 2. Polymers properties obtained with different catalysts (catalyst loading: 250 ppm. of Sb or 7 ppm. of Ti). No addition of additives or co-catalysts. (Chapter 2 IV)

Catalyst	$[\eta]$ (dL/g)	DEG content (%mol)	[COOH] (meq/kg PET)	Mn (kg/mol)	Ip (Mw/Mn)
Sb₂O₃	0.68	3.6	22	39	1.85
AC 422	0.69	3.7	21	42	1.78
AC 436	0.71	4.0	17	41	1.82
PC 64	0.69	4.1	21	37	1.78
[Ti(H₂Cit)₃]Li₂	0.72	3.4	42	35	1.80
[Ti(H₂Cit)₃]Na₂	0.72	3.2	21	34	1.82
[Ti(H₂Cit)₃]K₂	0.71	4.0	24	37	1.76
[Ti(H₂Cit)₃](Me₄N)₂	0.72	3.5	32	35	1.83
[Ti(H₂Cit)₃](Bu₄N)₂	0.72	3.8	11	35	1.83
[Ti(H₂Cit)₃Li]₂Zn	0.7	3.9	28	38	1.74
[Ti(H₂Cit)₃Na]₂Zn	0.71	3.9	30	38	1.76
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Zn	0.71	4.1	33	37	1.78
[Ti(H₂Cit)₃NH₄]₂Zn	0.7	4.1	28	35	1.80
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Mg	0.71	4.2	38	35	1.80
[Ti(H₂Cit)₃K]₂Ca	0.72	4.2	33	37	1.76
[Ti(H₂Cit)₃(BnMe₃N)]₂Zn	0.71	3.9	25	38	1.76

Table 3. Polymerisation time and colour results obtained with different catalysts. Addition of catalyst before the polycondensation step (catalyst loading: 7 ppm of Ti). Addition of additives before the first step (additive loading: LXR-518, 5 ppm of phosphorus; VN115694 and VN115695, 51 ppm of Zn; CoDEP, 15 ppm of Co). (Chapter 2 V)

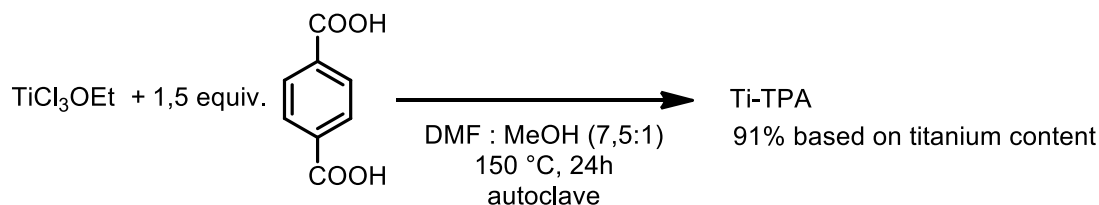
Catalyst	Additive	Polymerization time (min)			Colour results		
		DE	PC	DE	L*	a*	b*
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	LXR-518	90	91	181	75.61	-2.68	12.02
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	VN115694	85	57	142	72.59	-2.41	13.43
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	VN115695	90	65	155	73.23	-1.82	13.92
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	CoDEP	90	74	164	72.01	-1.82	13.77
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	LXR-518	90	95	185	74.28	-2.66	10.73
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	VN115694	85	59	144	75.21	-2.64	12.78
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	VN115695	85	58	143	75.29	-2.50	12.2

Table 4. Polymerisation time and colour results obtained with different catalysts. Addition of catalyst before the polycondensation step (catalyst loading: 7 ppm of Ti). Addition of additives before the first step (additive loading: LXR-518, 5 ppm of phosphorus; VN115694 and VN115695, 51 ppm of Zn; CoDEP, 15 ppm of Co).

Catalyst	Additive	$[\eta]$ (dL/g)	DEG content (%mol)	$[\text{COOH}]$ (meq/kg PET)	Mn (kg/mol)	Ip (Mw/Mn)
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	LXR-518	0.74	3.4	30	37	1.81
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	VN115694	0.67	3.0	50	34	1.79
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	VN115695	0.68	3.0	30	41	1.76
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3\text{NH}_4]_2\text{Zn}$	CoDEP	0.7	3.9	27	35	1.77
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	LXR-518	0.7	3.2	14	37	1.76
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	VN115694	0.67	2.9	17	35	1.74
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{Cit})_3(\text{BnMe}_3\text{N})]_2\text{Zn}$	VN115695	0.66	2.8	33	34	1.76

Chapter 3: Catalysts synthesis

Ti-TPA



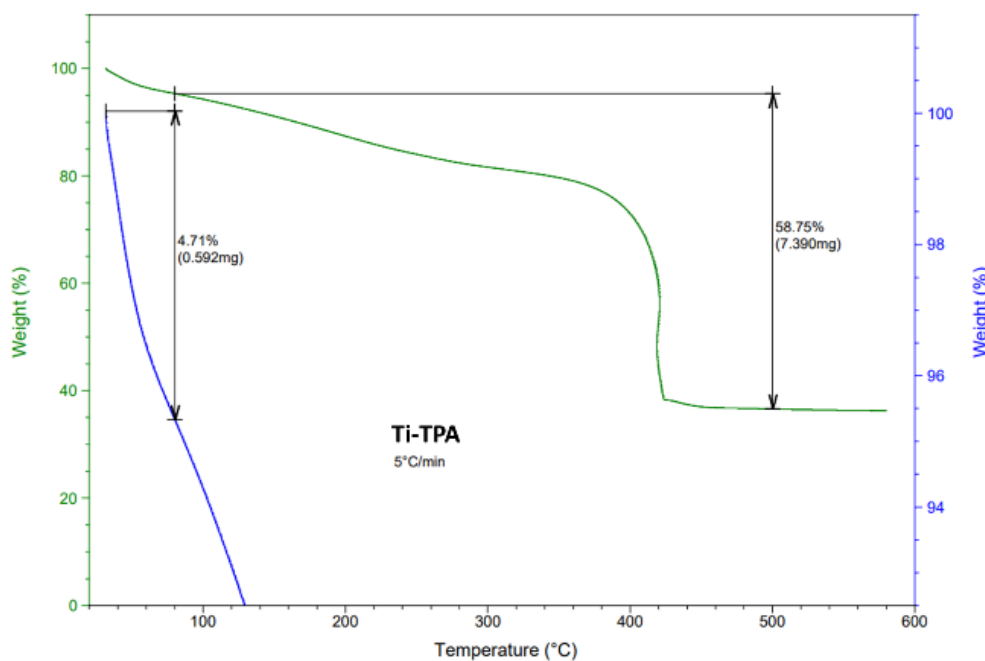
Terephthalic acid (1.5 eq, 9 mmol, 1.495 g) was dissolved in a mixture of dry DMF (15 mL) and dry MeOH (2 mL) under argon. After the complete dissolution of the diacid, TiCl_3OEt (1 eq, 6 mmol, 1.197 g) was added in one portion under argon. The brown solution was stirred for 30 minutes at room temperature then 24 hours at 150 °C (oil bath). A pale brown precipitate was formed during the reaction. After cooling to room temperature, the pale brown powder was filtered and was washed with technical DMF (2 x 20 mL), EtOH (3 x 20 mL) and distilled water (3 x 20 mL). The white precipitate was dried under air, crushed and dried in oven at 120 °C during 2 days under vacuum.

