

VERS

DEGRÉ

UNE PRÉDICTION DU

DE POLYMÉRISATION

Note : les résultats de ce chapitre font l'objet d'un article en préparation.

VI.1. Introduction

La valorisation des oléfines simples telles que l'éthylène est un axe d'étude crucial pour l'IFP. En particulier, la transformation de l'éthylène en α -oléfines linéaires intégrant un nombre maîtrisé d'atomes de carbone représente un enjeu important.

Or, les catalyseurs de type bis(imino)pyridine au fer présentent de hautes activités/sélectivités en oligo- ou polymérisation des oléfines. L'IFP a donc choisi d'étudier ces espèces afin de mieux comprendre leur comportement avec, en ligne de mire, la conception de nouveaux catalyseurs capables notamment de produire des chaînes hydrocarbonées linéaires de tailles maîtrisées.* Une étude approfondie de la sélectivité de catalyseurs nécessite de recueillir préalablement des données expérimentales pertinentes et cohérentes permettant d'établir des corrélations étroites avec des résultats théoriques.

Ainsi, une donnée expérimentale, qui concerne le degré de polymérisation et donc directement la sélectivité, a retenu particulièrement notre attention car elle est soupçonnée d'être intimement liée à la structure du catalyseur. Cette donnée est caractérisée par un coefficient, appelé le coefficient Schulz-Flory (α)¹, qui exprime la probabilité d'insertion d'un monomère par le rapport des vitesses suivant :

$$\alpha = \frac{v_{ins}}{v_{ins} + v_{term}}, \quad (6.1)$$

avec v_{ins} la vitesse de la réaction d'insertion du monomère et v_{term} la vitesse de la réaction de terminaison.

Par exemple, pour des catalyseurs générant de petites molécules α est proche de 0, c'est-à-dire que la vitesse de terminaison est importante par rapport à celle de l'insertion. Pour des catalyseurs générant des oligomères, α varie grossièrement entre 0,3 et 0,8 . Pour des catalyseurs générant des polymères, α est proche de 1 (voir p 241 annexe B).

* On précise que l'ensemble de cette famille de catalyseurs bis(imino)pyridine au fer est couvert par un brevet américain (Bennett, A.M.A. (Dupont) WO 98/27124, 1998; *Chem. Abstr.* 1998, 129, 122973x). Mais les nombreuses données expérimentales disponibles sur cette famille chimique peuvent permettre d'acquérir un savoir-faire et une connaissance dans l'étude des catalyseurs homogènes dans leur ensemble, en particulier les liens unissant théorie et expérience, qui peut conduire ensuite à la découverte de nouvelles espèces catalytiques.

D'après la relation d'Eyring² (voir modèle cinétique, chapitre V), nous pouvons développer l'expression (6.1) de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{e^{-\frac{\Delta G_{ins}^\ddagger}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_{ins}^\ddagger}{RT}} + e^{-\frac{\Delta G_{term}^\ddagger}{RT}}}, \quad (6.2)$$

avec ΔG_{ins}^\ddagger l'enthalpie libre d'activation de la réaction d'insertion du monomère et ΔG_{term}^\ddagger l'enthalpie libre d'activation de la réaction de terminaison.

On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{1 + e^{\frac{\delta\Delta G^\ddagger}{RT}}}, \quad (6.3)$$

avec,

$$\delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{term}^\ddagger - \Delta G_{ins}^\ddagger. \quad (6.4)$$

Il vient :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \frac{\delta\Delta G^\ddagger}{RT}. \quad (6.5)$$

Comme le montrent les expressions (6.3) ou (6.5), il existe une relation directe entre le coefficient Schulz-Flory et les barrières d'activation de réactions d'insertion et de terminaison associée. Le calcul de telles barrières d'activation, puis la comparaison de leur différence avec des valeurs de coefficient Schulz-Flory expérimentaux, apparaît donc une voie pertinente de recherche afin d'établir une relation entre théorie et expérience. Par ailleurs, si l'on trace (Figure 1) la courbe représentative de l'équation (6.3), il est possible de constater qu'une relation linéaire entre α et $\delta\Delta G^\ddagger$ existe pour des valeurs du coefficient Schulz-Flory appartenant au large intervalle [0,1 ; 0,9]. Cette relation linéaire est caractérisée par l'équation (6.6) suivante :

$$\alpha = 0,18 * \left(\frac{\delta\Delta G^\ddagger}{RT}\right) + 0,5, \quad (6.6)$$

avec un coefficient de régression linéaire R^2 égale à 0,99.

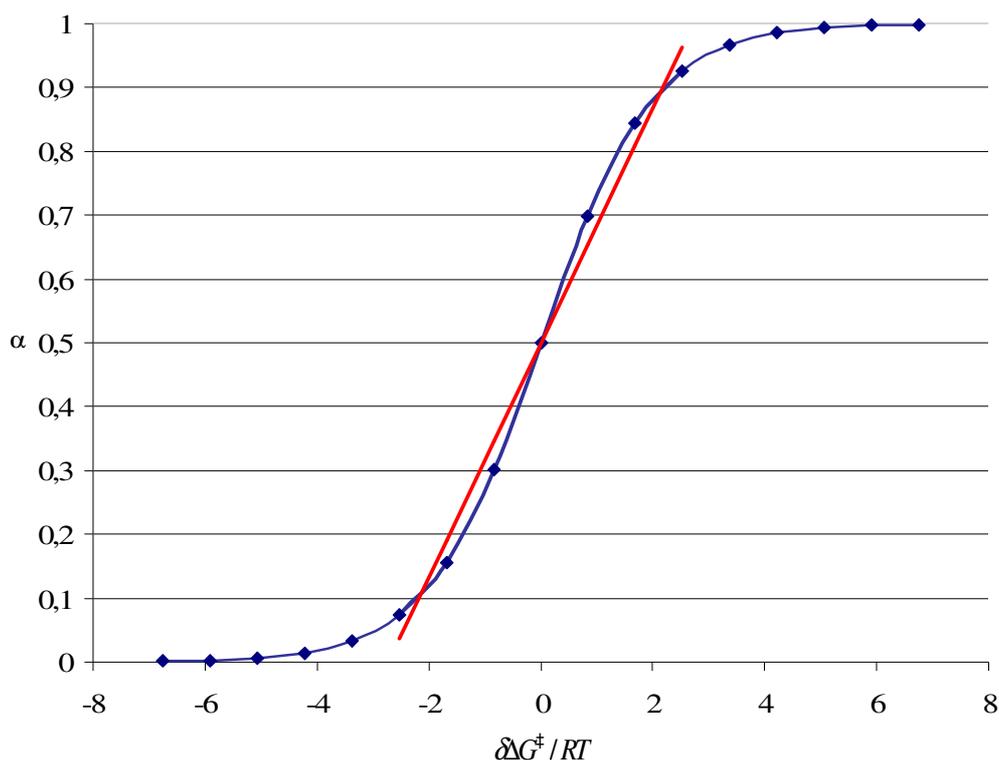


Figure 1 : Tracé de la courbe représentative de l'équation $\alpha = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}}$ (en bleu) à $T = 298,15$ K et de la régression linéaire pour les valeurs $\alpha \in [0,1 ; 0,9]$ (en rouge).

Donc, la modélisation moléculaire peut être efficace pour, dans un premier temps, calculer un degré d'oligo- ou de polymérisation (qui permettrait de cribler et de sélectionner rapidement plusieurs catalyseurs pour une application prédéfinie) puis, dans un deuxième temps, permettre de comprendre et de rationaliser le résultat.

Par conséquent, le modèle du catalyseur activé Fe(III), proposé au chapitre IV et validé au chapitre V (Figure 2)³, a été appliqué dans le cadre de l'étude de la réactivité avec l'éthylène de plusieurs catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine dont des données expérimentales (notamment les valeurs α) sont disponibles dans la littérature.

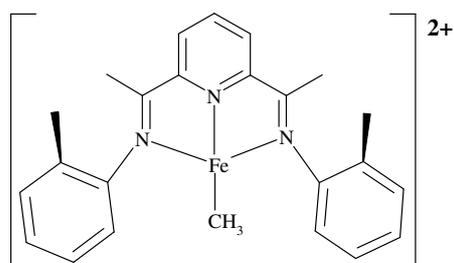


Figure 2 : Structure du catalyseur activé bis(arylimino)pyridine au Fe(III) retenu au chapitre IV.³

Pour ce faire, nous avons émis l'hypothèse initiale que chaque catalyseur activé subissait une (ou plusieurs) réaction(s) d'insertion d'éthylène puis une réaction de terminaison par BHT ou BHE pour former respectivement une espèce catalytique $[\text{LFe-éthyl}]^{2+}$ ou $[\text{LFe-H}]^{2+}$ (L le ligand bis(arylimino)pyridine). Au chapitre V, il a été montré qu'une espèce activée portant un hydrure sur l'atome de fer était hautement réactive en présence de butène-1 et que la réaction de première insertion du monomère se faisait alors spontanément (barrière d'activation quasi nulle). Il nous apparaît donc raisonnable et suffisant de commencer l'étude de ces réactions d'oligomérisation de l'éthylène à partir d'espèces catalytiques de type $[\text{LFe-éthyl}]^{2+}$.

En outre, il est coûteux en temps de calculs d'évaluer le comportement de chaque catalyseur vis-à-vis d'insertions d'éthylène réalisées dans une liaison Fe-alkyl où le groupement alkyl serait une chaîne longue. Donc, nous avons calculé, pour chaque catalyseur, la réaction de première insertion (versus terminaison) d'une molécule d'éthylène dans une liaison Fe-éthyl (réaction de C2 à C4) puis, en procédant étape par étape, des réactions d'insertions supérieures (C4 à C6, C6 à C8, etc). Pour les catalyseurs incorporant un métal de transition tardif en général, et pour les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer en particulier, l'étape de terminaison des réactions de polymérisation de l'éthylène est réalisée par un processus de transfert d'un hydrogène β (BHT).⁴ Par conséquent, dans ce chapitre $\Delta G_{\text{term}}^{\ddagger} = \Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$.

