

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 086 552**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 59007**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 J 31/22** (2018.01), B 01 J 23/755, 31/24, 23/50,
23/08, C 10 G 50/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.09.18.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 03.04.20 Bulletin 20/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BREUIL PIERRE-ALAIN, OLIVIER-
BOURBIGOU HELENE et MOSER EMILÉ.

⑦3 Titulaire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES Etablis-
sment public.

⑦4 Mandataire(s) : IFP ENERGIES NOUVELLES.

⑤4 COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE DE NICKEL (I).

⑤7 La présente invention concerne une composition cata-
lytique comprenant un complexe de nickel de degré d'oxy-
dation +I et un composé additionnel de formule $Q^{2+}X^{2-}$,
ainsi que l'utilisation de ladite composition dans des réac-
tions catalytiques, en particulier dans les réactions d'oligo-
mérisation d'une charge oléfinique et plus particulièrement
d'éthylène pour l'obtention de but-1-ène et de hex-1-ène.

FR 3 086 552 - A1



Domaine de l'invention

La présente invention concerne une composition catalytique comprenant un complexe de nickel de degré d'oxydation +I et un composé additionnel de formule Q^+X^- , ainsi que l'utilisation de ladite composition dans des réactions catalytiques, en particulier dans les réactions d'oligomérisation d'une charge oléfinique et plus particulièrement d'éthylène pour l'obtention de but-1-ène et d'hex-1-ène.

Art antérieur

La dimérisation de l'éthylène en butènes par un catalyseur homogène à base de nickel est étudiée depuis les années 1950.

Des systèmes catalytiques constitués de nickel à un degré d'oxydation zéro, noté Ni(0), de phosphine et d'acide de Bronsted ont notamment été décrits dans les brevets US 5237118, US 4487847 et FR 2835447. Le coût du Ni(0) et les difficultés liées à sa mise en œuvre du fait de son instabilité, le rendent peu intéressant pour une exploitation à l'échelle industrielle.

D'autres systèmes catalytiques pour la dimérisation de l'éthylène, notamment décrits dans les brevets US 4242531 et FR 1547921, ont été développés et comprennent du nickel à un degré d'oxydation +II, noté Ni(II), et un composé à base d'aluminium. Ces compositions présentent l'avantage de s'affranchir des problèmes de mise en œuvre liés au Ni(0) mais s'accompagnent de difficultés de manipulation liées au caractère pyrophorique des composés à base d'aluminium.

Il existe donc toujours un besoin de développer de nouvelles compositions catalytiques d'oligomérisation ne présentant pas de difficultés de manipulation.

La Demanderesse a découvert une nouvelle composition catalytique comprenant un complexe de nickel de degré d'oxydation +I, noté Ni(I), et un composé additionnel de formule Q^+X^- . De manière surprenante, cette composition catalytique permet d'obtenir de bons rendements en butènes et en hexènes lors de sa mise en œuvre dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Objet de l'invention

Un objet de la présente invention concerne donc une composition catalytique comprenant :

- un complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ dans lequel

- Ni est du nickel au degré d'oxydation +1,
 - Z est choisi parmi un hydrogène, un halogénure tel que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un alkyle, un hétéroalkyle, un aryle, un hétéroaryle, un alcoolate, un phénolate, un carboxylate ou un amidure,
- 5
- L, identique ou différent, est choisi parmi des composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des
- 10
- bis(imino)pyridines,
 - $m = 1, 2, 3$ ou 4 ,
 - et au moins un composé de formule Q^+X^- , dans lequel
 - Q^+ est un cation organique ou inorganique, et
 - X^- est un anion organique ou inorganique.

15 Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation de ladite composition catalytique comprenant un complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ et un composé Q^+X^- .

Un autre objet de l'invention concerne un procédé d'oligomérisation mettant en œuvre ladite composition catalytique en présence d'une charge oléfinique.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé comprenant

- 20
- une étape de préparation de la composition catalytique de $[Ni(L)_mZ]$, et
 - une étape d'oligomérisation mettant en œuvre la composition catalytique de Ni(I) obtenue à l'étape précédente.

Définitions et Abréviations

Il est précisé que, dans toute cette description, les expressions « compris(e) entre ... et ... »
 25 « comprenant entre ... et ... » doivent s'entendre comme incluant les bornes citées.

On désigne par Ni(n) un nickel de degré d'oxydation n, n étant égale à 0, 1 ou 2, également noté 0, I ou II.

On entend par oligomérisation, toute transformation d'une unité monomère oléfinique en un composé ou un mélange de composés insaturés de formule générale C_nH_{2n} où n est compris entre 4 et 80. Par exemple, la dimérisation est définie comme une réaction d'oligomérisation conduisant à la formation sélective de butènes, en particulier de but-1-ène.

- 5 On entend par hétéroatome, un atome différent du carbone et de l'hydrogène. Un hétéroatome peut être choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, le silicium et les halogénures tels que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode.

On entend par hydrocarbure, un composé organique constitué exclusivement d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H).

- 10 On entend par groupement alkyle, une chaîne hydrocarbonée comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, noté alkyle en C_1-C_{20} , saturée ou non, linéaire ou ramifiée, non cyclique, cyclique ou polycyclique. Par exemple, un alkyle en C_1-C_6 est un alkyle choisi notamment parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, cyclopentyle, hexyle et cyclohexyle.

- On entend par groupement aryle, un groupement aromatique, mono ou polycyclique, fusionné ou non, comprenant entre 5 et 30 atomes de carbone, noté aryle en C_5-C_{30} .
- 15

On entend par groupement hétéroalkyle, un groupement alkyle comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone et au moins un hétéroatome, noté hétéroalkyle en C_1-C_{20} .

- On entend par groupement hétéroaryle, un groupement aromatique comprenant entre 3 et 30 atomes de carbone et au moins au sein d'au moins un noyau aromatique, un hétéroatome choisi parmi l'oxygène (O), le soufre (S), l'azote (N) et le silicium (Si), noté hétéroaryle en C_3-C_{30} .
- 20

On entend par groupement alcoolate, un groupement -O-alkyle ou -O-hétéroalkyle.

On entend par groupement phénolate, un groupement -O-aryle ou -O-hétéroaryle.

On entend par carboxylate, un groupement -O-C(O)-alkyle, O-C(O)-hétéroalkyle, -O-C(O)-aryle ou O-C(O)-hétéroaryle.

- 25 On entend par amidure, un groupement -NH-alkyle, -NH-hétéroalkyle, -NH-aryle, -NH-hétéroaryle, -N(alkyle)₂, -N(hétéroalkyle)₂, -N(aryle)₂ ou -N(hétéroaryle)₂.

On entend par solvant, un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

On entend par denticité, le nombre d'atomes d'un composé pouvant se lier à un centre métallique.

Par exemple, les composés monodentés possèdent un atome pouvant se lier à un centre métallique, les composés bidentés possèdent deux atomes pouvant se lier à un centre métallique, les composés tridentés possèdent trois atomes pouvant se lier à un centre métallique. Les composés multidentés possèdent plus de trois atomes pouvant se lier à un centre métallique.