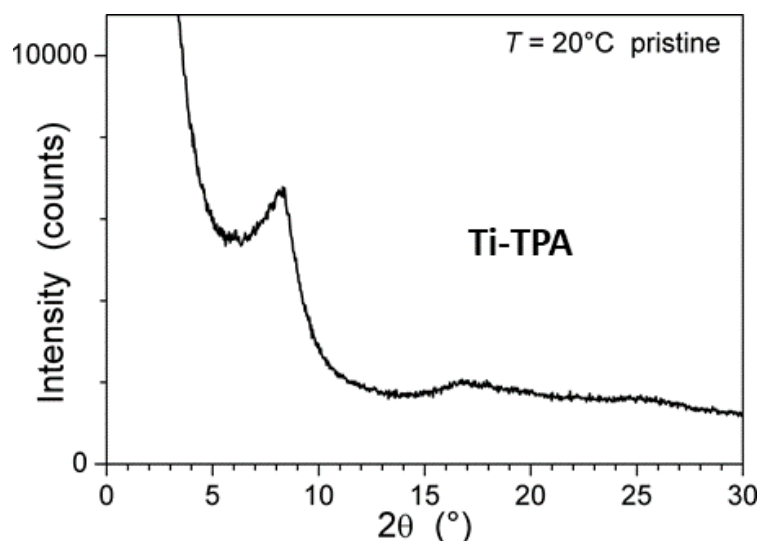
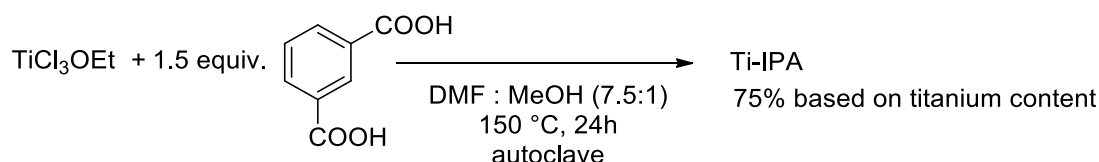
Anal. Calculated for MIL-125(Ti) with the formula $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$ ¹⁶⁵: C, 36.87; H, 1.81. Found: C, 37.64; H, 3.57; N, 1.28.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1643, 1563, 1506, 1392, 1105, 1069, 744, 550 cm^{-1}

ATG: 40w% of titanium dioxide after calcination.

Thermal analysis of TI-TPA with a heating ramp of 5 °C per minute



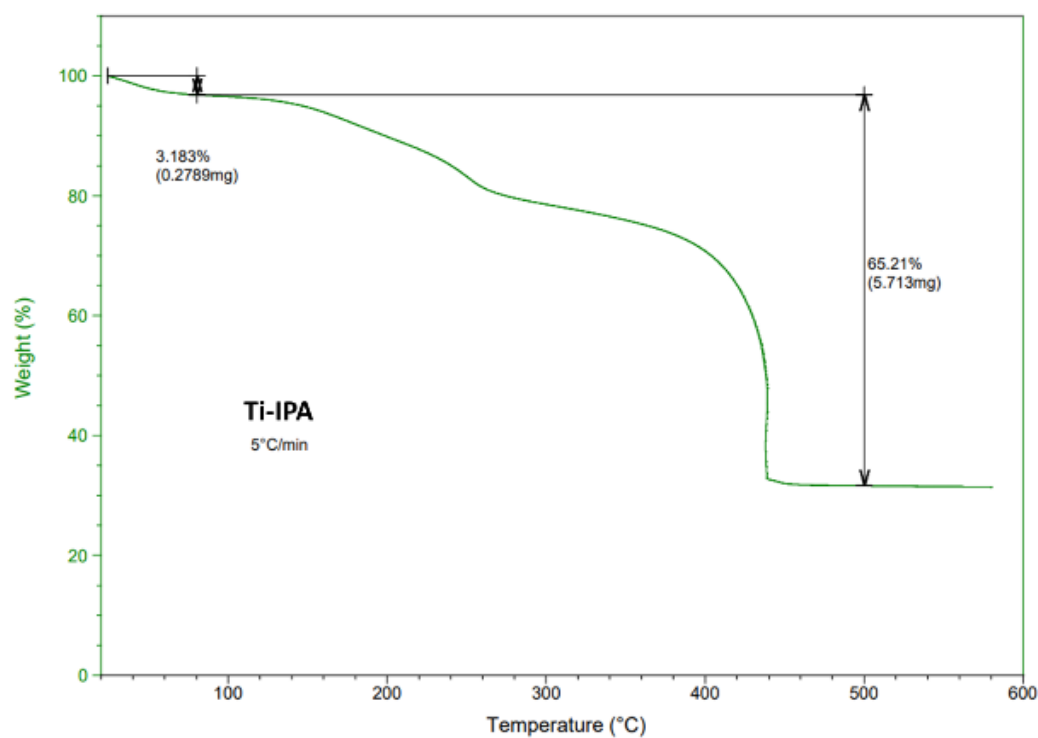
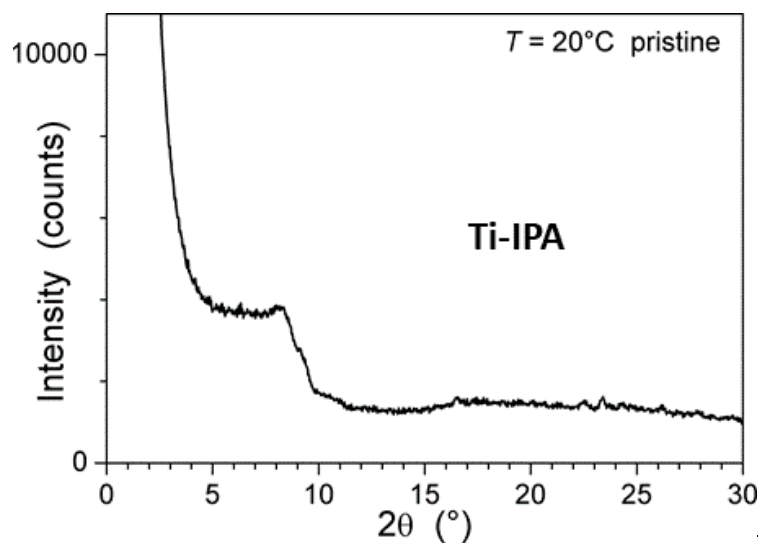
SAXS Pattern of TI-TPA**Ti-IPA**

Isophthalic acid (1.5 eq, 9 mmol, 1.495 g) was dissolved in a mixture of dry DMF (15 mL) and dry MeOH (2 mL) under argon. After complete dissolution of the diacid, TiCl_3OEt (1 eq, 6 mmol, 1.197 g) was added in one portion under argon. The brown solution was stirred for 30 minutes at room temperature then 24 hours at 150 °C. A pale brown precipitate was formed during the reaction. After cooling to room temperature, the pale brown powder was filtered and was washed with technical DMF (2 x 20 mL), EtOH (3 x 20 mL) and distilled water (3 x 20 mL). The white precipitate was dried under air, crushed and dried in oven at 120 °C during 2 days under vacuum.