VI.2. Méthode théorique

Le cadre méthodologique de ce chapitre est celui décrit au chapitre III. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est B3LYP, avec le pseudopotentiel LanL2DZ pour décrire l'atome de fer et la base 6-31G(d,p) pour décrire tous les autres atomes. L'état de multiplicité de spin quadruplet est le plus stable pour les complexes- π , les complexes- σ et les états de transition relatifs aux réactions d'insertion de l'éthylène. L'état doublet est le plus stable pour les états de transition relatifs aux réactions de terminaison par BHT. Précisons que ces états de spin sont les plus stables sur la surface d'énergie *électronique* potentielle (E_{SCF}).

Pour simplifier les calculs, seules les approches *anti* du monomère ont été calculées (Figure 3). Par ailleurs, nous rappelons qu'au chapitre IV aucune approche de l'éthylène *anti* ou *syn* est apparue favorisée dans le cas d'un catalyseur bis(arylimino)pyridine au fer *ortho* substitué sur une position des cycles aryles.

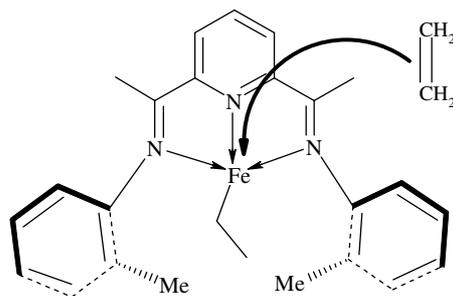


Figure 3 : Description de l'approche *anti* d'une molécule d'éthylène vers un catalyseur bis(arylimino)pyridine au fer portant un substituant (ici Me) sur une position *ortho* de chaque cycle aryle.

VI.3. Données d'expériences

En Figure 4 sont reportées différentes structures de précurseurs bis(arylimino)pyridine-Fe(II) qui ont été testés en catalyse d'oligo- ou de polymérisation de l'éthylène dans des conditions expérimentales similaires, proches des conditions standards ($T = 298,15 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$) et toujours dans le solvant toluène. Les catalyseurs choisis couvrent un spectre assez large de valeurs du coefficient Schulz-Flory. Par ailleurs, ils possèdent des substituants de natures variées (donneurs d'électrons, attracteurs d'électrons, encombrants, etc). Par exemple, Zhang *et al.* ont synthétisé des catalyseurs *ortho*, *para* ou *méta* substitués par des atomes d'halogènes (structures A, C, D).⁵ Bluhm *et al.* ont étudié le comportement d'une espèce portant un groupe métoxy sur la position *para* des cycles aryles (structure B).⁶ Brookhart et Small ont eux évalué l'effet sur le coefficient α de l'encombrement d'une position *ortho* des cycles aryles (structures E et F).⁷

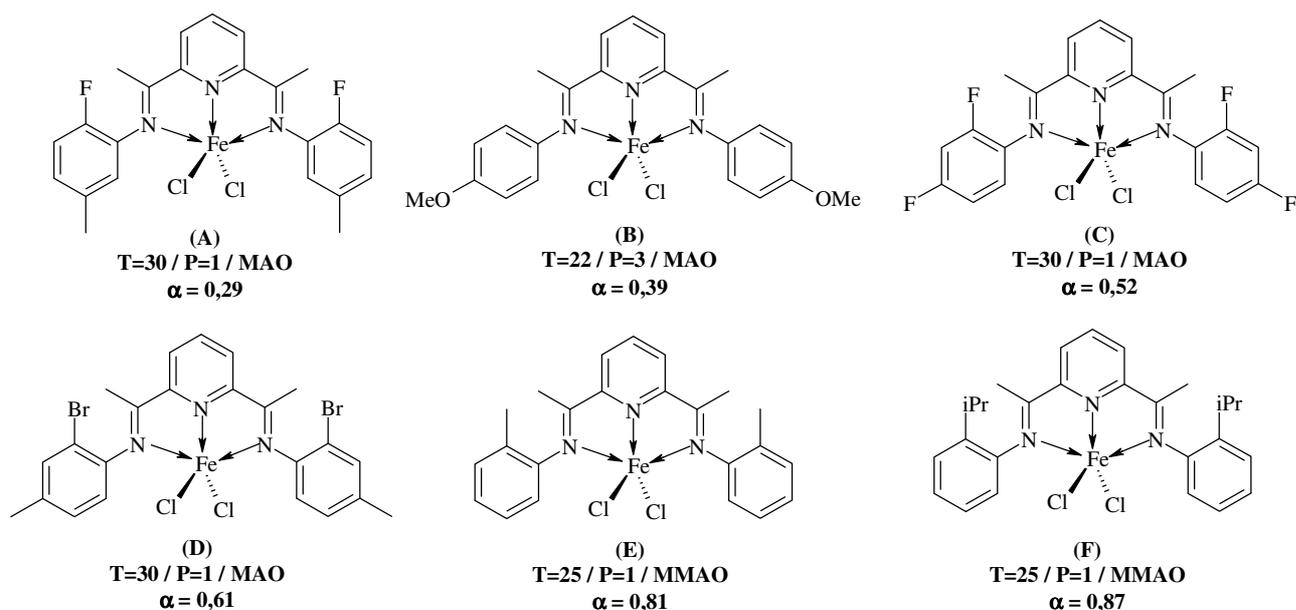


Figure 4 : Structures des catalyseurs (précurseurs) étudiés par différents auteurs en oligo- ou polymérisation de l'éthylène ; les conditions d'expériences (T en °C / P en bar / cocatalyseur) et les valeurs des coefficients Schulz-Flory (α) expérimentaux sont données.

VI.4. Résultats et discussion

VI.4.1. La relation entre α et ΔG^\ddagger

En Tableau 1 sont présentés les résultats des calculs de la première réaction d'insertion (versus BHT) d'une molécule d'éthylène (C2 à C4) dans chaque catalyseur activé de type $[\text{LFe-éthyl}]^{2+}$ issu des structures précatalytiques A, B, C, D, E ou F (Figure 4).

C2 à C4								
Catalyseur	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta E_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$	α_{exp}	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$
A	12,22	14,66	2,44	15,77	19,52	3,75	0,29	-0,89
B	13,26	15,56	2,30	16,79	21,46	4,67	0,39	-0,45
C	11,98	14,55	2,56	15,92	21,93	6,01	0,52	0,08
D	11,72	17,41	5,69	15,64	23,39	7,75	0,61	0,45
E	12,44	17,58	5,14	15,54	26,36	10,83	0,81	1,45
F	10,13	16,98	6,85	13,40	24,95	11,55	0,87	1,90

Tableau 1 : Valeurs en kcal/mol des barrières d'activation en énergie électronique (ΔE^{\ddagger}) et en enthalpie libre (ΔG^{\ddagger}) pour les réactions de 1^e insertion d'une molécule d'éthylène ($\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$ et $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$) dans la liaison Fe-éthyl et de terminaison par BHT correspondante ($\Delta E_{\text{BHT}}^{\ddagger}$ et $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$) pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F avec pour chaque cas la valeur du coefficient α expérimental et la valeur $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ déduite.

L'analyse des valeurs en Tableau 1 permet de constater que l'évolution de $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ n'est pas corrélée à l'évolution des barrières d'activation prises indépendamment ($\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$, $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$, $\Delta E_{\text{BHT}}^{\ddagger}$ ou $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$). Maintenant, si l'on trace en Figure 5 l'évolution des valeurs $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ en fonction de la différence ($\delta\Delta E_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$ ou $\delta\Delta G_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$) entre les barrières d'activation d'insertion et de BHT, une corrélation linéaire apparaît entre $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ et $\delta\Delta G^{\ddagger}$. Cette corrélation est faible avec $\delta\Delta E_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$ ($R^2 = 0,78$), mais excellente avec $\delta\Delta G_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$ puisque le coefficient de régression linéaire est proche de 1 ($R^2 = 0,99$).

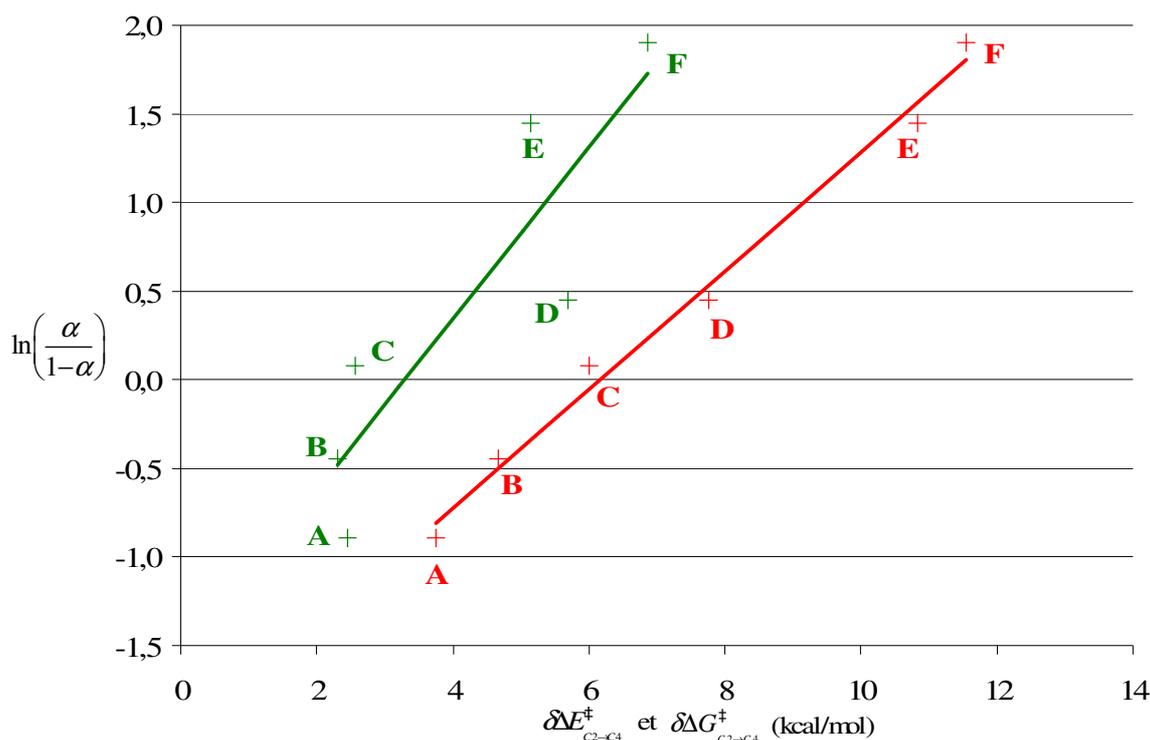


Figure 5 : Tracés de $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ fonction de $\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ (en vert) puis de $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ (en rouge) calculés à $T=298,15K$ pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F.