Description détaillée de l'invention

Composition catalytique

10 La présente invention concerne donc une composition catalytique comprenant, de préférence constituée de :

- un complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ dans lequel

○ Ni est du nickel au degré d'oxydation +1,

15 ○ Z est choisi parmi un hydrogène, un halogénure tel que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un alkyle, un hétéroalkyle, un aryle, un hétéroaryle, un alcoolate, un phénolate, un carboxylate ou un amidure,

20 ○ L, identique ou différent, est choisi parmi des composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des bis(imino)pyridines,

○ $m = 1, 2, 3$ ou 4 ,

- et au moins un composé de formule Q^+X^- , dans lequel

25 ○ Q^+ est un cation organique ou inorganique, et

○ X^- est un anion organique ou inorganique.

Complexe de nickel(I)

La composition catalytique selon l'invention comprend un complexe de Ni(I) de formule $[\text{Ni}(\text{L})_m\text{Z}]$ dans lequel

- Ni est du nickel au degré d'oxydation +1,
- 5 - Z est choisi parmi un hydrogène, un halogénure tel que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un alkyle, un hétéroalkyle, un aryle, un hétéroaryle, un alcoolate, un phénolate, un carboxylate ou un amidure,
- L, identique ou différent, est choisi parmi des composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des bis(imino)pyridines,
- 10 - m = 1, 2, 3 ou 4.

Les complexes de formule générale $[\text{Ni}(\text{L})_m\text{Z}]$ peuvent être sous une forme monomérique ou dimérique. Lesdits complexes sont formés par la coordination d'un ou plusieurs ligands (L) avec un nickel (I).

De préférence, Z est choisi parmi F, Cl, Br, I, et un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ éventuellement substitué par un aryle en $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. De manière préférée, Z est choisi parmi Cl, Br, I, et un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$ substitué ou non par un aryle en $\text{C}_5\text{-C}_6$. De manière préférée, Z est choisi parmi Cl, Br, méthyle, éthyle, propyle, et benzyle.

Selon l'invention, le ou les ligands (L) sont choisis indépendamment parmi un ou plusieurs composés phosphorés, azotés, oxygénés, soufrés, oléfiniques, aromatiques, carbéniques, monodentés, bidentés, tridentés ou multidentés, pris seul ou en mélange.

Plus préférentiellement, L est choisi parmi les composés phosphorés monodentés, les composés phosphorés bidentés, les composés phosphorés tridentés, les composés oléfiniques, les bipyridines, les diimines, les éthers monodentés, les éthers bidentés, les thioéthers monodentés, les thioéthers bidentés, les carbènes monodentés ou bidentés, les ligands mixtes tels que les phosphinopyridines, les iminopyridines, les bis(imino)pyridines.

Les composés phosphorés monodentés répondent avantageusement à la formule générale $P(A^1R^1)(A^2R^2)(A^3R^3)$ dans laquelle :

- A^1 , A^2 et A^3 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment parmi S, O, NR^4 et une liaison covalente entre l'atome de phosphore et un atome de carbone ou un atome d'hydrogène,
- 5 ➤ les groupements R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, liés ou non entre eux, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_{20} , hétéroalkyle en C_1-C_{20} , aryle en C_5-C_{30} et hétéroaryle en C_4-C_{30} ,
- le groupement R^4 est choisi indépendamment parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1-C_{20} , hétéroalkyle en C_1-C_{20} , aryle en C_5-C_{30} et hétéroaryle en C_3-C_{30} .
- 10 De préférence, les groupements A^1 , A^2 et A^3 , identiques ou différents, sont choisis parmi O, NR^4 et une liaison covalente entre l'atome de phosphore et un atome de carbone des groupements R^1 , R^2 ou R^3 , ou un atome d'hydrogène, et de manière préférée est une liaison covalente entre l'atome de phosphore et un atome de carbone des groupements R^1 , R^2 ou R^3 ou un atome d'hydrogène.

De préférence le groupement R^4 , est choisi parmi les groupements alkyles et hétéroalkyles, 15 comprenant entre 1 et 15 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 10 atomes de carbone et de manière préférée entre 1 et 6 atomes de carbone.

Lorsqu'au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi les groupements alkyles et hétéroalkyles, lesdits groupements comprennent de préférence entre 1 et 15 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 1 et 10 atomes de carbone et de manière préférée entre 1 et 6 atomes 20 de carbone.

Lorsqu'au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi les aryles lesdits groupements comprennent de préférence entre 5 et 20 atomes de carbone, préférentiellement entre 5 et 15 atomes de carbone et de manière préférée entre 6 et 10 atomes de carbone.

Lorsqu'au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi parmi les hétéroaryles lesdits 25 groupements comprennent de préférence entre 3 et 20 atomes de carbone, préférentiellement entre 3 et 15 atomes de carbone et de manière préférée entre 4 et 10 atomes de carbone.

De préférence, au moins un des groupements R^1 , R^2 et R^3 est choisi indépendamment parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, *isopropyle*, *n*-butyle, *isobutyle*, *tert*-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclododécyle, adamantyle, norbornyle, phényle, benzyle, *o*-tolyle, *m*-tolyle, *p*-tolyle, mésityle, 3,5-diméthylphényle, 4-*n*-butylphényle, 4-méthoxyphényle, 2-méthoxyphényle, 3-méthoxyphényle, 4-méthoxyphényle, 2-isopropoxyphényle, 4-méthoxy-3,5-diméthylphényle, 3,5-ditert-butyl-4-méthoxyphényle, 4-chlorophényle, 3,5-di(trifluorométhyl)phényle, benzyle, naphtyle, bisnaphtyle, pyridyle, bisphényle, furanyle, thiophényle.

Les composés phosphorés monodentés préférés sont la triisopropylphosphine, la tributylphosphine, la *tert*-butyldiisopropylphosphine, la tricyclopentylphosphine, la tricyclohexylphosphine et la triphénylphosphine.

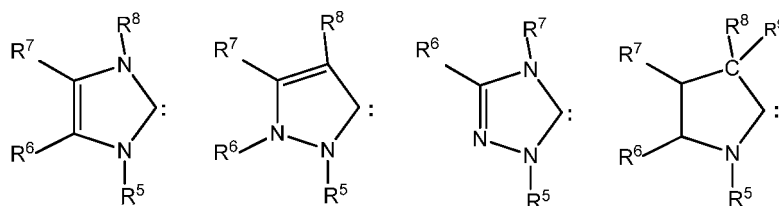
Les composés oléfiniques sont avantageusement choisis parmi l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, l'hex-1-ène, le cyclohexène, l'hexa-1,5-diène, le cyclooctène, le cycloocta-1,5-diène et le 1,3-divinyltétraméthyledisiloxane.

Les composés aromatiques sont avantageusement choisis parmi le toluène et le styrène.