Anal. Calculated for MIL-125(Ti) with the formula $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_6$ ¹⁶⁵: C, 36.87; H, 1.81. Found: C, 37.64; H, 3.57; N, 1.28.

FTIR : ν (pure, diamond orbit): 1651, 1607, 1545, 1397, 1105, 1069, 744, 703, 464 cm^{-1}

ATG: 38 w% of titanium dioxide after calcination.

Thermal analysis of TI-IPA with a heating ramp of 5 °C per minute**SAXS Pattern of TI-IPA**

Chapter 3: Polymerization results

Table 5. Polymerisation time and colour results obtained with Ti-TPA or Ti-IPA. Addition of catalyst before the esterification step (DE) or the polycondensation step (PC). Catalyst loading: 7 ppm of Ti. Addition of additives before the first step. Additive loading LXR-518, 5 ppm of phosphorus.

Catalyst	Catalyst added step	Additive	Polymerization time (min)			Colour results		
			DE	PC	Sum	L*	a*	b*
Ti-TPA	DE	None	85	90	175	76.97	-2.98	13.12
Ti-TPA	PC	None	90	94	184	73.71	-1.81	14.4
Ti-TPA	PC	LXR-518 (5 ppm of phosphorus)	90	117	207	75.51	-2.65	9.95
Ti-IPA	DE	None	85	80	165	75.01	-2.49	12.49
Ti-IPA	PC	None	90	89	179	73.83	-2.26	14.7
Ti-IPA	PC	LXR-518 (5 ppm of phosphorus)	90	116	206	76.46	-2.59	10.30

Table 6. Polymers properties. Addition of catalyst before the esterification step (DE) or the polycondensation step (PC). Catalyst loading: 7 ppm of Ti. Addition of additives before the first step. Additive loading: LXR-518, 5 ppm of phosphorus.

Catalyst	Catalyst added step	Additive	$[\eta]$ (dL/g)	DEG content (%mol)	[COOH] (meq/kg PET)	Mn (kg/mol)	Ip (Mw/Mn)
Ti-TPA	DE	None	0.68	2.4	20	33	1.79
Ti-TPA	PC	None	0.69	3.5	15	35	1.74
Ti-TPA	PC	LXR-518 (5 ppm of phosphorus)	0.75	3.3	17	38	1.76
Ti-IPA	DE	None	0.69	2.4	23	35	1.77
Ti-IPA	PC	None	0.69	3.8	23	33	1.82
Ti-IPA	PC	LXR-518 (5 ppm of phosphorus)	0.74	3.3	24	36	1.81

Références

- (1) Rex, W. J.; Tennant, D. J. Polymeric Linear Terephthalic Esters. US2465319A, March 22, **1949**.
- (2) Aftalion, F. *A History of the International Chemical Industry*; Chemical Heritage Foundation, **2001**.
- (3) Jog, J. P. *J Macromol Sci Polymer Rev* **1995**, 35 (3), 531–553.
- (4) Chuah, H. H. Poly(Trimethylene Terephthalate). In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, **2001**.
- (5) Konishi, T.; Miyamoto, Y. *Polym J* **2010**, 42 (4), 349–353.
- (6) Benavides, P. T.; Dunn, J. B.; Han, J.; Biddy, M.; Markham, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (8), 9725–9733.
- (7) Choudhary, K.; Sangwan, K. S.; Goyal, D. *Procedia CIRP* **2019**, 80, 422–427.
- (8) Tomás, R. A. F.; Bordado, J. C. M.; Gomes, J. F. P. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (10), 7421–7469.
- (9) *Chem. Eng. News* **1971**, 49 (1), 31.
- (10) Di Serio, M.; Tesser, R.; Ferrara, A.; Santacesaria, E. *J Mol Catal A Chem* **2004**, 212 (1), 251–257.
- (11) Köpnick, H.; Schmidt, M.; Brüggling, W.; Rüter, J.; Kaminsky, W. Polyesters. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000; p a21_227.
- (12) Quentin, J.-P. PET ou polyéthylène téréphtalate <https://www-techniques-ingenieur-fr.scd-rproxy.u-strasbg.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/pet-ou-polyethyleneterephtalate-j6488/> (accessed Mar 17, **2020**).
- (13) Hwang, D.-R.; Wang, C.-T.; Wang, H.-C. United States Patent Application: 0190382331 - PROCESS FOR PREPARING BIS(2-HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE. 20190382331, A1.
- (14) Chien, C.-C.; Lin, C.-C. United States Patent Application: 0180340041 - PROCESS FOR PRODUCING A POLYESTER. 20180340041, A1.
- (15) Hovenkamp, S. G.; Munting, J. P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1970**, 8 (3), 679–682.
- (16) Patkar, M.; Jabarin, S. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47 (10), 1749–1763.
- (17) Nichols, C. S.; Moore, T. C.; Huenefeld, D. A. Solid Phase Polymerization Catalyst System. WO2008008813A2, January 17, **2008**.
- (18) Papaspyrides, C. D.; Vouyiouka, S. N. *Solid State Polymerization*; John Wiley & Sons, **2009**.
- (19) Zimmerman, H.; Kim, N. T. *Polym. Eng. Sci.* **1980**, 20 (10), 680–683.
- (20) Bailey, W. J.; Barclay, Robert. *J. Org. Chem.* **1956**, 21 (3), 328–331.
- (21) Buxbaum, L. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7 (3), 182–190.
- (22) McNeill, I. C.; Bounekhel, M. *Polym. Degrad. Stab.* **1991**, 34 (1), 187–204.
- (23) Scheirs, J.; Long, T. E. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*; John Wiley & Sons, **2003**.
- (24) Hornof, V. J. *Macromol. Sci. A* **1981**, 15 (3), 503–514.
- (25) Otton, J.; Ratton, S. J. *Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, 29 (3), 377–391.
- (26) Chen, J.-W.; Chen, L.-W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36 (17), 3073–3080.
- (27) Chen, J.-W.; Chen, L.-W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1998**, 36 (17), 3081–3087.
- (28) Chen, J.-W.; Chen, L.-W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, 37 (12), 1797–1803.
- (29) Reimschuessel, H. K. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, 19 (1), 117–125.
- (30) De Cort, S.; Godts, F.; Moreau, A. Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications https://ilsi.eu/wp-content/uploads/sites/3/2018/06/PET-ILSI-Europe-Report-Update-2017_interactif_FIN.pdf (accessed Mar 19, **2020**).
- (31) Yoda, K.; Tsuboi, A.; Wada, M.; Yamadera, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, 14 (9), 2357–2376.
- (32) MacDonald, W. A. *Polymer International* **2002**, 51 (10), 923–930.