La relation linéaire mise en évidence entre $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ et $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ est caractérisée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,33 * \delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger - 2,06. \quad (6.7)$$

où le terme $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ fait référence à la valeur $\delta\Delta G^\ddagger$ calculée pour l'étape d'insertion (versus BHT) d'une molécule d'éthylène dans la liaison Fe-éthyl.

Notons que dans l'équation (6.5), le second membre est un quotient $\left(\frac{\delta\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$ qui fait intervenir la température et la constante des gaz parfaits. Dans l'équation (6.7), le coefficient directeur devrait donc varier avec la température.

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine (-2,06) correspond à une valeur du coefficient Schulz-Flory égale à 0,1 si $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger = 0$. Formellement, on a vu que, d'après l'équation (6.3), α est corrélé directement à $\delta\Delta G^\ddagger$ par une relation du type $y = Ax$. Or, comme nous l'avons également montré, pour un large domaine de coefficient α (de 0,1 à 0,9), une équation de la forme

$y = Ax + B$ peut se substituer à cette expression rigoureuse. Il semble découler de ce résultat que $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$, sur le domaine de coefficients α considérés, est en effet directement corrélé au coefficient Schulz-Flory de manière linéaire. Cette relation est définie par l'équation affine (6.8) suivante :

$$\alpha = 0,07 * \delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger + 0,06, \quad (6.8)$$

avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,99.

On montre donc qu'il est possible d'utiliser la relation linéaire (6.8) sur un domaine de valeurs $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ assez large (environ 1 à 13 kcal/mol) correspondant à des valeurs α de 0,1 à 0,9. Par contre, si $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ est inférieur à 1 ou supérieur à 13 kcal/mol (c'est-à-dire quand α tend respectivement vers 0 et 1), cette relation devient erratique puisqu'elle peut fournir des valeurs de coefficient Schulz-Flory inférieures à 0 ou supérieures à 1... La relation (6.7) est alors mieux adaptée pour rendre compte d'un coefficient Schulz-Flory.

VI.4.1.1. Contributions thermiques et ZPE

Nous avons souhaité évaluer l'influence des contributions thermiques et ZPE par rapport aux contributions entropiques en calculant $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ et $\delta\Delta(E + ZPE)_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ pour chaque cas.

On trouve que $\delta\Delta(E + ZPE)_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ est bien corrélé à $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ (Figure 6) selon l'équation (6.9)

suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,36 * \delta\Delta(E + ZPE)_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger - 1,32, \quad (6.9)$$

avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,96.

Les contributions ZPE semblent donc prépondérantes par rapport aux contributions thermiques puisque le calcul des valeurs $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ n'améliore pas le coefficient de régression linéaire :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,37 * \delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger - 1,04, \quad (6.10)$$

avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,95.

En définitive, ce résultat indique que les contributions ZPE sont primordiales pour ces catalyseurs, pour lesquels les contributions thermiques et entropiques jouent un rôle secondaire qui améliore peu la corrélation. Néanmoins, le meilleur coefficient de régression linéaire est obtenu en considérant toutes les contributions (ZPE, thermiques et entropiques) via le calcul du descripteur $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$.

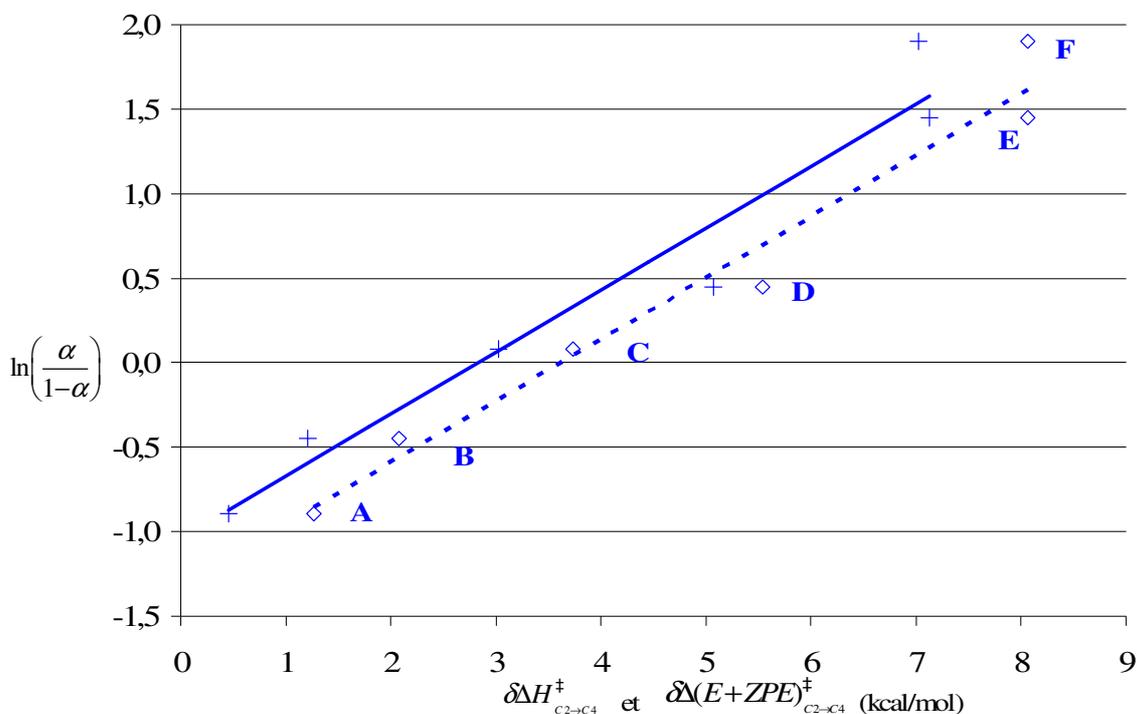


Figure 6 : Tracé de $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ en fonction de $\delta\Delta(E+ZPE)_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ (trait hachuré et symbole \diamond) et en fonction de $\delta\Delta H_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ (trait plein et symbole $+$) calculé à $T=298,15K$ pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F.

VI.4.1.2. Les insertions (*versus* BHT) supérieures

En Tableau 2, il est possible de constater que les relations (6.7) ou (6.8) ne sont plus vérifiées pour les réactions de 2^e et 3^e insertion d'éthylène (*versus* BHT). Il semble donc que la corrélation mise en évidence entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ disparaît lors de réactions d'insertion (*versus* BHT) supérieures qui suivent celle de l'éthylène dans la liaison Fe-éthyl.

Catalyseur	C4 à C6			C6 à C8			α_{exp}	$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$
	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C4}\rightarrow\text{C6}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C6}\rightarrow\text{C8}}^\ddagger$		
A	16,83	20,48	3,66	16,85	20,39	3,54	0,29	-0,89
B	15,69	19,31	3,62	15,45	19,67	4,22	0,39	-0,45
C	15,91	20,00	4,09	16,89	19,08	2,19	0,52	0,08
D	14,61	23,63	9,02	15,09	23,64	8,55	0,61	0,45
E	13,95	21,77	7,82	14,09	21,87	7,78	0,81	1,45
F	15,39	21,12	5,72	15,33	21,04	5,70	0,87	1,90

Tableau 2 : Valeurs en kcal/mol des barrières d'activation en enthalpie libre pour les réactions de 2° et 3° insertion d'une molécule d'éthylène ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$), respectivement dans la liaison Fe-butyl et Fe-hexyl, et de terminaison par BHT correspondante ($\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$) pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F avec pour chaque cas la valeur du coefficient α expérimental ainsi que la valeur $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ déduite.

À ce stade de l'étude, la réaction d'insertion (versus BHT) d'une molécule d'éthylène dans la liaison Fe-éthyl d'un catalyseur s'avère donc particulière. Ainsi, il est intéressant de remarquer d'une part, qu'elle est la *première étape du cycle catalytique qui fait intervenir la cinétique* (comme nous avons pu le montrer au chapitre V avec le substrat butène-1, la prise en compte d'une réaction d'insertion précédente, dans une hypothétique espèce hydrure $[\text{LFeH}]^{2+}$, serait thermodynamiquement dirigée), d'autre part qu'elle implique la seule réaction de terminaison par BHT de tout le cycle qui fait intervenir le transfert d'un atome d'hydrogène d'un groupement terminal CH_3 vers un groupement CH_2 (Figure 7). En effet, toutes les autres réactions de BHT, réalisées sur des chaînes carbonées plus longues (C4 et plus), transfèrent un atome d'hydrogène d'un groupement CH_2 vers un autre groupement CH_2 .

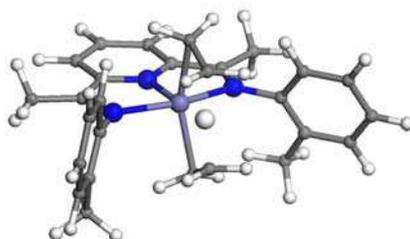


Figure 7 : Structure optimisée de l'état de transition de la 1° réaction de terminaison par BHT pour le catalyseur E avec le transfert d'un atome d'hydrogène d'un groupement CH_3 vers un groupement CH_2 (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atome de fer).