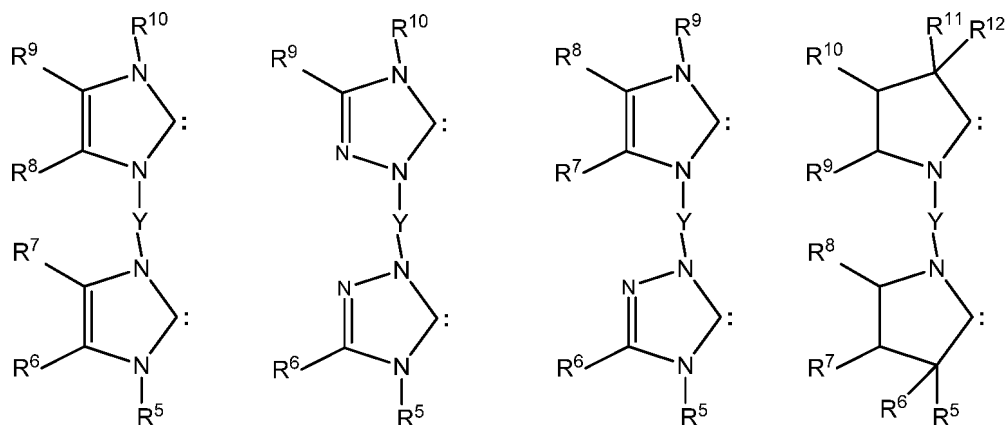
Les carbènes monodentés ou bidentés sont de préférence des carbènes N-hétérocycliques répondant aux formules de type I ou de type II dans lesquelles

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} identiques ou différents, sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , hétéroalkyle en C_1 - C_{20} , aryle en C_5 - C_{30} et hétéroaryle en C_3 - C_{30} , et

Y est un groupement alkyl bivalent comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone tel que $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou aryle bivalent comprenant entre 5 et 10 atomes de carbone, de préférence un aryle en C_5 ou C_6 .



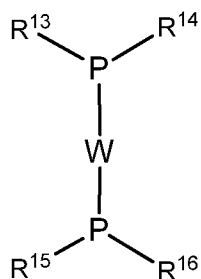
Type I



Type II

Les carbènes N-hétérocycliques sont, de préférence, des composés comportant un carbone divalent à 6 électrons de valence, compris dans un hétérocycle comprenant au moins un atome d'azote, tels que le 1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(cyanométhyl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(3-cyanopropyl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-diisopropylimidazol-2-ylidène, ou le 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène.

Les composés phosphorés bidentés préférés répondent à la formule de type III



Type III

dans laquelle

- 10 R^{13} , R^{14} , R^{15} et R^{16} identiques ou différents, sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , hétéroalkyle en C_1 - C_{20} , aryle en C_5 - C_{30} et hétéroaryle en C_3 - C_{30} , et

W est un groupement alkyl bivalent comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone tel que $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou aryle bivalent comprenant entre 5 et 10 atomes de carbone, de préférence un aryle en C_5 ou C_6 .

Les composés phosphorés bidentés préférés sont le bis(diphénylphosphino)éthane, le bis(dicyclohexylphosphino)éthane, le bis(diphénylphosphino)propane et le bis(dicyclohexylphosphino)propane.

Composé Q^+X^-

5 La composition catalytique selon l'invention comprend également un composé répondant à la formule Q^+X^- dans laquelle

- Q^+ représente un cation organique ou inorganique, et
- X^- est un anion organique ou inorganique.

10 Sans être limité par aucune théorie, le composé de formule Q^+X^- joue le rôle d'agent cationisant dans la composition selon l'invention ce qui permet d'activer le complexe de Ni(I) et donc de s'affranchir de l'utilisation d'agent dit activateur tel que le triéthylaluminium.

Selon un mode de réalisation, Q^+ est un cation organique choisi parmi les carbéniums tel que le carbocation triphénylméthyle et parmi les aniliniums tel que le cation N,N-diméthylanilinium.

15 Selon un autre mode de réalisation, Q^+ est un cation inorganique choisi parmi Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Cs^+ , Ag^+ et Tl^+ .

X^- est un anion, choisi parmi les borates, les aluminates, les phosphates, les carboxylates, les antimonates, le nitrate, le cyanure, le perchlorate, le carbonate, le thiocyanate, le sulfate, les sulfonates, les amidates, les sulfonamidates et les halogénures, pris seul ou en mélange.

20 De préférence, l'anion X^- est choisi parmi le tétrahalogéno-borate, les tétraalkylborates, les tétraarylborates, tétraalkylaluminates, les tétraarylaluminates, l'hexahalogénophosphate, les alkylphosphates, les arylphosphates, les alkylcarboxylates, les arylcarboxylates, l'hexahalogénoantimonates, les alkylantimonates, les arylantimonates, les alkylsulfonates, les arylsulfonates, les alkylamidates, les arylamidates, les alkylsulfonamidates, les arylsulfonamidates, les alkylsulfométhides et les arylsulfométhides, substitués ou non, contenant ou non un ou plusieurs

25 atomes d'halogène tels que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode.

De préférence, l'anion X^- est choisi parmi les tétra(perfluoroalkyl)borates, les tétra(perfluoroaryl)borates, tétra(perfluoroalkyl)aluminates, les tétra(perfluoroaryl)aluminates, les

perfluoroalkylphosphates, les perfluoroarylphosphates, les perfluoroalkylcarboxylates, les perfluoroarylcarboxylates, les perfluoroalkylantimonates, les perfluoroarylantimonates, les perfluoroalkylsulfonates, les perfluoroarylsulfonates, les perfluoroalkylamidates, les perfluoroarylamidates, les perfluoroalkylsulfonamidates, les perfluoroarylsulfonamidates, les perfluoroalkylsulfométhides et les perfluoroarylsulfométhides.

De préférence, les groupements alkyles des anions X^- comprennent entre 1 et 15 atomes de carbone, de préférence entre 1 et 10 atomes de carbone et de manière préférée entre 1 et 6 atomes de carbone.

De préférence, les groupements aryles des anions X^- comprennent entre 4 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone et de manière préférée entre 4 et 10 atomes de carbone.

De préférence, l'anion X^- est choisi parmi le tétrafluoroborate, le tétraphénylborate, le tétra(pentafluorophényl)borate, le tétra(3,5-di(trifluorométhyl)phényle)borate, les anions $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC_6F_5)_4]^-$, $[(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3O)_4Al]^-$, l'hexafluorophosphate, l'hydrogénophosphate, le dihydrogénophosphate, le métaphosphate, l'hydrogénocarbonate, le trifluoroacétate, l'éthylenediaminetetraacétate, le pentafluoropropanoate, l'heptafluorobutanoate, l'oxalate, le formate, l'acétate, le propanoate, le butanoate, le pentanoate, l'hexanoate, l'heptanoate, l'octanoate, le nonanoate, le decanoate, le benzoate, le benzènedicarboxylate, le benzènetricarboxylate, le benzènetétracarboxylate, le chlorobenzoate, le fluorobenzoate, le pentachlorobenzoate, le pentafluorobenzoate, l'hexafluoroantimonate, l'hydrogénosulfate, le méthylsulfonate, le trifluorométhylsulfonate, le fluorosulfonate, le méthylsulfonamidate, le trifluorométhylsulfonamidate, le fluorosulfonamidate, l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyle de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$ et le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$.