- (33) Edge, M.; Wiles, R.; Allen, N. S.; McDonald, W. A.; Mortlock, S. V. *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 53 (2), 141–151.
- (34) Ladasiu Ciolacu, C. F.; Roy Choudhury, N.; Dutta, N. K. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (4), 875–885.
- (35) Tomita, K. *Polymer* **1976**, 17 (3), 221–224.
- (36) Chung, J. S. J. *Macromol. Sci. A* **1990**, 27 (4), 479–490.
- (37) Apicella, B.; Serio, M. D.; Fiocca, L.; Po, R.; Santacesaria, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69 (12), 2423–2433.
- (38) Wolf, K.-H.; Küster, B.; Herlinger, H.; Tschang, C.-J.; Schollmeyer, E. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1978**, 68 (1), 23–37.
- (39) Maerov, S. B. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1979**, 17 (12), 4033–4040.
- (40) El-Toufaily, F.-A.; Feix, G.; Reichert, K.-H. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, 44 (3), 1049–1059.
- (41) Kushimoto, T.; Ozawa, Y.; Baba, A.; Matsuda, H. *Catal. Today* **1993**, 16 (3–4), 571–578.
- (42) Weingart, F. Titankatalysatoren Bei Der Herstellung von Polyethylenterephthalat – Untersuchungen Zu Wirkung Und Katalysemechanismus, Univeristé de Stuttgart, **1994**.
- (43) Hovenkamp, S. G. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1971**, 9 (12), 3617–3625.
- (44) Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance) <http://www.legislation.gov.uk/eur/2011/10/annex/i> (accessed Apr 1, **2020**).
- (45) Antimony in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf (accessed Apr 1, **2020**).
- (46) Caldwell, J. R.; Wellman, J. W. Organo-Titanium Catalysts for the Preparation of Polyesters. US2727881A, December 20, **1955**.
- (47) Rafler, G. D.; Wachsen, O. D. C.; Reichert, K.-H. P. D. Verfahren zur Stabilisierung der Schmelzeviskosität von Zinn-, Titan- und/oder Zirkoniumverbindungen als Katalysator und/oder Initiator enthaltender aliphatischer oder aromatisch-aliphatischer Homo- oder Copolyester und Verwendung einer Verbindung, die mindestens einen Tropolonring aufweist als Maskierungsmittel in Polyesterschmelzen. DE19537365C1, December 19, **1996**.
- (48) Bander, J. A.; Lazarus, S. D.; Twilley, I. C. Catalytic Process for Preparation of Polyesters. 4260735, April 7, **1981**.
- (49) Barfurth, D.; Nestler, H. Water-Soluble Triethanolamine Titanates. US4621148A, November 4, **1986**.
- (50) Otto, B.; Seidel, E. Catalyst for the Production of Polyester, Use of the Catalyst for the Production of Polyester, and Polyester Obtained by the Use of the Catalyst. US20090312508A1, December 17, **2009**.
- (51) Guo, X. D.; Otto, B. D.; Thiele, U. D. Katalysator zur Darstellung von Polyestern, seine Herstellung und Verwendung. EP1031590B1, September 1, **2004**.
- (52) Production of Aromatic Polyesters. GB1338091A, November 21, **1973**.
- (53) Dowling, C. M.; Seshadri, S. S. Polyester Polycondensation with Titanyl Oxalate Catalyst and a Catalyst Enhancer. EP1114838B1, November 22, **2006**.
- (54) Polyester Catalysts. GB1421972A, January 21, **1976**.
- (55) Kim, C. Y.; Cho, H. N.; Yoo, H. W.; Kim, H. J. Method for the Preparation of Polyester by Use of Composite Catalyst. US5714570A, February 3, **1998**.
- (56) Bellamy, A. M.; Lindall, C. M.; McIntosh, C. H.; Partridge, M. G.; Young, J. A.; Davies, S. C. Esterification Catalyst, Polyester Process and Polyester Article. US7767612B2, August 3, **2010**.
- (57) Dowling, C. M.; Chen, B.; Seshadri, S. R. Polyester Polycondensation with Catalyst and a Catalyst Enhancer. US6372879B1, April 16, **2002**.
- (58) Lee, S.; Park, S.; Jung, J.; Han, K.; Hong, S.; Kook, Y.; Kim, J. Resin Composition for Manufacturing Thermoplastic Polyester Resin by Using Green Catalyst. EP2765150A1, August 13, **2014**.