VI.4.2. Extension à d'autres types de catalyseurs

VI.4.2.1. Un catalyseur bis(arylimino)pyridine pour la polymérisation

Dans cette section, la relation (6.7) est tout d'abord appliquée à un catalyseur bis(arylimino)pyridine au fer qui produit des polyéthylènes lourds avec pour objectif de confronter notre modèle à un degré haut de polymérisation. Ainsi, le pré-catalyseur présenté en Figure 8 génère des polymères en présence d'éthylène, après une étape d'activation.^{4(a),8}

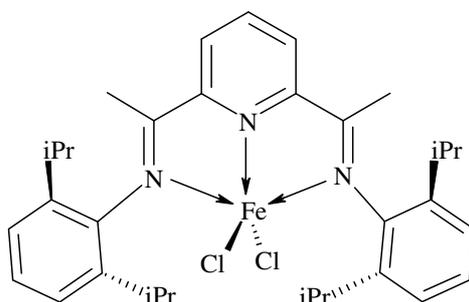


Figure 8 : Structure du pré-catalyseur bis(arylimino)pyridine-FeCl₂ actif, après traitement par le cocatalyseur MAO, en polymérisation de l'éthylène.

La valeur expérimentale du coefficient Schulz-Flory d'un tel catalyseur est donc proche de 1. Selon nos calculs $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 13,81$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 30,43$ kcal/mol, donc $\delta\Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger} = 16,62$ kcal/mol et la relation (6.7) donne $\alpha = 0,97$.

Cette valeur du coefficient Schulz-Flory est cohérente avec la nature des produits expérimentalement observée. Elle confirme un degré élevé de polymérisation.

À ce stade de l'étude, l'extension du modèle prédictif à un catalyseur actif en polymérisation de l'éthylène fournit donc un résultat valide et cohérent qui conforte la pertinence des descripteurs moléculaires utilisés.

VI.4.2.2. Autre ligand

Un des intérêts soulevé par la mise en évidence de la relation (6.7) (et par extension (6.8)) peut être sa possible "universalité". Ainsi, la méthode de détermination du coefficient Schulz-

Flory appliquée à d'autres catalyseurs (autres ligands, autre métal) peut permettre de connaître l'étendue de sa validité.

Une famille de catalyseurs au fer, très active en polymérisation de l'éthylène, a été présentée dans un brevet américain.⁹ L'exemple d'une structure d'un pré-catalyseur de cette famille est présenté en Figure 9. L'activation de cette espèce par le cocatalyseur MAO fournit une entité hautement active en présence d'éthylène qui génère des polyoléfines "de haut poids moléculaires avec de larges distributions moléculaires et de hauts degrés de cristallinité".

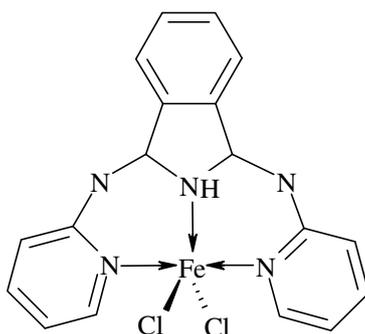


Figure 9 : Structure du précurseur 1,3-bis(2-pyridylimino)isoindoline au fer(II) dichloré (brevet US).⁹

Pour une bonne cohérence des calculs théoriques, nous avons été conduits à émettre l'hypothèse que le centre actif de ce catalyseur se trouve dans un état d'oxydation +III après l'étape d'activation par le cocatalyseur. La méthode de détermination de la valeur α théorique s'applique alors de la même façon que précédemment en conservant les mêmes multiplicités de spin pour l'état de transition de l'insertion (quadruplet) et pour l'état de transition de la terminaison par BHT (doublet).

Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 11,76 \text{ kcal/mol}, \quad \Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 30,40 \text{ kcal/mol} \quad \text{donc} \quad \delta \Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger} = 18,64 \text{ kcal/mol.}$$

L'application de la relation (6.7) donne $\alpha = 0,98$.

Cette valeur théorique du coefficient Schulz-Flory est en bon accord avec les résultats expérimentaux puisqu'elle prédit bien la génération majoritaire de produits lourds.

Donc, la corrélation entre α et $\delta \Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger}$ est valide pour un tel catalyseur au fer qui possède un ligand différent du ligand de type bis(arylimino)pyridine étudié jusqu'ici. En outre, elle

semble pouvoir donner une information déterminante sur une activité en oligomérisation ou en polymérisation de l'éthylène à partir de la structure du catalyseur.

VI.4.2.3. Ligand hémilabile

Small *et al.* ont synthétisé une série de catalyseurs au fer actifs en oligo- ou polymérisation de l'éthylène possédant tous un ligand de type α -diimine avec une partie hémilabile.^{10†} Nous avons appliqué la méthode de détermination du coefficient α pour six de ces catalyseurs présentés en Figure 10.

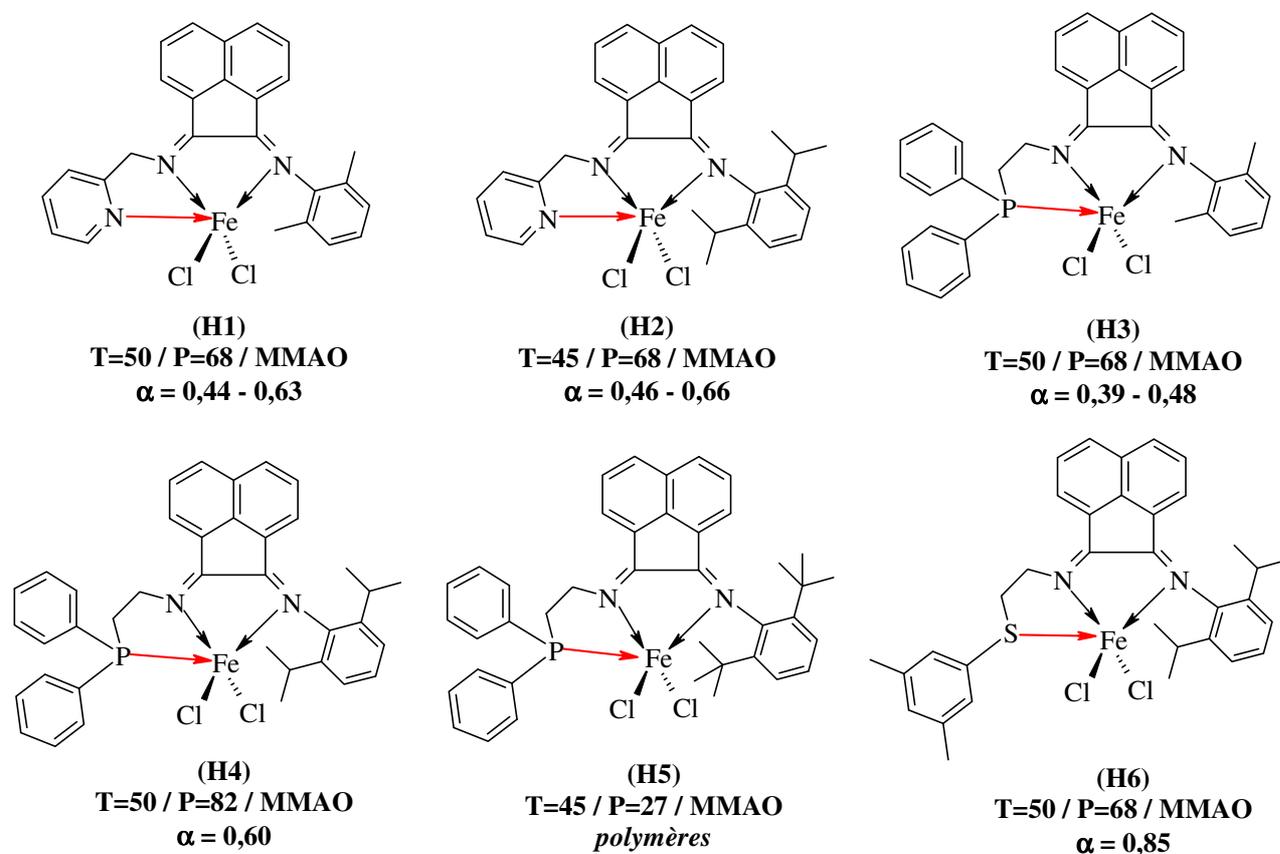


Figure 10 : Structures des précatalyseurs à ligand hémilabile synthétisés et étudiés par Small *et al.* en oligo- et polymérisation de l'éthylène (solvant cyclohexane ou pentane mais non précisé) ; les conditions d'expériences (T en °C / P en bar / cocatalyseur) et les valeurs de coefficients Schulz-Flory (α) expérimentaux sont données ; une flèche de couleur rouge désigne une liaison hémilabile.¹⁰

[†] Par extension, nous qualifions ce type de ligands "d'hémilabile" même si une partie seulement du ligand est à proprement parler *hémilabile*. Par ailleurs, nos calculs confirment cette hémilabilité puisque l'énergie de dissociation de la liaison hémilabile est inférieure à 2 kcal/mol.

Chapitre VI : Vers une prédiction du degré de polymérisation

Les coefficients Schulz-Flory expérimentaux ont été déterminés dans le cas de réactions réalisées à des températures et des pressions différentes des conditions standards (298,15 K et 1 atm). En Figure 10 sont reportées les conditions et données expérimentales pour chaque catalyseur. Pour trois cas (H1, H2 et H3), un domaine (et non une valeur) du coefficient Schulz-Flory est fourni par les auteurs. Celui-ci traduit la déviation du coefficient α observée expérimentalement pour les fractions de C8 à C18.

L'application de la méthode de détermination théorique du coefficient Schulz-Flory est réalisée de la même façon que précédemment. Ainsi, un centre actif Fe(III) est retenu et les multiplicités de spin sont identiques aux autres catalyseurs au fer étudiés jusqu'ici (quadruplet pour le TS d'une réaction d'insertion, doublet pour le TS d'une réaction de BHT).

En Tableau 3 sont reportées les valeurs du coefficient Schulz-Flory calculées à partir de la relation (6.7) à T et P standards, puis à T et P expérimentales.