Avantageusement, le rapport molaire entre le composé Q^+X^- et le complexe de Ni(I) est compris entre 0,2 et 100,0, préférentiellement entre 0,4 et 20,0, de préférence entre 0,5 et 10,0, plus préférentiellement entre 0,5 et 5,0 et de manière encore plus préférée entre 0,5 et 2,0.

Solvant éventuel

La composition catalytique selon l'invention peut comprendre un solvant ou un mélange de solvants. De façon préférée, chaque constituant de la composition catalytique ou mélange de constituants peut être mis en œuvre dans un solvant.

- 5 Le ou les solvants sont avantageusement choisis parmi les éthers, les alcools, les solvants halogénés et les hydrocarbures, saturés ou insaturés, cycliques ou non, aromatiques ou non, comprenant entre 1 et 20 atomes de carbone, de préférence entre 4 et 15 atomes de carbone, préférentiellement entre 4 et 12 atomes de carbone et encore plus préférentiellement entre 4 et 8 atomes de carbone.

- De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, l'hexane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'heptane, le butane ou l'isobutane, le cycloocta-1,5-diène, le benzène, le toluène, l'ortho-xylène, le mésitylène, l'éthylbenzène, le diéthyléther, le tétrahydrofurane, le 1,4-dioxane, le dichlorométhane, le dichloroéthane, le tétrachloroéthane, l'hexachloroéthane, le chlorobenzène, le dichlorobenzène, le butène, l'hexène et l'octène purs ou en mélange.
- 10

- De préférence, le solvant peut être avantageusement choisi parmi les produits de la réaction d'oligomérisation.
- 15

Procédé de préparation

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation de ladite composition catalytique comprenant un complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ et un composé Q^+X^- , telle que décrite précédemment.

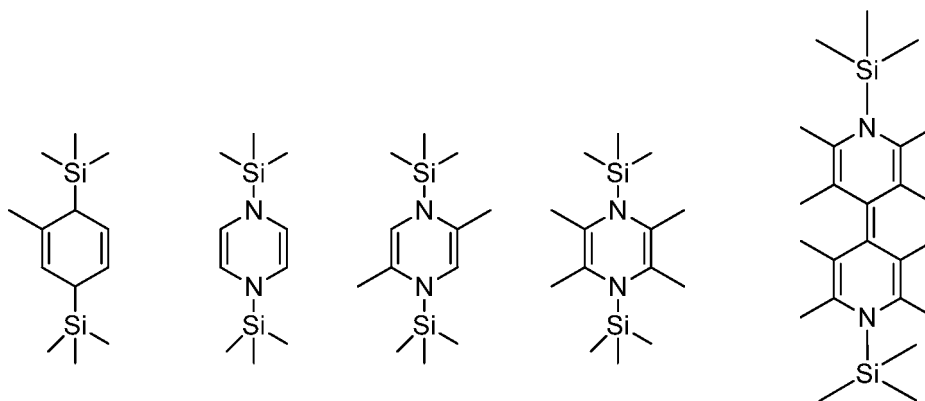
- 20 Le procédé de préparation de ladite composition catalytique comprend la mise en contact de :
- un complexe de nickel (I) de formule $[Ni(L)_mZ]$, et
 - un composé de formule Q^+X^-

Dans un autre mode de réalisation le procédé de préparation comprend, de préférence est constitué de,

- 25
- Une étape de préparation du complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ par la mise en contact de Ni(II), d'un réducteur organique et d'au moins un ligand L tels que défini précédemment et

- Etape de mise en contact du complexe de Ni(I) obtenu à l'étape de préparation avec un composé Q^+X^- .

De préférence le réducteur organique est choisi parmi un ou plusieurs composé ayant les formules suivantes :



5

Dans un autre mode de réalisation le procédé de préparation comprend, de préférence est constitué,

- Une étape de préparation du complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ par la mise en contact de Ni(II), de Ni(0) et d'au moins un ligand L tels que défini précédemment et
- Etape de mise en contact du complexe de Ni(I) obtenu à l'étape de préparation avec un composé Q^+X^- .

10

Les composés de nickel(II) mis en œuvre à l'étape de préparation des complexes $[Ni(L)_mZ]$ selon l'un quelconque des procédés de préparation sont avantageusement choisis parmi le chlorure de nickel(II), le chlorure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le bromure de nickel(II), le bromure de nickel(II)(diméthoxyéthane), le fluorure de nickel(II), l'iodure de nickel(II), le sulfate de nickel(II), le carbonate de nickel(II), le diméthylglyoxime de nickel(II), l'hydroxyde de nickel(II), l'hydroxyacétate de nickel(II), l'oxalate de nickel(II), les carboxylates de nickel(II) tels que par exemple le 2-éthylhexanoate de nickel(II), les alcoolates de nickel(II) tel que par exemple le $Ni(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2$, les alcoolates de nickel(II) chlorés tel que par exemple le $Ni(OCH_3)Cl$, les alcoolates carboxylates de nickel(II) tel que par exemple le $Ni(OEt)(OOCCH_3)$, les phénates de nickel(II), les naphtésates de nickel(II), l'acétate de nickel(II), le trifluoroacétate de nickel(II), le triflate de nickel(II), le stéarate de nickel(II), le formate de nickel(II), l'acétylacétonate de nickel(II), l'hexafluoroacétylacétonate de nickel(II), le chlorure de π -allylnickel(II), le bromure de π -allylnickel(II), le dimère du chlorure de méthallylnickel(II), l'hexafluorophosphate de η^3 -allylnickel(II),

15

20

l'hexafluorophosphate de η^3 -méthallylnickel(II), le 1,5-cyclooctadiényle de nickel(II), le Ni(cyclopentadiényl)₂, le (cyclopentadiényl)NiCl, le NiCl₂(sulfolane), le NiCl₂(POBu₃)₂, le NiCl₂(PBU₃)₂, le NiCl₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(PCy₃)₂, le Ni(SCN)₂(PBU₃)₂, le Ni(SCN)₂(PPh₃)₂, le NiCl₂(TMEDA) (TMEDA = N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine), le NiCl₂(pyridine)₂, les xanthates de nickel(II) et les dicarbamates de nickel(II) sous leur forme hydratée ou non, pris seul ou en mélange.

De préférence, le nickel de degré d'oxydation 0, noté Ni(0), est le Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), encore noté Ni(COD)₂, [Ni(PPh₃)₂(CO)₂], [Ni(CO)₄] et [Ni(PPh₃)₄].

Selon un mode de réalisation, le complexe de Ni(I) selon l'invention peut être formé *in situ* par tous les moyens connus de l'homme du métier.

10 Selon un mode de réalisation préféré, le complexe de Ni(I) et le composé de formule Q⁺X⁻ peuvent être mis en œuvre en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants.