- (59) Wang, X.; Du, W. Titanium-Germanium Composite Catalyst for Polyester Synthesis and Application Thereof. CN110054763 (A).
- (60) Putzig, D. E.; McBride, E. F.; Hamilton, C. A.; Smith, A. C. Stable Aqueous Solutions Comprising Titanium and Zinc and Process Therewith. US6855797B2, February 15, **2005**.
- (61) Eng, J. H. Compositions de catalyseur titane-zirconium et utilisation de celles-ci. WO2004011139A1, February 5, **2004**.
- (62) Zoetbrood, G. J. Process of Using Germanium Dioxide as a Polyester Condensation Catalyst. US3377320A, April 9, **1968**.
- (63) Gilmer, J. W.; Neu, R. P.; Liu, Y. J.; Jen, A. K.-Y. *Polym. Eng. Sci.* **1995**, 35 (17), 1407–1412.
- (64) Švec, P.; Hubená, P.; Růžicková, Z.; Holubová, J.; Pouzar, M.; Merna, J.; Růžicka, A. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, 30 (1), 20–25.
- (65) Norman, F. Aluminates as Ester-Interchange Catalysts in Making Polyesters. US2711402A, June 21, **1955**.
- (66) Shah, T. H.; Bhatti, J. I.; Gamlen, G. A.; Dollimore, D. *Polymer* **1984**, 25 (9), 1333–1336.
- (67) Zimmermann, H.; Lohmann, P. *Acta. Polym.* **1980**, 31 (11), 686–693.
- (68) Tomita, K. *Polymer* **1973**, 14 (2), 50–54.
- (69) Yang, J.; Xia, Z.; Kong, F.; Ma, X. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (1), 53–58.
- (70) Flat to Higher Pricing for Polyolefins, PS, PVC and PET <https://www.ptonline.com/blog/post/flat-to-higher-pricing-for-polyolefins-ps-pvc-and-pet> (accessed Aug 7, **2020**).
- (71) Al-Azzawi, F. Degradation Studies on Recycled Polyethylene Terephthalate, London Metropolitan University, **2015**.
- (72) Yaroshevsky, A. A. *Geochem. Int.* **2006**, 44 (1), 48–55.
- (73) Dioxyde de titane | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail <https://www.anses.fr/fr/content/dioxyde-de-titane> (accessed Aug 10, **2020**).
- (74) Tomita, K.; Ida, H. *Polymer* **1975**, 16 (3), 185–190.
- (75) Flores, I.; Demarteau, J.; Müller, A. J.; Etxeberria, A.; Irusta, L.; Bergman, F.; Koning, C.; Sardon, H. *Eur. Polym. J.* **2018**, 104, 170–176.
- (76) Sainani, J. B.; Vimalkumar, M. P. Novel Titanium Glycolate Catalyst and Process for the Preparation Thereof. US20140005350A1, January 2, **2014**.
- (77) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley.; **2001**; Vol. 24.
- (78) Putzig, D. E. Esterification Catalysts and Processes Therefor and Therewith. US6166170A, December 26, **2000**.
- (79) Wiegner, J.-P.; Voerckel, V.; Runkel, D.; Eckert, R. Nouveau catalyseur à base de titane présentant d'excellentes activité et sélectivité dans des réactions de polycondensation. WO2009118600A2, October 1, **2009**.
- (80) Borman, W. F. H.; Shannon, T. G. Improved Polyesterification Catalyst. EP0634435A1, January 18, **1995**.
- (81) Putzig, D. E. Alcoxylated Phosphite Ester and the Same Procedure. ES2294698T3, April 1, **2008**.
- (82) 稲川泰広; Inagawa Y.; 稲川泰広; 上垣内善規; Uekakiuchi Y.; 上垣内善規; 灘波朋也; Namba T.; 灘波朋也. Method for producing polyester. JP2015017219A, January 29, **2015**.
- (83) Moore, T. C.; Thompson, D. E.; Griffith, S. S.; Nichols, C. S.; Humelsine, B. M.; Schiavone, R. J. Polyester Preforms Useful for Enhanced Heat-Set Bottles. US7094863B2, August 22, **2006**.
- (84) Bellamy, A. M.; Lindall, C. M.; McIntosh, C. H.; Partridge, M. G.; Young, J. A.; Davies, S. C. Esterification Catalyst, Polyester Process and Polyester Article. US7767612B2, August 3, **2010**.
- (85) Schoennagel, M.; Cooper, A. T. Method for the Production of a Titanium Containing Catalyst, Titanium Containing Catalyst, Method for the Production of Polyester and Polyester. WO2014122070A1, August 14, **2014**.
- (86) Schoennagel, M. Catalyst Mixture and Method for the Production of Polyesters with High Viscosity. US20120088898A1, April 12, **2012**.

- (87) 旦浩一; Tan K.; 旦浩一; 陽一郎田中; Tanaka Y.; 田中陽一郎; 本白水崇光; Motoshiromizu T.; 本白水崇光. Composition de polyester et procédé de production de celui-ci. JP2016079341A, May 16, **2016**.
- (88) Ziegler, K. *Angew. Chem.* **1964**, 76 (13), 545–553.
- (89) Böhm, L. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 (41), 5010–5030.
- (90) Natta, G. *J Polym Sci.* **1959**, 34 (127), 21–48.
- (91) Shamiri, A.; Chakrabarti, M. H.; Jahan, S.; Hussain, M. A.; Kaminsky, W.; Aravind, P. V.; Yehye, W. A. *Materials (Basel)* **2014**, 7 (7), 5069–5108.
- (92) Goodall, B. L. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63 (3), 191–195.
- (93) Pino, P.; Mülhaupt, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19 (11), 857–875.
- (94) Kaminsky, W. *Dalton Trans.* **1998**, No. 9, 1413–1418.
- (95) Guo, L.; Li, W.; Feng, W.; Zhang, Z.; Zhang, S. *J. Alloys Compd.* **2014**, 602, 66–71.
- (96) Batyrshin, A. Z.; Bukatov, G. D.; Salakhov, I. I.; Sergeev, S. A.; Mats'ko, M. A.; Barabanov, A. A.; Sakhabutdinov, A. G. *Pet. Chem.* **2019**, 59 (2), 167–173.
- (97) Kashiwa, N. *J. Polym. Sci. Pol. Chem* **2004**, 42 (1), 1–8.
- (98) Zahedi, R.; Taromi, F. A.; Mirjahanmardi, S. H.; Haghighi, M. N.; Jadidi, K.; Jamjah, R. *Adv. Polym. Technol.* **2018**, 37 (1), 144–153.
- (99) Kesti, M. R.; Coates, G. W.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (24), 9679–9680.
- (100) Sita, L. R. From Heterogeneous Ziegler - Natta to Homogeneous Single-Center Group 4 Organometallic Catalysts: A Primer on the Coordination Polymerization of Olefins. In *Materials Science and Technology*; Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2012**; pp 25–66.
- (101) Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P. *Appl Petrochem Res* **2015**, 5 (3), 153–171.
- (102) Rieger, B.; Janiak, C. *Angew. Makromolek. Chem* **1994**, 215 (1), 35–46.
- (103) Thushara, K. S.; Gnanakumar, E. S.; Mathew, R.; Ajithkumar, T. G.; Rajamohanam, P. R.; Bhaduri, S.; Gopinath, C. S. *Dalton Trans.* **2012**, 41 (37), 11311–11318.
- (104) Sozzani, P.; Bracco, S.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Camurati, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (42), 12881–12893.
- (105) Grau, E.; Lesage, A.; Norsic, S.; Copéret, C.; Monteil, V.; Sautet, P. *ACS Catal.* **2013**, 3 (1), 52–56.
- (106) Seenivasan, K.; Sommazzi, A.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Groppo, E. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (31), 8648–8656.
- (107) D'Anna, V.; Norsic, S.; Gajan, D.; Sanders, K.; Pell, A. J.; Lesage, A.; Monteil, V.; Coperet, C.; Pintacuda, G.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (32), 18075–18087.
- (108) Denkwitz, Y.; Schuster, O.; Winter, A. High Performance Ziegler-Natta Catalyst Systems, Process for Producing Such MgCl₂ Based Catalysts and Use Thereof. WO2014079969A1, May 30, **2014**.
- (109) Cui, X.; Bai, Q.; Ma, K.; Yang, M.; Liu, B. *Polymers* **2017**, 9 (11), 627–637.
- (110) Sarma, K. R.; Padmanabhan, S.; Patel, V. *Anal. Methods* **2010**, 2 (7), 912–915.
- (111) Su, J.; Cheng, C. P.; Schumann, W. K. Method for Recovering Titanium (Halo) Alkoxide from a Waste Liquid. US20190184306A1, June 20, **2019**.
- (112) McLaren, K. *J. Soc. Dye. Colour.* **1976**, 92 (9), 338–341.
- (113) Patkar, M.; Jabarin, S. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47 (10), 1749–1763.
- (114) Lecomte, H. A.; Liggat, J. J. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (4), 681–689.
- (115) Naviglio, D.; Salvatore, M. M.; Limatola, M.; Langella, C.; Faralli, S.; Ciaravolo, M.; Andolfi, A.; Salvatore, F.; Gallo, M. *Nutrients* **2018**, 10 (11), 1647–1657.
- (116) Silva, A. M. N.; Kong, X.; Parkin, M. C.; Cammack, R.; Hider, R. C. *Dalton Trans.* **2009**, No. 40, 8616–8625.
- (117) Francis, A. J.; Dodge, C. J.; Gillow, J. B. *Nature* **1992**, 356 (6365), 140–142.
- (118) A. Seza Bastug; Sinem Gokturk; Tuba Sismanoglu. *Rev. Inorg. Chem.* **2007**, 27 (1), 53–65.
- (119) Deng, Y.-F.; Zhou, Z.-H. *J. Coord. Chem.* **2009**, 62 (9), 1484–1491.