On relève la concordance des valeurs α théoriques et expérimentales pour des calculs réalisés à T et P de l'expérience. En effet, à T et P standards, la relation (6.7) exagère les valeurs du coefficient Schulz-Flory par rapport à l'expérience.

Ainsi, la prise en compte des conditions expérimentales de température et de pression s'avère décisive pour calculer correctement la valeur d'un coefficient Schulz-Flory avec le descripteur

$$\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$$

Catalyseur	P = 1,013 bar / T = 25°C				P et T expérimentales				
	$\Delta G_{ins}^{\ddagger}$	$\Delta G_{BHT}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$	α	$\Delta G_{ins}^{\ddagger}$	$\Delta G_{BHT}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$	α	α (expérimental)
H1	12,05	22,58	10,53	0,81	9,24	16,14	6,91	0,56	0,44-0,63
H2	12,72	25,04	12,32	0,89	10,57	18,17	7,60	0,62	0,46- 0,66
H3	21,33	29,71	8,38	0,68	19,26	23,82	4,56	0,38	0,39-0,48
H4	21,67	33,69	12,02	0,88	19,07	25,51	6,44	0,52	0,60
H5	24,68	45,17	20,49	1,0	20,27	35,94	15,67	0,97	polymères
H6	14,70	28,75	14,06	0,94	12,63	25,54	12,92	0,90	0,85

Tableau 3 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol (insertion et BHT), valeurs théoriques du coefficient α (en gras) calculées T et P standards, puis à T et P expérimentales, et valeurs expérimentales du coefficient α .

Chapitre VI : Vers une prédiction du degré de polymérisation

En outre, ce résultat indique que le coefficient directeur de la relation (6.7) semble en définitive dépendre peu des variations de températures si la valeur $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ est calculée à la valeur T de l'expérience. En effet, il apparaît que le modèle, via la relation (6.7) inchangée, prédit correctement des valeurs de coefficients Schulz-Flory expérimentaux obtenus à différentes températures.

De la même manière que pour les systèmes bis(arylimino)pyridine, l'influence des contributions thermiques et ZPE par rapport aux effets entropiques a été évaluée pour ces systèmes hémilabiles. Les valeurs α extraites de la relation (6.7) pour $\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ et $\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ à T et P standards puis $\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ et T et P de l'expérience sont présentées en Tableau 4.

Catalyseur	$\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	α	P et T standards		P et T expérimentales		α (expérimental)
			$\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	α	$\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	α	
H1	7,34	0,60	6,27	0,51	7,37	0,60	0,44-0,63
H2	8,11	0,66	7,28	0,59	8,16	0,66	0,46-0,66
H3	4,94	0,40	3,85	0,33	4,97	0,40	0,39-0,48
H4	6,73	0,55	7,41	0,60	6,88	0,56	0,60
H5	15,91	0,97	15,43	0,96	16,13	0,97	polymères
H6	13,20	0,91	10,65	0,82	13,21	0,91	0,85

Tableau 4 : Valeurs (en gras) des coefficients α extraites de la relation (6.7) mais calculées à partir des énergies électroniques $\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ et des enthalpies $\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ évaluées T et P standards, puis $\delta\Delta H_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ évaluées à T et P expérimentales ; les valeurs expérimentales du coefficient α sont également données ; toutes les valeurs thermodynamiques sont données en kcal/mol.

On constate que les contributions thermiques et ZPE influent peu sur la sélectivité de ces systèmes puisque les coefficients Schulz-Flory apparaissent correctement reproduits par le calcul des simples énergies électroniques (sans ZPE). Le calcul des enthalpies à T et P standards (ou expérimentales) n'offrent pas de différences notables sur les coefficients α qui en découlent.

Donc, contrairement aux catalyseurs A, B, C, D, E et F présentés ci-dessus, les effets thermiques et ZPE ont un rôle secondaire pour ces systèmes hémilabiles.

Par ailleurs, la prise en compte des températures et des pressions expérimentales est primordiale pour ces systèmes si l'on fait intervenir les contributions entropiques dans le calcul d'un coefficient α théorique. À ce titre, on peut mentionner que les auteurs ont relevé une faible dépendance du coefficient Schulz-Flory aux variations de pression, alors qu'une variation de la température a un impact plus important sur le coefficient α . Nos résultats théoriques sont donc cohérents avec ce constat expérimental.

En Figure 11, les nouvelles valeurs α expérimentales des catalyseurs à ligand hémilabile fonction des $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ théoriques sont ajoutées à celles (en rouge) de la Figure 5 obtenues pour les catalyseurs à ligand bis(arylimino)pyridine. Notons que la valeur médiane a été prise pour chacun des trois domaines de coefficient α fournis par les auteurs (cas H1, H2 et H3).

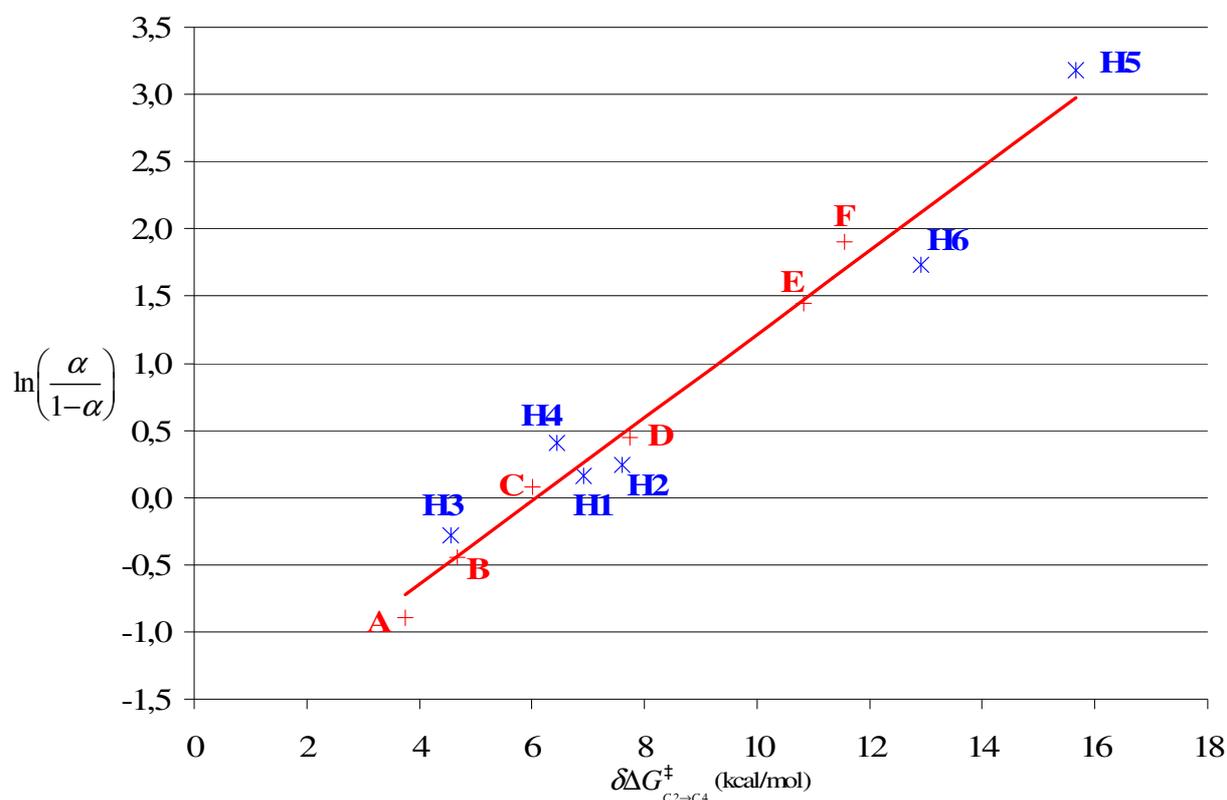


Figure 11 : Tracé de $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ fonction de $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ calculé à $T=298,15K$ pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F (croix rouges) et à T et P expérimentales (voir Figure 10) pour les catalyseurs H1, H2, H3, H4, H5 et H6 (astérisques bleus).

En considérant les 12 catalyseurs étudiés, on obtient la relation numérique (6.11) suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,31 * \delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger - 1,89, \quad (6.11)$$

avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,97.

On peut noter que le coefficient directeur (0,31) varie peu par rapport au coefficient directeur de l'expression (6.7) illustrant bien cette faible dépendance de la pente observée vis-à-vis des variations de T. Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine (-1,89) fournit une valeur α de 0,13 pour $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger = 0$ qui conserve un sens physique correct.

À ce stade de l'étude, la corrélation entre α et $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ s'applique donc à des catalyseurs au fer actifs en oligomérisation de l'éthylène et portant un ligand différent (par ailleurs de nature hémilabile) du ligand bis(arylimino)pyridine. On montre que les contributions thermiques, ZPE et entropiques n'ont pas le même impact sur le coefficient Schulz-Flory selon la nature du système catalytique considéré. Donc, dans tous les cas, le calcul de $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ (effets thermiques + ZPE + effets entropiques) semble nécessaire pour assurer une prédiction correcte du coefficient α dans la mesure où le rôle des différents effets n'est pas préalablement connu.

En définitive, cette nouvelle validation de la méthode prédictive du coefficient Schulz-Flory étend davantage son domaine d'application et donc son caractère universel.