Le procédé de préparation est avantageusement mis en œuvre à une température comprise entre -78°C et 250°C, de préférence entre -50°C et 150°C, préférentiellement entre -40°C et 100°C, et de manière préférée entre -20 à 80°C.

15 Le procédé de préparation peut avantageusement inclure une étape de filtration après la mise en contact du complexe de Ni(I) et du composé de formule Q⁺X⁻.

Le procédé de préparation peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'une oléfine.

Procédé d'oligomérisation des oléfines

Un autre objet de l'invention concerne la mise en œuvre de la composition catalytique selon l'invention, dans un procédé d'oligomérisation d'une charge oléfinique, de préférence l'éthylène, en un composé ou mélange de composés insaturés de formule générale C_nH_{2n}, dans lequel n est compris entre 4 et 80, de préférence entre 4 et 50, de manière préférée entre 4 et 26 et de manière plus préférée entre 4 et 14. En particulier, la composition catalytique est mise en œuvre dans un procédé d'oligomérisation de l'éthylène en but-1-ène, en hex-1-ène, en oct-1-ène. De manière préférée la composition selon l'invention est mise en œuvre dans un procédé de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène.

Le procédé d'oligomérisation comprend la mise en contact de ladite composition catalytique de Ni(I) selon l'invention avec une charge oléfinique.

Les oléfines mises en œuvre dans le procédé d'oligomérisation sont des oléfines comportant entre 2 et 10 atomes de carbone. De préférence, lesdites oléfines sont choisies parmi l'éthylène, le propylène, les n-butènes et les n-pentènes, seules ou en mélange, pures ou diluées. Dans le cas où lesdites oléfines sont diluées, lesdites oléfines sont diluées par un ou plusieurs alcane(s) ou toute autre coupe pétrolière, tels qu'on les trouve dans des « coupes » issues des procédés de raffinage du pétrole ou de la pétrochimie, comme le craquage catalytique ou le craquage à la vapeur.

Lesdites oléfines peuvent venir de ressources non fossiles telles que la biomasse. Par exemple, les oléfines utilisées dans le procédé d'oligomérisation selon l'invention peuvent être produites à partir d'alcools et en particulier par déshydratation des alcools. De manière préférée, l'oléfine utilisée dans le procédé d'oligomérisation est l'éthylène.

Dans la mise en œuvre de la composition catalytique dans un procédé d'oligomérisation, la concentration en nickel(I) est comprise entre $1,0 \cdot 10^{-12}$ et $1,0$ mol/L, de préférence entre $1,0 \cdot 10^{-9}$ et $0,4$ mol/L, plus préférentiellement entre $1,0 \cdot 10^{-8}$ et $0,1$ mol/L et de manière plus préférée entre $1,0 \cdot 10^{-7}$ et $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Le procédé d'oligomérisation peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'un solvant tel que décrit précédemment.

Le procédé d'oligomérisation opère avantageusement à une pression totale comprise entre $0,1$ et $20,0$ MPa, de préférence entre $0,1$ et $15,0$ MPa, et de manière préférée entre $0,5$ et $8,0$ MPa, et à une température comprise entre -40 et 250°C , de préférence entre -20°C et 150°C , de préférence entre 20°C et 100°C , et de manière préférée entre 30 à 80°C .

La réaction d'oligomérisation étant exothermique, la chaleur engendrée lors de ladite réaction peut être éliminée par tous les moyens connus de l'homme du métier.

De façon préférée, le procédé d'oligomérisation, et en particulier, le procédé de dimérisation de l'éthylène en but-1-ène ou en hex-1-ène, peut être mis en œuvre en continu. Les constituants de la composition catalytique selon l'invention sont injectés dans un réacteur agité par les moyens mécaniques classiques ou par une recirculation extérieure.

La composition catalytique peut être neutralisée en fin de procédé par tout moyen connu par l'homme du métier.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé comprenant

- une étape de préparation de la composition catalytique de Ni(I), et
- 5 - une étape de d'oligomérisation mettant en œuvre la composition catalytique de Ni(I) obtenue à l'étape précédente.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples

10 Les complexes de Ni(I) sont synthétisés selon les protocoles décrits ci-après. Les autres réactifs mis en œuvre sont commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire. Les solvants sont purifiés sur tamis moléculaires.

15 Les spectres RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Bruker AV 300MHz. Les analyses RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) sont réalisées avec un appareil Bruker Elexsys E500 (en bande X). Les solvants deutérés ont été fournis par Sigma-Aldrich ou Euristop.

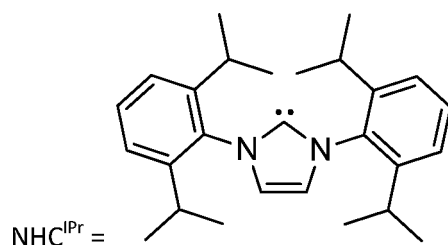
Les exemples ci-après illustrent la préparation et la mise en œuvre de compositions selon l'invention dans un procédé d'oligomérisation de l'éthylène.

20 La productivité du système catalytique est exprimée en TON (Turnover Number) et correspond au rapport du nombre de moles de produits formés sur le nombre de moles de complexe de nickel de degré d'oxydation +I introduits ($\text{mol}_{\text{pds}}/\text{mol}_{\text{Ni}}$).

25 Les butènes et les hexènes sont les seuls produits formés. La sélectivité de la réaction est exprimée en % C4 et % C6, correspondant, respectivement, au pourcentage massique de produits possédant 4 ou 6 atomes de carbone par rapport aux autres produits de la réaction et en % 1-C4 et % 1-C6, correspondant, respectivement, au pourcentage de but-1-ène dans les butènes et au pourcentage d'hex-1-ène dans les hexènes.

Définitions :

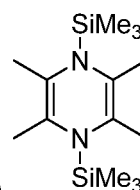
Dcpp = 1,3-bis(dicyclohexylphosphino)propane



THF = tétrahydrofurane

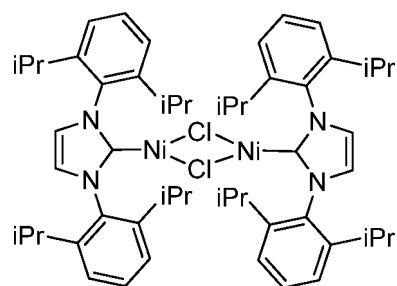
5 COD = cyclooctadiène

dme = Diméthoxyéthane



TMP = 2,3,5,6-tétraméthyl-1,4-bis(triméthylsilyl)-1,4-dihydropyrazine

Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{Cl})]_2$:

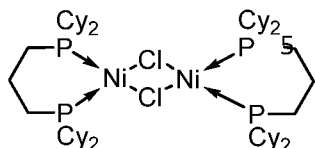


- 10 Une solution de 8 mL de toluène contenant 126 mg de $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ à 1 équivalent, 100 mg de $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$ à 1 équivalent et 355 mg de NHC^{iPr} à 2 équivalents est agitée durant 18h à 20°C. La solution est ensuite filtrée sur célite et concentrée par évaporation sous vide jusqu'à obtenir une solution de 3mL. 12mL de pentane sont ajoutés et la solution est placée durant une nuit à -34°C pour faire cristalliser le complexe sous la forme de cristaux verts. Les cristaux sont finalement lavé 3 fois
- 15 avec du pentane froid (0°C). Le rendement en complexe $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{Cl})]_2$ est de 46%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ ppm 1.17 (d(6.7Hz), 24H), 2.52 (d(6.6Hz), 24H), 2.88 (hept(6.8Hz), 2H), 3.13 (hept(6.7Hz), 8H), 6.74 (s, 2H), 6.9-7.5 (m, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6) δ ppm 24.32, 24.84, 29.73, 123.51, 129.56, 131.12, 139.57, 146.30, 242.2.

Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]_2$:



Une solution de 4 mL de THF contenant 149,7 mg de TMP à 2,4 équivalents, est ajoutée à une suspension de 126,0 mg de $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]_2$, préalablement préparée à 1 équivalent dans 4,0 mL de THF à 20°C. Le mélange est agité durant 6h à 20°C permettant d'obtenir une solution jaune claire. La solution est filtrée par filtre disque et le THF est évaporé. Le solide rouge pâle obtenu est lavé 3 fois avec 4 mL de pentane. Le rendement en complexe $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]_2$ est de 70%.

Bande X, RPE à 20°C : $g = 2,14\mu\text{B}$, $A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}, n=2) = 74 \text{ G}$.

Protocole général de mise en œuvre de la composition selon l'invention

➤ Etape de préparation de la composition :

15 Une solution contenant le complexe de nickel (I) (106 μmol) et le composé Q^+X^- est préparée dans 10 mL de solvant, agitée pendant 1h à 20°C puis filtrée est injectée dans le réacteur.

➤ Etape d'oligomérisation :

20 La solution préparée à l'étape précédente et 30 mL de solvant sont injectés dans un réacteur. Ledit réacteur est placé sous 5bar d'éthylène puis chauffés (à 20°C ou 40°C selon le cas) sous agitation durant 1h30. La phase gaz est ensuite évacuée. La phase liquide est recueillie et neutralisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (10% volume). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium MgSO_4 et analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent 6850 Series II avec une colonne PONA).

Exemple 1 (selon l'invention) :

La composition catalytique suivante est mise en œuvre selon le protocole générale à 20°C avec le THF comme solvant :

- un complexe de nickel(I) de formule correspondant à $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})\text{Cl}]_2$;
- 5 - un sel de thallium, TlPF_6 comme composé Q^+X^- ;

La composition catalytique est mise en œuvre avec un rapport molaire TlPF_6/Ni égal à 1,0.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-après.

Exemple 2 (selon l'invention) :

10 La composition catalytique suivante est mise en œuvre selon le protocole générale à 40°C avec le THF comme solvant :

- un complexe de nickel(I) de formule correspondant à $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})\text{Cl}]_2$;
- un sel de thallium, TlPF_6 , comme composé Q^+X^- ;

La composition catalytique est mise en œuvre avec un rapport molaire TlPF_6/Ni égal à 1,0.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-après.

15 Exemple 3 (selon l'invention) :

La composition catalytique suivante est mise en œuvre selon le protocole générale à 40°C avec le toluène comme solvant :

- un complexe de nickel(I) de formule correspondant à $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})\text{Cl}]_2$;
- un sel de thallium, TlPF_6 , comme composé Q^+X^- ;

20 La composition catalytique est mise en œuvre avec un rapport molaire TlPF_6/Ni égal à 1,0.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-après.

Exemple 4 (selon l'invention) :

La composition catalytique suivante est mise en œuvre selon le protocole générale à 40°C avec le THF comme solvant :

- un complexe de nickel(I) de formule correspondant à $[\text{Ni}(\text{dcp})\text{Cl}]_2$;
- 5 - un sel de thallium, TlPF_6 , comme composé Q^+X^- ;

La composition catalytique est mise en œuvre avec un rapport molaire TlPF_6/Ni égal à 1,0.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-après.

Exemple 5 (selon l'invention) :➤ Etape d'oligomérisation :

- 10 Une solution de THF (2mL) comprenant un complexe de nickel(I) de formule correspondant à $[\text{Ni}(\text{dcp})\text{Cl}]_2$ (18,8 μmol) et AgNTf_2 (1,0 eq) est agitée pendant 1h à 20°C puis filtrée.

➤ Etape de préparation de la composition :

- 15 La solution (0,4 mL) obtenue à l'étape de préparation est placée dans un réacteur fermé en verre de type « tube RMN » et placée sous 5 bars d'éthylène. Après 18h, la réaction est stoppée. La phase gaz est alors évacuée. La phase liquide est recueillie et neutralisée avec une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (10% volume). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium MgSO_4 et analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC Agilent 6850 Series II avec une colonne PONA).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-après.

Tableau récapitulatif des exemples selon l'invention

Entrée	Complexe Ni(I)	composé Q ⁺ X ⁻ (ratio molaire / Ni)	T (°C)	Sol	TON (mol _{pdts} / mol _{Ni})	%C4	%C6	%1-C4	%1-C6
1	[NiNHC ^{iPr} Cl] ₂	TIPF ₆ (1,0)	20	THF	16,4	55	45	94	83
2	[NiNHC ^{iPr} Cl] ₂	TIPF ₆ (1,0)	40	THF	69,4	56	44	93	80
3	[NiNHC ^{iPr} Cl] ₂	TIPF ₆ (1,0)	40	Tol	3,03	> 99	<1	17	/
4	[NidcppCl] ₂	TIPF ₆ (1,0)	40	THF	2,8	43	57	90	100
5	[NidcppCl] ₂	AgNTf ₂ (1,0)	20	THF	66,7	> 99	<1	58	/

REVENDEICATIONS

1. Composition catalytique comprenant :

- un complexe de Ni(I) de formule $[\text{Ni}(\text{L})_m\text{Z}]$ dans lequel

○ Ni est du nickel au degré d'oxydation +1,

5 ○ Z est choisi parmi un hydrogène, un halogénure tel que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, un alkyle, un hétéroalkyle, un aryle, un hétéroaryle, un alcoolate, un phénolate, un carboxylate ou un amidure,

10 ○ L, identique ou différent, est choisi parmi des composés phosphorés monodentés, des composés phosphorés bidentés, des composés phosphorés tridentés, des composés oléfiniques, des bipyridines, des diimines, des éthers monodentés, des éthers bidentés, des thioéthers monodentés, des thioéthers bidentés, des carbènes monodentés ou bidentés, des ligands mixtes tels que des phosphinopyridines, des iminopyridines, des bis(imino)pyridines,

○ $m = 1, 2, 3$ ou 4,

15 - et au moins un composé de formule Q^+X^- , dans lequel

○ Q^+ est un cation organique ou inorganique, et

○ X^- est un anion organique ou inorganique.