- (120) Farbun, I. A.; Romanova, I. V.; Terikovskaya, T. E.; Dzanashvili, D. I.; Kirillov, S. A. *Russ J Appl Chem* **2007**, *80* (11), 1798–1803.
- (121) Brown, M. A.; Kropf, A. J.; Paulenova, A.; Gelis, A. V. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (17), 6446–6454.
- (122) Bouhlassa, S.; Guillaumont, R. *J Less Common Met* **1984**, *99* (1), 157–171.
- (123) Kao, C.-F.; Yang, W.-D. *Appl. Organometal. Chem* **1999**, *13*, 383–397.
- (124) Durán, P.; Capel, F.; Gutierrez, D.; Tartaj, J.; Bañares, M. A.; Moure, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (7), 1828–1836.
- (125) Iwase, K.; Kasuga, S.; Kawai, T.; Matsushima, Y. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, *64* (1), 170–177.
- (126) 李道荣; 张木; 李申; 刘润田; 段素华; 柳欢; 黄成宇; 张本宇; 徐翠莲. The preparation method of one plant growth regulators Titanium Citrate ammonium. CN109824506A, May 31, **2019**.
- (127) Engelberg, N.; Bino, A.; Tshuva, E. Y. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *503*, 119429.
- (128) Yamabi, S.; Imai, H. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (2), 609–614.
- (129) Lencka, M. M.; Riman, R. E. *Chem. Mater.* **1993**, *5* (1), 61–70.
- (130) Oi, L. E.; Choo, M.-Y.; Lee, H. V.; Ong, H. C.; Hamid, S. B. A.; Juan, J. C. *RSC Adv.* **2016**, *6* (110), 108741–108754.
- (131) Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9754–9823.
- (132) Ohya, Y. Aqueous Precursors. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2018**; pp 155–180.
- (133) Kim, S.-J.; Park, S.-D.; Jeong, Y. H.; Park, S. J. *Am. Ceram. Soc* **1999**, *82* (4), 927–932.
- (134) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18* (4), 259–341.
- (135) Henry, M.; Jolivet, J. P.; Livage, J. Aqueous Chemistry of Metal Cations: Hydrolysis, Condensation and Complexation. In *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*; Reisfeld, R., Jørgensen, C. K., Eds.; Structure and Bonding; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, **1992**; Vol. 77, pp 153–206.
- (136) Kakihana, M.; Kobayashi, M.; Tomita, K.; Petrykin, V. *BCSJ* **2010**, *83* (11), 1285–1308.
- (137) Deng, Y.-F.; Zhang, H.-L.; Hong, Q.-M.; Weng, W.-Z.; Wan, H.-L.; Zhou, Z.-H. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180* (11), 3152–3159.
- (138) Zhou, Z.-H.; Deng, Y.-F.; Jiang, Y.-Q.; Wan, H.-L.; Ng, S.-W. *Dalton Trans.* **2003**, No. 13, 2636–2638.
- (139) Deng, Y.-F.; Zhou, Z.-H.; Wan, H.-L. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (20), 6266–6273.
- (140) Deng, Y.-F.; Jiang, Y.-Q.; Hong, Q.-M.; Zhou, Z.-H. *Polyhedron* **2007**, *26* (8), 1561–1569.
- (141) Collins, J. M.; Uppal, R.; Incarvito, C. D.; Valentine, A. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (10), 3431–3440.
- (142) Kefalas, E. T.; Panagiotidis, P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (8), 2596–2605.
- (143) Panagiotidis, P.; Kefalas, E. T.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (8), 2210–2224.
- (144) Devroede, J.; Duchateau, R.; Koning, C. E. J. *Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114* (4), 2427–2434.
- (145) Martl, M.; Mezger, T.; Oberlein, G.; Haferland, K.; Bohringer, B.; Berger, U. Titanium Dioxide/Silicon Dioxide Coprecipitates and Titanium Dioxide/Zirconium Dioxide Coprecipitates as Polycondensation Catalysts for Polyesters and Copolyesters. US5684116A, November 4, **1997**.
- (146) Wiegner, J.-P.; Eckert, R.; Voerckel, V.; Feix, G.; Sela, M.; Munjal, S. Catalyst Systems for Polycondensation Reactions. US6828272B2, December 7, **2004**.
- (147) El-Toufaily, F.-A.; Wiegner, J.-P.; Feix, G.; Reichert, K.-H. *Thermochim. Acta* **2005**, *432* (1), 99–105.
- (148) El-Toufaily, F.-A.; Ahmadniana, F.; Dinse, A.; Feix, G.; Reichert, K.-H. *Macromol Mater Eng* **2006**, *291* (9), 1136–1143.
- (149) El-Toufaily, F.-A.; Feix, G.; Reichert, K.-H. *Macromol Mater Eng* **2006**, *291* (9), 1144–1154.
- (150) Li, G.; Fu, Z.-F.; Cao, D. *China Petrol Proc & Petrochem Techn* **2013**, *15* (3), 65–69.
- (151) Jadhav, A. L.; Malkar, R. S.; Yadav, G. D. *ACS Omega* **2020**, *5* (5), 2088–2096.