Par ailleurs, une remarque peut être faite. Sur la base de ces résultats théoriques, il apparaît que l'utilisation de différents solvants (cyclohexane, heptane, toluène) ou de différents cocatalyseurs (MAO, MMAO) ne rompt pas le lien "théorie-expérience" caractérisé par les relations (6.7) et (6.8). Il semble donc que les rôles du solvant et de l'activateur ne soient pas décisifs dans la sélectivité de ce type de réactions qui apparaissent correctement décrites par un modèle qui évalue les phénomènes se produisant à proximité du centre actif. Cette remarque ne s'oppose pas aux observations expérimentales qui notent tout de même une dépendance des activités et des sélectivités d'oligo- ou de polymérisation notamment vis-à-vis de la quantité ou du type de cocatalyseur ajouté.¹¹ En effet, on conçoit aisément que de grandes quantités de cocatalyseur entraînent la génération d'un nombre plus important d'entités actives du catalyseur qui accentue, de fait, l'activité. En outre, il est possible que d'importantes quantités de cocatalyseur puissent engendrer des réactions de terminaison supplémentaires via, par exemple, des transferts de chaînes d'un atome de fer vers un atome d'aluminium (dans le cas bien sûr d'un cocatalyseur comme MAO contenant des atomes d'aluminium...). Quoi qu'il en soit, si le cocatalyseur peut particulièrement influencer l'activité d'une réaction catalytique, il semble jouer un rôle mineur dans l'orientation de la sélectivité

(qu'il pourrait à la rigueur déplacer légèrement) et apparaît secondaire face au caractère sélectif intrinsèque du catalyseur. C'est ce que la validité de notre modèle suggère.

VI.4.2.4. Extension au cas d'autres métaux

Pour aller plus loin dans l'étude de la possible "universalité" de cette méthode prédictive du coefficient Schulz-Flory, nous avons souhaité l'appliquer à des catalyseurs actifs en oligo- ou polymérisation de l'éthylène possédant un autre atome métallique que l'atome de fer considéré jusqu'ici. Par exemple, plusieurs auteurs ont étudié des catalyseurs au nickel qui génèrent des oligomères dans des conditions expérimentales variées. Keim *et al.* ont synthétisé une série de précatalyseurs au Ni(II) stabilisé par des ligands bidentates portant une fonction imine et phosphine (précatalyseurs N1, N2 et N3 en Figure 12).¹² Bluhm *et al.* ont obtenu un type de catalyseurs au Ni(II) avec un ligand bidentate à fonctions amine et phosphine (précatalyseur N4 en Figure 12).¹³ Enfin, Keim et Schulz ont synthétisé une série de précatalyseurs au Ni(II) stabilisé par des ligands phosphino acide (précatalyseur N5 en Figure 12).¹⁴ Pour ce dernier cas, on précise que l'espèce active est du type $[\text{Ni(II)}]^0$ alors que les autres structures précatalytiques conduisent, après activation, à des espèces actives de type $[\text{Ni(II)}]^+$. En Figure 12 sont reportées les données expérimentales des réactions d'oligo- et de polymérisation de l'éthylène catalysées par les formes activées des espèces Ni(II).

Chapitre VI : Vers une prédiction du degré de polymérisation

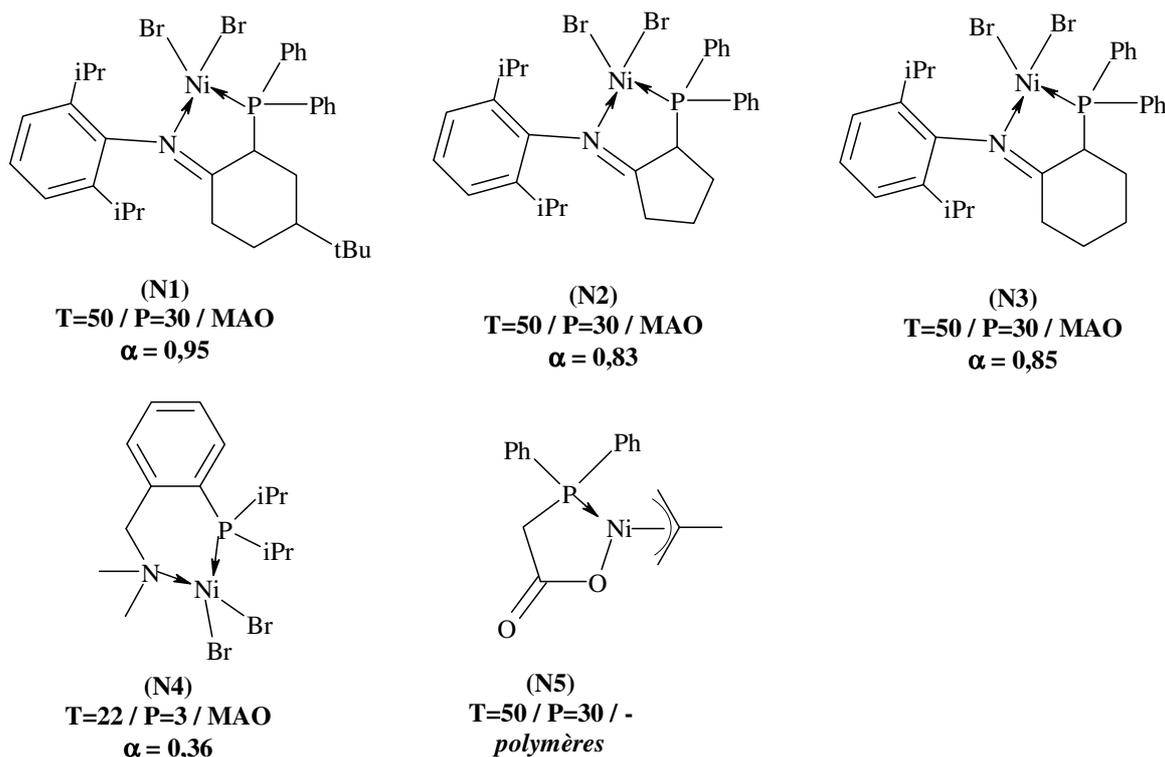


Figure 12 : Structures de précatalyseurs Ni(II) actifs en oligomérisation de l'éthylène après traitement par le cocatalyseur MAO (seul N5 ne nécessite pas de cocatalyseur) ; les conditions expérimentales (T en °C / P en bar / cocatalyseur) sont mentionnées, ainsi que la valeur α expérimentale de chaque catalyseur ; toutes ces expériences ont été réalisées dans le toluène.

La recherche de l'état d'oxydation et de spin le plus favorable pour chaque espèce s'est avérée non indispensable compte tenu d'études dans la littérature qui offrent des résultats convergents sur la nature des espèces actives pour ce type de complexes Ni(II).¹⁵ Ainsi, les structures moléculaires (complexes, TS insertion, TS BHT) ont été calculées en tant qu'espèces $[\text{Ni(II)}]^+$ pour les catalyseurs N1, N2, N3, N4 et en tant qu'espèce $[\text{Ni(II)}]^0$ pour le catalyseur N5. L'état de multiplicité **singulet** a été retenu et reste inchangé pour les réactions d'insertion et de terminaison par BHT. On précise que la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est toujours B3LYP avec le pseudopotentiel LanL2DZ pour décrire l'atome de métal et la base 6-31G(d,p) pour décrire les autres atomes.

En Tableau 5 sont représentées les valeurs des barrières d'activation pour les réactions d'insertion et de BHT ainsi que les valeurs du coefficient Schulz-Flory théorique extraites de la relation (6.7) et calculées pour chaque catalyseur à T et P des expériences respectives (Figure 12).

Catalyseur	P et T expérimentales				
	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger}$	α (théorique)	α (expérimental)
N1	18,15	29,32	11,18	0,85	0,95
N2	16,09	27,15	11,06	0,83	0,83
N3	18,68	28,34	9,66	0,75	0,85
N4	5,94	13,50	7,56	0,58	0,36
N5	20,52	34,85	14,34	0,93	<i>polymères (cires)</i>

Tableau 5 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol (insertion, BHT) et valeur théorique du coefficient α calculées à T et P expérimentales pour chaque catalyseur Ni(II) étudié.

Les résultats montrent que les coefficients Schulz-Flory expérimentaux sont correctement reproduits par les calculs réalisés aux conditions de température et de pression de chaque expérience. Par exemple, le catalyseur générant des polymères (N5) possède un coefficient α théorique (0,93) compatible avec la production majoritaire de polymères. Celui générant des produits légers (N4) a le plus faible coefficient Schulz-Flory (0,58).

Donc, la relation entre le coefficient α et $\delta\Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger}$ permet de reproduire, avec une bonne cohérence, les coefficients Schulz-Flory obtenus à partir d'espèces catalytiques incorporant un métal différent du fer. Par ailleurs, ces résultats confirment à nouveau que le coefficient directeur de la relation (6.7) varie peu avec la température si l'on tient compte de ses variations dans le calcul de $\delta\Delta G_{\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_4}^{\ddagger}$. Enfin, cette nouvelle validation de la méthode renforce encore la pertinence des descripteurs et étend leur domaine d'application.

VI.4.2.5. Extension au cas du substrat butène-1

Dans cette section, on propose de considérer le cas du monomère butène-1 que nous avons étudié au chapitre V. En effet, dans ce précédent chapitre, nous avons reproduit, par des calculs DFT, les résultats expérimentaux de l'oligomérisation du butène-1 catalysée par l'espèce activée E.^{3(b)} En considérant le chemin de réaction le plus favorable (celui qui génère les octènes linéaires), on souhaite appliquer notre méthode de calcul du coefficient Schulz-Flory à partir de ce substrat différent de l'éthylène. Ainsi, la différence d'enthalpie libre

$\delta\Delta G_{C_4 \rightarrow C_8}^\ddagger$ doit être évaluée entre la barrière d'activation pour la réaction d'insertion du butène-1 dans la liaison Fe-butyl et la barrière d'activation pour la réaction de terminaison par BHT compétitive. On trouve que le descripteur $\delta\Delta G_{C_4 \rightarrow C_8}^\ddagger$ est égale à 4,7 kcal/mol pour le plus favorable des chemins de réaction. La relation (6.7) nous donne une valeur α égale à 0,40. Cette valeur de coefficient Schulz-Flory est une forte indication que très peu d'étapes d'insertion du butène-1 sont réalisées, avec une haute sélectivité pour les dimérisations ou trimérisations. Cette tendance est en pleine cohérence avec les résultats expérimentaux montrant une production d'environ 80 % de dimères et 20 % de trimères.

Ce résultat intéressant indique que l'application du descripteur $\delta\Delta G^\ddagger$ semble possible avec des substrats oléfiniques différents de l'éthylène dans le but de prédire leur degré de polymérisation dans un catalyseur homogène.