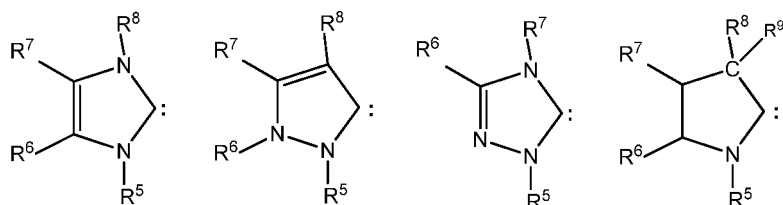
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le Ligand L est choisi parmi les composés phosphorés répondant à la formule générale $\text{P}(\text{A}^1\text{R}^1)(\text{A}^2\text{R}^2)(\text{A}^3\text{R}^3)$ dans laquelle :

20 ➤ A^1, A^2 et A^3 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment parmi S, O, NR^4 ou une liaison covalente entre l'atome de phosphore et un atome de carbone ou un atome d'hydrogène,

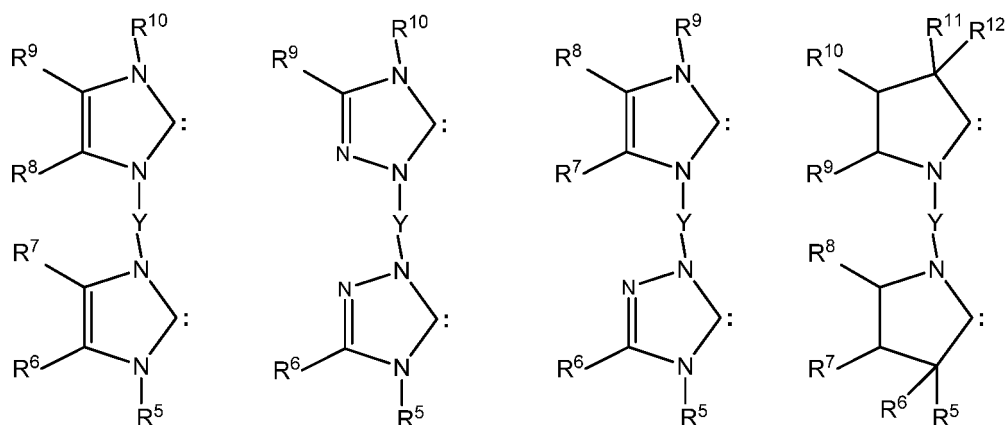
25 ➤ les groupements R^1, R^2 et R^3 , identiques ou différents, liés ou non entre eux, sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, hétéroalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, aryle en $\text{C}_5\text{-C}_{30}$ et hétéroaryle en $\text{C}_3\text{-C}_{30}$,

➤ le groupement R^4 est choisi indépendamment parmi un hydrogène, un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, hétéroalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ et hétéroaryle en $\text{C}_4\text{-C}_{30}$.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ligand L est choisi parmi les carbènes répondant aux formules de type I ou de type II



Type I



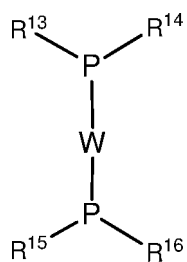
Type II

- 5 dans lesquelles

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} identiques ou différents, sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , hétéroalkyle en C_1 - C_{20} , aryle en C_5 - C_{30} et hétéroaryle en C_3 - C_{30} , et

Y est un groupement alkyl bivalent comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone ou aryle bivalent comprenant entre 5 et 10 atomes de carbone.

- 10 4. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le ligand L est choisi parmi les composés phosphorés bidentés répondant à la formule de type III



Type III

dans laquelle

R^{13} , R^{14} , R^{15} et R^{16} identiques ou différents, sont choisis parmi un hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_{20} , hétéroalkyle en C_1 - C_{20} , aryle en C_5 - C_{30} et hétéroaryle en C_3 - C_{30} , et

W est un groupement alkyl bivalent comprenant entre 1 et 4 atomes de carbone tel que $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ou aryle bivalent comprenant entre 5 et 10 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le ligand L est choisi parmi le 1,3-bis-(2,6-diisopropylphényl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(2,4,6-triméthylphényl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(cyanométhyl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-bis-(3-cyanopropyl)-imidazol-2-ylidène, le 1,3-diisopropylimidazol-2-ylidène, le 1,3-dicyclohexylimidazol-2-ylidène, l'éthylène, le propylène, les butènes, les pentènes, l'hex-1-ène, le cyclohexène, l'hexa-1,5-diène, le cyclooctène, le cycloocta-1,5-diène, le 1,3-divinyltétraméthyledisiloxane, le bis(diphénylphosphino)éthane, le bis(dicyclohexylphosphino)éthane le bis(dicyclohexylphosphino)propane, la triisopropylphosphine, la tributylphosphine, la tert-butyl-diisopropylphosphine, la tricyclopentylphosphine, la tricyclohexylphosphine et la triphénylphosphine, le bis(diphénylphosphino)éthane, le bis(dicyclohexylphosphino)éthane, le bis(diphénylphosphino)propane et le bis(dicyclohexylphosphino)propane..

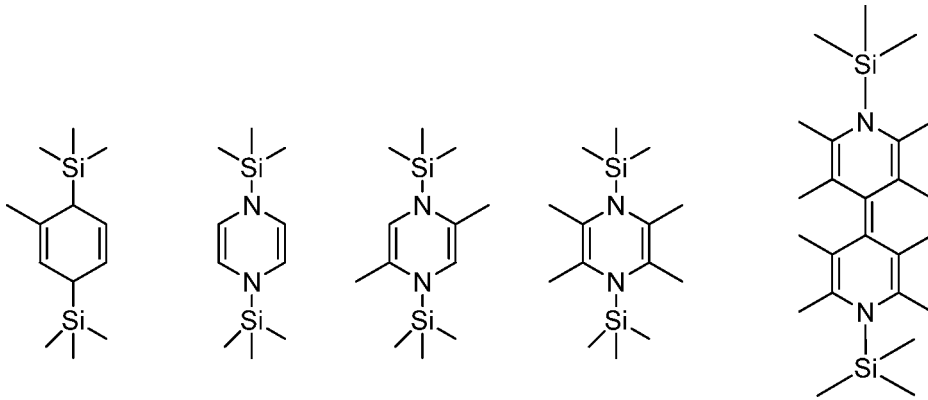
10

15
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire entre le ligand ou la combinaison de ligands et le nickel (I) est compris entre 0,5 et 4,0.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le cation Q^+ est choisi parmi les carbéniums, les anilinium, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ , Cs^+ , Ag^+ et Tl^+ .