- (152) Habaue, S.; Takahashi, Y.; Hosogoe, Y.; Yamashita, H.; Kajiwarra, M. *Natural Science* **2010**, 02 (06), 557–562.
- (153) Anderson, J. C.; Iler, R. K. Thermoplastic Films Containing Spherical Inorganic Particles of 2 to 10 Micron Size. US3876608A, April 8, **1975**.
- (154) Jackson, R. C. Improved Process for Manufacture of Polyethylene Terephthalate Film Containing Slip Additive. WO1990003408A1, April 5, **1990**.
- (155) Jackson, R. C. Process for Manufacture of Shaped Polyethylene Terephthalate Structures in the Presence of Molecular Sieve Catalyst. US5041525A, August 20, **1991**.
- (156) Otto, B.; Thiele, K. U.; Guo, X. Catalyst and Method for Its Production and Use. US6417320B1, July 9, **2002**.
- (157) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 446, 61–74.
- (158) Yaghi, O. M. Crystalline Metal-Organic Microporous Materials. US5648508A, July 15, **1997**.
- (159) Bae, T.-H.; Lee, J. S.; Qiu, W.; Koros, W. J.; Jones, C. W.; Nair, S. *Angew. Chem.* **2010**, 122 (51), 10059–10062.
- (160) Alezi, D.; Belmabkhout, Y.; Suyetin, M.; Bhatt, P. M.; Weseliński, Ł. J.; Solovyeva, V.; Adil, K.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N.; Emwas, A.-H.; Eddaoudi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (41), 13308–13318.
- (161) Marco-Lozar, J. P.; Juan-Juan, J.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, 37 (3), 2370–2381.
- (162) Liu, J.-Q.; Wu, J.; Jia, Z.-B.; Chen, H.-L.; Li, Q.-L.; Sakiyama, H.; Soares, T.; Fei, R.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Ng, S. W. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (46), 17265–17273.
- (163) Maina, J. W.; Pozo-Gonzalo, C.; Kong, L.; Schütz, J.; Hill, M.; Dumée, L. F. *Mater. Horiz.* **2017**, 4 (3), 345–361.
- (164) Xin, R.; Yu, X.-Y.; Gao, W.-P.; Wang, N.; Yang, J.-J.; Qu, X.-S.; Zhang, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 35, 38–41.
- (165) Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (31), 10857–10859.
- (166) Vetenskapsakademien (Stockholm), K. S. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar: 1782*; Almqvist & Wiksell, **1782**.
- (167) Fehling, H. *Ann. Chem. Pharm.* **1844**, 49 (1), 91–97.
- (168) Kukushkin, V. Yu.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358 (1), 1–21.
- (169) Bodnar, Z.; Mallat, T.; Petro, J. J. *Mol. Catal.* **1991**, 70 (1), 53–64.
- (170) Mouselmani, R.; Hachem, A.; Alaaeddine, A.; Méta, E.; Lemaire, M. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16 (35), 6600–6605.
- (171) Lai, J.; Yu, A.; Yang, L.; Zhang, Y.; Shah, B. P.; Lee, K. B. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22 (18), 6361–6367.
- (172) Petroselli, M.; Melone, L.; Cametti, M.; Punta, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23 (44), 10616–10625.
- (173) Igarashi, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 (8), 2069–2073.
- (174) Jayachitra, G.; Yasmeen, N.; Rao, K. S.; Ralte, S. L.; Srinivasan, R.; Singh, A. K. *Synth. Commun.* **2003**, 33 (19), 3461–3466.
- (175) Tamura, M.; Tonomura, T.; Shimizu, K.; Satsuma, A. *Green Chem.* **2012**, 14 (4), 984–991.
- (176) Talukdar, R. *New J. Chem.* **2020**, 44 (14), 5303–5308.
- (177) Haddenham, D.; Pasumansky, L.; DeSoto, J.; Eagon, S.; Singaram, B. *J. Org. Chem.* **2009**, 74 (5), 1964–1970.
- (178) Ding, Y.; Luo, S.; Adijiang, A.; Zhao, H.; An, J. *J. Org. Chem.* **2018**, 83 (19), 12269–12274.
- (179) Snyder, H. R.; Elston, C. T. Polyphosphoric Acid as a Reagent in Organic Chemistry. VI.1 The Hydrolysis of Nitriles to Amides <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01640a061> (accessed Sep 9, **2020**).
- (180) Srimani, D.; Feller, M.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (97), 11853–11855.
- (181) Kim, D.; Kang, B.; Hyeok Hong, S. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3 (4), 475–479.
- (182) Chakraborty, S.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2017**, 7 (6), 3968–3972.

- (183) Burns, A. R.; Kerr, J. H.; Kerr, W. J.; Passmore, J.; Paterson, L. C.; Watson, A. J. B. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8* (12), 2777–2783.
- (184) Sandmeyer, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1884**, *17* (2), 1633–1635.
- (185) Sandmeyer, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1884**, *17* (2), 2650–2653.
- (186) Rosenmund, K. W.; Struck, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1919**, *52* (8), 1749–1756.
- (187) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (12), 5299–5358.
- (188) Najam, T.; Shah, S. S. A.; Mehmood, K.; Din, A. U.; Rizwan, S.; Ashfaq, M.; Shaheen, S.; Waseem, A. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 408–423.
- (189) Rogic, M. M.; Van Peppen, J. F.; Klein, K. P.; Demmin, T. R. *J. Org. Chem.* **1974**, *39* (23), 3424–3426.
- (190) Singh, M. K.; Lakshman, M. K. *J Org Chem* **2009**, *74* (8), 3079–3084.
- (191) Bhattacharyya, N. K.; Jha, S.; Jha, S.; Bhutia, T. Y.; Adhikary, G. *International Journal of Chemistry and Applications* **2012**, *4* (4), 295–304.
- (192) Marple, K. E.; Evans, T. W.; Bert, B. Manufacture of Nitriles. US2375016A, May 1, 1945.
- (193) Grasselli, R. K. *Catal. Today* **1999**, *49* (1), 141–153.
- (194) Idol, J. J. D. Process for the Manufacture of Acrylonitrile. US2904580A, September 15, 1959.
- (195) Ushikubo, T.; Oshima, K.; Kayo, A.; Umezawa, T.; Kiyono, K.-I.; Sawaki, I. Catalyst and Process for Producing Nitriles. EP0529853B1, February 28, **1996**.
- (196) Grasselli, R. K.; Burrington, J. D.; Buttrey, D. J.; DeSanto, P.; Lugmair, C. G.; Volpe, A. F.; Weingand, T. *Top Catal* **2003**, *23* (1), 5–22.
- (197) Guillon, C.; Liebig, C.; Paul, S.; Mamede, A.-S.; Hölderich, W. F.; Dumeignil, F.; Katryniok, B. *Green Chem.* **2013**, *15* (11), 3015–3019.
- (198) Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley & Sons, **2011**.
- (199) Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2010**.
- (200) Muthusamy, S.; Kumarswamyreddy, N.; Kesavan, V.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (50), 5551–5559.
- (201) Schümperli, M. T.; Hammond, C.; Hermans, I. *ACS Catal.* **2012**, *2* (6), 1108–1117.
- (202) McWhinnie, W. R.; Miller, J. D.; Watts, J. B.; Waddan, D. Y. *J. Chem. Soc. D* **1971**, No. 12, 629–630.
- (203) Diamond, S. E.; Tom, G. M.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (10), 2661–2664.
- (204) Patil, R. D.; Gupta, M. K. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 1–24.
- (205) Broere, D. L. *J. Phys. Sci. Rev.* **2018**, *3* (9).
- (206) Yamazaki, S.; Yamazaki, Y. *BCSJ* **1990**, *63* (1), 301–303.
- (207) Qing, X.; Qiang, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33* (01), 18.
- (208) Ma, X.-T.; Xu, H.; Xiao, Y.-L.; Su, C.-L.; Liu, J.-P.; Xu, Q. *Chin. Chem. Lett.* **2017**, *28* (6), 1336–1339.
- (209) Varyani, M.; Khatri, P. K.; Jain, S. L. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (7), 723–727.
- (210) Jia, X.; Ma, J.; Xia, F.; Gao, M.; Gao, J.; Xu, J. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 2338.
- (211) Natte, K.; Jagadeesh, R. V.; Sharif, M.; Neumann, H.; Beller, M. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14* (13), 3356–3359.
- (212) Hashemi, A. N.; Eshghi, H.; Lamei, K. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (4), e4835.
- (213) Tang, R.; Diamond, S. E.; Neary, N.; Mares, F. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, No. 13, 562–562.
- (214) Griffith, W. P.; Reddy, B.; Shoair, A. G. F.; Suriaatmaja, M.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **1998**, No. 17, 2819–2826.
- (215) Bailey, A. J.; James, B. R. *Chem. Commun.* **1996**, No. 20, 2343–2344.
- (216) Taketoshi, A.; Koizumi, T.; Kanbara, T. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (49), 6457–6459.
- (217) Aiki, S.; Taketoshi, A.; Kuwabara, J.; Koizumi, T.; Kanbara, T. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696* (6), 1301–1304.