VI.4.3. Effets des substituants dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer

La validation de la méthode de détermination du coefficient Schulz-Flory ouvre plusieurs champs d'investigations possibles. Cette méthodologie développée devrait permettre de cribler rapidement divers catalyseurs. Mais elle peut aussi être un outil d'étude et de compréhension du comportement d'un catalyseur, par exemple vis-à-vis des changements de ses substituants. Expérimentalement, l'étude de l'impact d'un tel changement sur le coefficient Schulz-Flory peut être longue et coûteuse. La modélisation moléculaire peut alors permettre de rationaliser ces effets sur α et aider les expérimentateurs dans la synthèse ciblée de nouveaux catalyseurs. L'un des objectifs de cette thèse est de mieux comprendre les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer et plus spécifiquement les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer. Étudier l'impact de la variation des substituants du ligand sur la nature des produits de réaction est donc un point important de notre étude. Le large champ d'action de ce type de catalyseurs, qui opèrent à tous les degrés de l'oligo- ou de la polymérisation des oléfines, est directement lié aux effets des substituants.^{8,16} Dans cette partie, l'utilisation de la méthode de détermination du coefficient Schulz-Flory, par le biais de la relation (6.7), nous a permis d'étudier en profondeur et de mieux comprendre le comportement des catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer vis-à-vis des changements de substituants sur le ligand.

VI.4.3.1. Méthode "de Hammett"

L'étude du comportement des catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer avec des changements de substituants impose au préalable de connaître et de quantifier l'effet intrinsèque de chacun de ces substituants pour obtenir une base de comparaison valide une fois ceux-ci intégrés au catalyseur. Ainsi, nous avons voulu classer la force des effets électroniques de plusieurs substituants couramment utilisés. Une méthode de calculs a été employée pour connaître leur degré accepteur ou donneur d'électrons. Elle repose sur une technique dérivant de celle de Hammett pour quantifier les effets électroniques d'atomes ou groupes d'atomes.¹⁷ En Figure 13 est reportée l'équation chimique qui rend compte du principe des calculs réalisés. Ainsi, plus ΔE calculé est grand (c'est-à-dire plus l'espèce benzoate est déstabilisée), plus le substituant X est un électro-donneur puissant. Au contraire, plus ΔE calculé est petit (c'est-à-dire plus l'espèce benzoate est stabilisée), plus le substituant X est un électro-attracteur puissant qui stabilise la charge négative.

Pour l'optimisation de chaque structure (acide benzoïque et benzoate) avec différents substituants X, nous avons utilisé une base triple- ζ (6-311G**) sur tous les atomes et la fonctionnelle B3LYP.

Pour minimiser les effets stériques, les substituants ont été placés en position *para* par rapport à la fonction acide, excepté le substituant NO₂ qui possède un fort effet *méta* (néanmoins, un calcul réalisé avec NO₂ en position *para* a fourni une valeur ΔE identique à celle calculée avec le substituant en position *méta*).

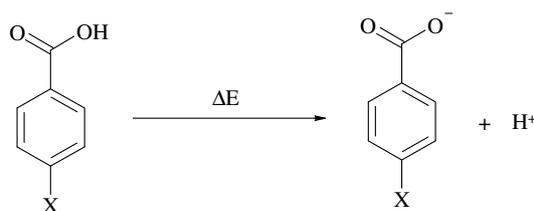


Figure 13 : Équation permettant de décrire la méthode, fondée sur celle de Hammett, utilisée pour classer les substituants X selon l'intensité de leurs effets électroniques attracteurs ou donneurs.

Les résultats de cette classification sont présentés en Tableau 6. L'atome d'hydrogène ($X = H$) est pris comme référence soit $\Delta E_{\text{relatif}}(H) = 0$. Dans ce tableau, CN apparaît comme le substituant le plus électro-attracteur et NHMe comme le substituant le plus électro-donneur.

Électro-attracteur			Électro-donneur		
X	ΔE	ΔE relatif	X	ΔE	ΔE relatif
CN	28,85	-11,67	NHMe	47,65	7,13
NO ₂	29,23	-11,29	NH ₂	47,30	6,78
COOH	30,06	-10,46	NMe ₂	47,00	6,48
CHO	31,82	-8,7	OMe	42,62	2,1
CF ₃	32,18	-8,34	Me	41,63	1,11
BH ₂	33,31	-7,21	-CH ₂ -CH ₃	41,23	0,71
Br	34,71	-5,81	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	41,18	0,66
I	34,80	-5,72	-CH(Me) ₂	41,05	0,53
Cl	35,06	-5,46	-C(Me) ₃	40,99	0,47
BHMe	35,27	-5,25			
PH ₂	36,54	-3,98			
-CH=NH	36,66	-3,86			
SiH ₃	36,73	-3,79			
BMe ₂	36,80	-3,72			
PHMe	37,09	-3,43			
-CH=NMe	37,28	-3,24			
PMe ₂	37,39	-3,13			
F	37,56	-2,96			
Ph	38,14	-2,38			
-CH=CH ₂	38,54	-1,98			
SiMe ₃	39,00	-1,52			
SMe	39,59	-0,93			

Tableau 6 : Classement des substituants du plus fort au plus faible selon leur force acceptrice ou donatrice d'électrons évaluée par rapport au substituant X = H de référence ($\Delta E = 40,52$ kcal/mol).

VI.4.3.2. Variation du substituant en position *para* des aryles (électro-donneur sur les imino-carbones)

Pour se focaliser tout d'abord sur l'étude des effets électroniques, et donc minimiser au maximum l'influence des effets stériques, les substituants ont été placés en position *para* sur les cycles aryles ainsi qu'il est possible de le visualiser en Figure 14.

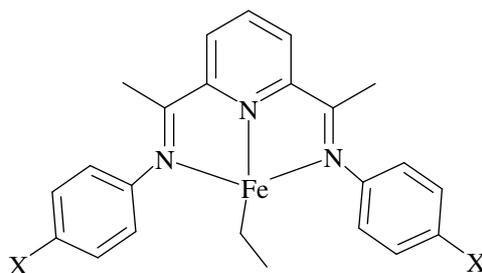


Figure 14 : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés en position *para* sur les cycles aryles ; un substituant électro-donneur (Me), présent sur les imino-carbones, reste constant.

Pour chaque substituant étudié, la structure de l'adduit et des états de transition pour l'insertion (C2 à C4) et le BHT correspondant ont été calculées. Chaque structure a été optimisée selon la méthode de calculs générale détaillée au chapitre III.

En Tableau 7 sont reportées les valeurs d'enthalpies libres d'activation (insertion et BHT) et la valeur du coefficient α correspondant, extraite de la relation (6.7), pour chaque substituant X considéré. L'ordre des substituants suit celui issu des résultats de la "méthode de Hammett". Ils sont ici classés du plus électro-donneur (NHMe) au plus électro-attracteur (CN).

La Figure 15 montre que le coefficient Schulz-Flory augmente avec la diminution de la force électro-donatrice du substituant. Il apparaît que l'atténuation de la force électro-donatrice du substituant fait davantage varier α que l'augmentation de la force électro-attractrice (la pente est plus forte à droite qu'à gauche de la courbe). La diminution de la densité électronique sur le ligand bis(arylimino)pyridine semble donc favoriser la vitesse de propagation de chaînes au détriment de la vitesse de terminaison.

En Tableau 7, on relève l'abaissement des barrières enthalpiques d'activation pour l'insertion (de 21,19 à 15,43 kcal/mol) qui suit l'augmentation de la force électro-attractrice des substituants, tandis que les hauteurs des barrières d'activation pour les réactions de BHT restent relativement constantes (de 23,20 à 20,11 kcal/mol).

<i>Me sur les imino-carbones</i>				
Substituants électro-donneurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
NHMe	21,19	22,41	1,22	0,14
NH ₂	20,01	21,66	1,65	0,17
NMe ₂	19,87	23,20	3,33	0,29
OMe	16,79	21,46	4,67	0,39
Me	17,45	21,62	4,16	0,35
Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
Br	17,83	22,01	4,18	0,35
BH ₂	15,54	20,81	5,27	0,43
CF ₃	15,69	20,11	4,42	0,37
CHO	15,43	20,97	5,53	0,45
NO ₂	17,50	22,38	4,88	0,40
CN	17,10	22,00	4,90	0,40

Tableau 7 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur.

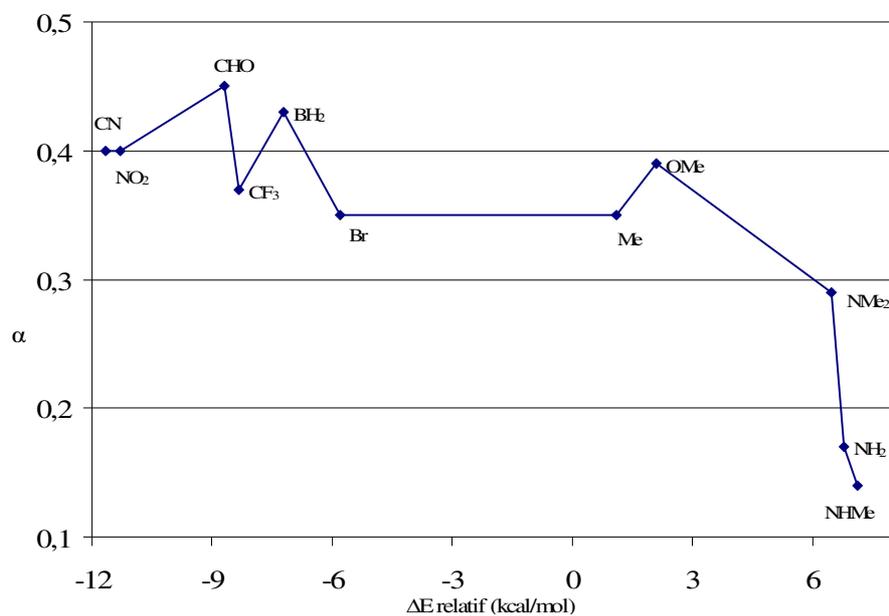


Figure 15 : Évolution du coefficient α , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur ΔE relative issue de la méthode de calculs de Hammet (Tableau 6) ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une tendance.