20
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'anion X^- est choisi parmi le tétrahalogéno-borate, les tétraalkylborates, les tétraarylborates, tétraalkylaluminates, les tétraarylaluminates, l'hexahalogénophosphate, les alkylphosphates, les arylphosphates, les alkylcarboxylates, les arylcarboxylates, l'hexahalogénoantimonates, les alkylantimonates, les arylantimonates, les alkylsulfonates, les arylsulfonates, les alkylamidates, les arylamidates, les alkylsulfonamidates, les arylsulfonamidates, les alkylsulfométhides et les arylsulfométhides,, substitués ou non, contenant ou non un ou plusieurs atomes d'halogène tels que le fluor, le chlore, le brome ou l'iode, dans lesquels

25

- les groupements alkyles des anions X^- comprennent entre 1 et 15 atomes de carbone,
 - les groupements aryles des anions X^- comprennent entre 4 et 20 atomes de carbone.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'anion X^- est choisi parmi le tétrafluoroborate, le tétraphénylborate, le tétra(pentafluorophényl)borate, le tétra(3,5-di(trifluorométhyl)phényle)borate, les anions $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC_6F_5)_4]^-$, $[(3,5-(CF_3)_2-C_6H_3O)_4Al]^-$, l'hexafluorophosphate, l'hydrogénophosphate, le dihydrogénophosphate, le métaphosphate, l'hydrogencarbonate, le trifluoroacétate, l'éthylenediaminetetraacétate, le pentafluoropropanoate, l'heptafluorobutanoate, l'oxalate, le formate, l'acétate, le propanoate, le butanoate, le pentanoate, l'hexanoate, l'heptanoate, l'octanoate, le nonanoate, le decanoate, le benzoate, le benzènedicarboxylate, le benzènetricarboxylate, le benzènetétracarboxylate, le chlorobenzoate, le fluorobenzoate, le pentachlorobenzoate, le pentafluorobenzoate, l'hexafluoroantimonate, l'hydrogénosulfate, le méthylsulfonate, le trifluorométhylsulfonate, le fluorosulfonate, le méthylsulfonamide, le trifluorométhylsulfonamide, le fluorosulfonamide, l'amidure de bis-trifluorométhanesulfonyle de formule $N(CF_3SO_2)_2^-$ et le méthylure de tris-trifluorométhanesulfonyle de formule $C(CF_3SO_2)_3^-$.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle entre le rapport molaire le composé $Q+X^-$ et le complexe de nickel (I) est compris entre 0,2 et 100,0, préférentiellement entre 0,4 et 20,0.
11. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant la mise en contact de :
- un complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$, et
 - un composé Q^+X^- .
12. Procédé de préparation selon la revendication 11 comprenant une étape de préparation du complexe de Ni(I) de formule $[Ni(L)_mZ]$ par la mise en contact de Ni (II), d'un réducteur organique et d'au moins un ligand L.
13. Procédé de préparation selon la revendication 12 dans lequel le réducteur organique est choisi parmi un ou plusieurs composé ayant les formules suivantes :



14. Procédé de préparation selon la revendication 11 comprenant une étape de préparation du complexe de Ni(I) par la mise en contact de Ni(II), de Ni (0) et d'au moins un ligand L.
15. Procédé d'oligomérisation mettant en œuvre une composition catalytique selon l'une quelconque des revendication 1 à 10 ou préparée selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, comprenant la mise en contact de ladite composition catalytique avec une charge oléfinique.
- 5

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 858930
FR 1859007

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	ZHIQIANG WENG ET AL: "Ethylene Oligomerization at Coordinatively and Electronically Unsaturated Low-Valent Nickel", ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 117, no. 46, 27 octobre 2005 (2005-10-27), pages 7732-7736, XP055601717, DE ISSN: 0044-8249, DOI: 10.1002/ange.200502532	1,6,7, 10-12,15	B01J31/22 B01J23/755 B01J31/24 B01J23/50 B01J23/08 C10G50/00
Y	* page 7734 - page 7735; figure 1; tableau 1; composé 2 *	1-15	
Y	----- EP 1 136 123 A2 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 26 septembre 2001 (2001-09-26) * alinéas [0008] - [0022]; exemples 1-3 *	1-6,8-15	
Y	----- EP 0 753 346 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 15 janvier 1997 (1997-01-15) * revendications 2-4,9-11,19-21; exemple 1 *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	----- US 3 736 264 A (CHAUVIN Y) 29 mai 1973 (1973-05-29) * colonne 1, lignes 29-72; exemples * ----- -/--	1-11,15	B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juillet 2019		Goebel, Matthias	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
 national

 FA 858930
 FR 1859007

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	TAIGA YURINO ET AL: "Salt-Free Reduction of Nonprecious Transition-Metal Compounds: Generation of Amorphous Ni Nanoparticles for Catalytic C-C Bond Formation", ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, vol. 54, no. 48, 23 novembre 2015 (2015-11-23), pages 14437-14441, XP055574744, DE ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201507902 * abrégé * * paragraphe pont; page 14438 - page 14439; tableau 1; composé 1 *	13	
Y	TERUHIKO SAITO ET AL: "1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyc lohexadienes as Strong Salt-Free Reductants for Generating Low-Valent Early Transition Metals with Electron-Donating Ligands", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 136, no. 13, 5 mars 2014 (2014-03-05) , pages 5161-5170, XP055190685, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja501313s * abrégé * * Scheme 5; page 5163 - page 5165; figures 1,2 *	13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juillet 2019		Goebel, Matthias	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement
 national

 FA 858930
 FR 1859007

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	HAYATO TSURUGI ET AL: "Salt-Free Reducing Reagent of Bis(trimethylsilyl)cyclohexadiene Mediates Multielectron Reduction of Chloride Complexes of W(VI) and W(IV)", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 135, no. 16, 15 avril 2013 (2013-04-15), pages 5986-5989, XP055439941, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja401589a * abrégé * * Scheme 1; page 5987 *	13	
Y	----- ROBERT BECK ET AL: "Synthesis and chemistry of bis(triisopropylphosphine) nickel(I) and nickel(0) precursors", DALTON TRANSACTIONS, vol. 42, no. 5, 20 novembre 2012 (2012-11-20), pages 1461-1475, XP55602203, ISSN: 1477-9226, DOI: 10.1039/C2DT32008H * abrégé * * Scheme 1; page 1462 - page 1463 * * page 1469, colonne de droite * -----	14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juillet 2019		Goebel, Matthias	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1859007 FA 858930**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-07-2019**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1136123	A2	26-09-2001	DE 60110963 T2	17-11-2005
			EP 1136123 A2	26-09-2001
			ES 2243416 T3	01-12-2005
			FR 2806644 A1	28-09-2001
			JP 4793526 B2	12-10-2011
			JP 2001259429 A	25-09-2001
			US 2001049398 A1	06-12-2001

EP 0753346	A1	15-01-1997	DE 69610169 D1	12-10-2000
			DE 69610169 T2	11-01-2001
			EP 0753346 A1	15-01-1997
			FR 2736562 A1	17-01-1997
			JP H0924280 A	28-01-1997
			US 5723712 A	03-03-1998

US 3736264	A	29-05-1973	BE 752690 A	01-12-1970
			DE 2032140 A1	14-01-1971
			GB 1275836 A	24-05-1972
			JP S4931437 B1	21-08-1974
			NL 7009699 A	05-01-1971
			US 3736264 A	29-05-1973