- (218) Cristian, L.; Nica, S.; Pavel, O. D.; Mihailciuc, C.; Almasan, V.; Coman, S. M.; Hardacre, C.; Parvulescu, V. I. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (10), 2646–2653.
- (219) Ray, R.; Chandra, S.; Yadav, V.; Mondal, P.; Maiti, D.; Lahiri, G. K. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (28), 4006–4009.
- (220) Olivares, M.; Knörr, P.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (6), 1981–1991.
- (221) Utsumi, T.; Noda, K.; Kawauchi, D.; Ueda, H.; Tokuyama, H. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362* (17), 3583–3588.
- (222) Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (13), 1480–1483.
- (223) Kotani, M.; Koike, T.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. *Green Chem.* **2006**, *8* (8), 735–741.
- (224) Zhang, Y.; Xu, K.; Chen, X.; Hu, T.; Yu, Y.; Zhang, J.; Huang, J. *Catal. Commun.* **2010**, *11* (11), 951–954.
- (225) Mori, K.; Yamaguchi, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.* **2001**, No. 5, 461–462.
- (226) Li, F.; Chen, J.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Green Chem.* **2008**, *10* (5), 553–562.
- (227) Bernskoetter, W. H.; Brookhart, M. *Organometallics* **2008**, *27* (9), 2036–2045.
- (228) Tseng, K.-N. T.; Rizzi, A. M.; Szymczak, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16352–16355.
- (229) Hale, L. V. A.; Malakar, T.; Tseng, K.-N. T.; Zimmerman, P. M.; Paul, A.; Szymczak, N. K. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 4799–4813.
- (230) Niermann, M.; Beckendorff, A.; Kaltschmitt, M.; Bonhoff, K. *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44* (13), 6631–6654.
- (231) Yang, M.; Dong, Y.; Fei, S.; Pan, Q.; Ni, G.; Han, C.; Ke, H.; Fang, Q.; Cheng, H. *RSC Adv.* **2013**, *3* (47), 24877–24881.
- (232) Grellier, M.; Sabo-Etienne, S. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (17), 6283–6286.
- (233) Ventura-Espinosa, D.; Marzá-Beltrán, A.; Mata, J. A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (49), 17758–17766.
- (234) Dutta, I.; Yadav, S.; Sarbajna, A.; De, S.; Hölscher, M.; Leitner, W.; Bera, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (28), 8662–8666.
- (235) Kannan, M.; Muthaiah, S. *Organometallics* **2019**, *38* (19), 3560–3567.
- (236) Lu, G.-P.; Li, X.; Zhong, L.; Li, S.; Chen, F. *Green Chem.* **2019**, *21* (19), 5386–5393.
- (237) Achard, T.; Egly, J.; Sigrist, M.; Maise-François, A.; Bellemin-Laponnaz, S. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (58), 13271–13274.
- (238) Chen, W.; Egly, J.; Poblador-Bahamonde, A. I.; Maise-Francois, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Achard, T. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (10), 3243–3252.

Synthèse de complexes métalliques et leurs applications en polymérisation de polyesters, en catalyse et en photo-physique

Résumé

Dans un projet mené en étroite collaboration avec une industrie chimique, la problématique initiale a été de développer de nouveaux catalyseurs industriels de polycondensation à base de titane pour la production de polyéthylène téréphtalate. La valorisation du TiCl_3OEt , un sous-produit industriel, a permis de développer une série de catalyseurs de polycondensation. Les résultats de polymérisation indiquent que la plupart de nos systèmes catalytiques sont aussi bons voir meilleurs que les catalyseurs commerciaux. Parallèlement, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes de ruthénium(II) en vue de catalyser la réaction de double déshydrogénation oxydante d'amine primaire en nitrile. Dans un premier temps, nous avons remarqué que le complexe $[\text{Ru}(p\text{-cym)}\text{Cl}_2]_2$ était capable de convertir des amines primaires en nitriles, sans ajout supplémentaire de ligand ou d'additifs. Afin d'améliorer les rendements et la sélectivité, nous avons synthétisé plusieurs complexes originaux de ruthénium(II), stabilisés par un ligand bidendate NHC-thioether. Pour finir, afin de valoriser des phosphines produites au laboratoire, nous nous sommes intéressés à la préparation de complexes de cuivre(I). La synthèse, par méchanochimie, nous a permis d'obtenir rapidement les complexes dinucléaires correspondants avec de bons rendements. Les différents complexes exhibent tous une intense photoluminescence à l'état solide avec de bons rendements quantiques.

Mots-clés : Chimie de coordination, complexes métalliques, catalyse, polymérisation de polyesters, déshydrogénation oxydante, photo-physique.

Résumé en anglais

In a project carried out in close collaboration with a chemical industry, the initial problem was to develop new titanium-based industrial polycondensation catalysts for the production of polyethylene terephthalate. The valorization of TiCl_3OEt , an industrial by-product, allowed the development of a series of polycondensation catalysts. Polymerization results indicate that most of our catalyst systems are as good as or better than commercial catalysts. In parallel, we have been interested in the synthesis of ruthenium(II) complexes to catalyze the oxidative double dehydrogenation reaction of primary amine to nitrile. In a first step, we noticed that the $[\text{Ru}(p\text{-cym)}\text{Cl}_2]_2$ complex was capable of converting primary amines into nitriles, without the addition of additional ligand or additives. In order to improve yields and selectivity, we synthesized several original ruthenium(II) complexes stabilized by a bidendate NHC-thioether ligand. Finally, in order to enhance the value of phosphines produced in the laboratory, we were interested in the preparation of copper(I) complexes. The synthesis, by mechanochemistry, allowed us to quickly obtain the corresponding dinuclear complexes with good yields. The different complexes all exhibit intense solid-state photoluminescence with good quantum yields.

Keywords: Coordination chemistry, metal complexes, catalysis, polyester polymerization, oxidative dehydrogenation, photo-physics.