VI.4.3.3. Variation du substituant en position *para* des aryles (électro-attracteur sur les imino-carbones)

On s'intéresse dans cette section à l'impact du même changement de substituants mais en présence maintenant d'un substituant électro-attracteur constant (CF₃) sur les imino-carbones. En Figure 16 est représentée une structure type utilisée pour ces calculs.

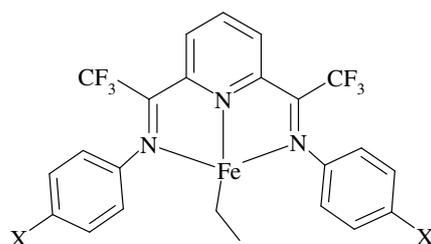


Figure 16 : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés en position *para* sur les cycles aryles ; un substituant électro-attracteur (CF₃), présent sur les imino-carbones, reste constant.

En Tableau 8 sont reportées les valeurs d'enthalpies libres d'activation (insertion et BHT) et la valeur du coefficient α obtenues pour différents substituants X.

<i>CF₃ sur les imino-carbones</i>				
Substituants électro-donneurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
NHMe	20,13	22,66	2,52	0,24
NH ₂	19,50	22,65	3,15	0,28
NMe ₂	17,65	21,46	3,81	0,33
OMe	18,03	22,86	4,82	0,40
Me	13,89	16,95	3,06	0,27
Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
Br	19,58	24,64	5,06	0,41
CF ₃	13,33	18,83	5,49	0,45
CHO	12,02	20,26	8,24	0,64
NO ₂	11,37	18,81	7,44	0,58
CN	15,37	22,39	7,02	0,55

Tableau 8 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur.

En Figure 17, le coefficient Schulz-Flory semble suivre la tendance précédente car il augmente d'une manière générale avec la force électro-attractrice du substituant. Cependant, l'effet électro-attracteur de CF_3 sur les imino-carbones semble atténuer l'effet sur α des substituants électro-donneurs présents sur les cycles aryles puisqu'on observe une augmentation plus faible du coefficient Schulz-Flory avec l'atténuation de la force électro-donatrice que celle observée en Figure 15. D'une manière générale, le groupement électro-attracteur (CF_3) présent sur les imino-carbones déplace le coefficient α vers des valeurs plus hautes que celles obtenues avec le groupement électro-donneur (Me) : par exemple, si $\text{X} = \text{CHO}$, $\alpha = 0,45$ avec le groupement Me (Tableau 7) et $\alpha = 0,64$ avec le groupement CF_3 (Tableau 8). Ce constat est illustré par les barrières d'activation pour les réactions d'insertion qui chutent plus fortement que précédemment : de 20,13 à 11,37 kcal/mol (*versus* 21,19 à 15,43 kcal/mol). Ces résultats confirment donc qu'une diminution accrue de la densité électronique sur le ligand (substituant électro-attracteur sur les cycles aryles + substituant électro-attracteur sur les imino-carbones) déplace d'autant plus le coefficient Schulz-Flory vers des valeurs hautes.

Il est aussi possible de noter qu'un effet électro-donneur inductif sans effet mésomère (substituant Me) a peu d'impact déstabilisant sur le système π du ligand ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 13,89$ kcal/mol) et semble même amplifier le caractère électro-attracteur du groupement CF_3 sur les imino-carbones (la valeur $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 16,95$ kcal/mol est particulièrement faible).

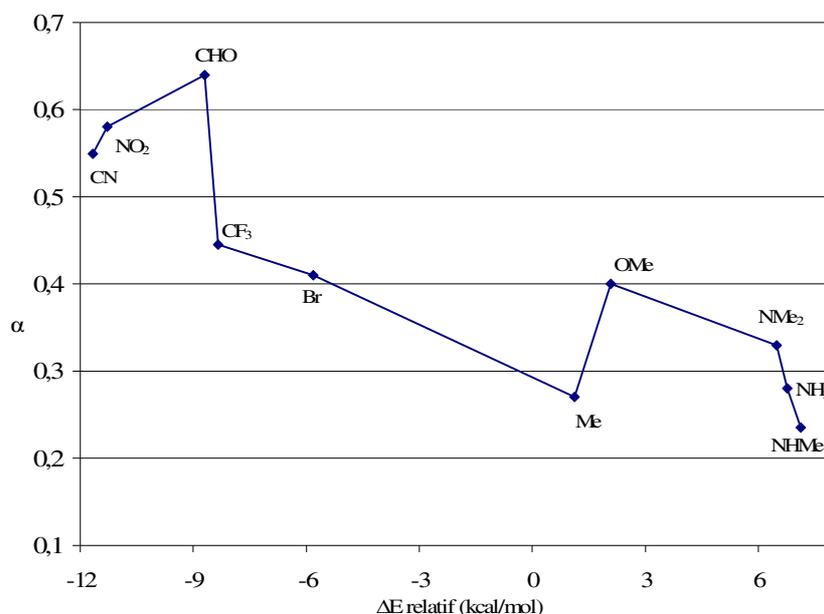


Figure 17 : Évolution du coefficient α , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur ΔE relative issue de la méthode de calculs de Hammet (Tableau 6); noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une tendance.

VI.4.3.4. Variation du substituant sur les imino-carbones (électro-donneur en *para* sur les aryles)

Nous souhaitons à présent évaluer l'impact d'un changement de substituant sur les fonctions imines en présence d'un substituant invariant sur les cycles aryles.[‡] Un groupement Me électro-donneur est placé sur la position *para* de chaque cycle aryle et reste constant (Figure 18). En Tableau 9 sont reportés les résultats des calculs (valeurs ΔG^\ddagger et α théoriques).

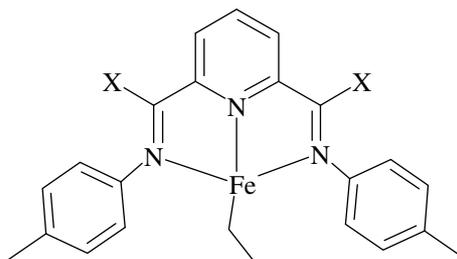


Figure 18 : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés sur les imino-carbones ; un substituant électro-donneur (Me), présent sur la position *para* des cycles aryles, reste constant.

<i>Me en para des cycles aryle</i>				
Substituants électro-donneurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$	α
NHMe	21,96	24,82	2,46	0,26
NMe ₂	20,64	29,06	8,42	0,65
OMe	19,65	23,77	4,12	0,35
Me	17,45	21,62	4,16	0,35
Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$	α
CF ₃	13,89	16,95	3,06	0,27
CHO	18,36	21,75	3,39	0,30
NO ₂	17,63	25,67	8,04	0,63
CN	17,79	25,43	7,64	0,60

Tableau 9 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur.

[‡] Un tel changement de substituant sur les fonctions imines ne répond plus précisément au changement effectué jusqu'ici sur les cycles aryles qui est celui du "modèle de Hammett". Cependant, nous faisons l'hypothèse que ce modèle de référence reste valide et que les magnitudes des effets d'un substituant variant sur les cycles aryles ou les fonctions imines sont proches.

En Figure 19, on constate que le coefficient Schulz-Flory suit une légère tendance qui semble fournir, comme précédemment, les valeurs α les plus élevées avec les substituants les plus électro-attracteurs (CN et NO₂).

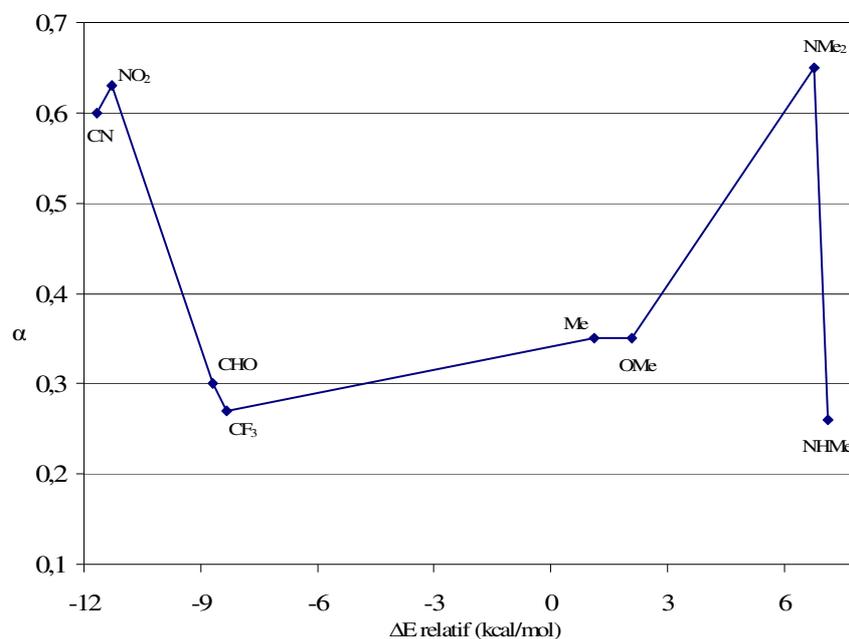


Figure 19 : Évolution du coefficient α , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur ΔE relative issue de la méthode de calculs de Hammet (Tableau 6) ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une éventuelle tendance.

Néanmoins, une exception notable peut être relevée pour le substituant encombrant NMe₂ qui est donneur d'électrons mais génère pourtant la valeur α la plus importante de la série (0,65). Si l'on analyse la structure optimisée relative à l'état de transition BHT, qui conduit à une barrière d'activation de terminaison particulièrement haute ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 29,06$ kcal/mol), on constate qu'elle possède une géométrie répulsive dans laquelle plusieurs distances H-H sont proches de 2,2 Å (Figure 20). Notamment, les deux plus courtes distances H-H découlent directement de la présence du substituant NMe₂ sur les imino-carbones (2,239 et 2,231 Å).

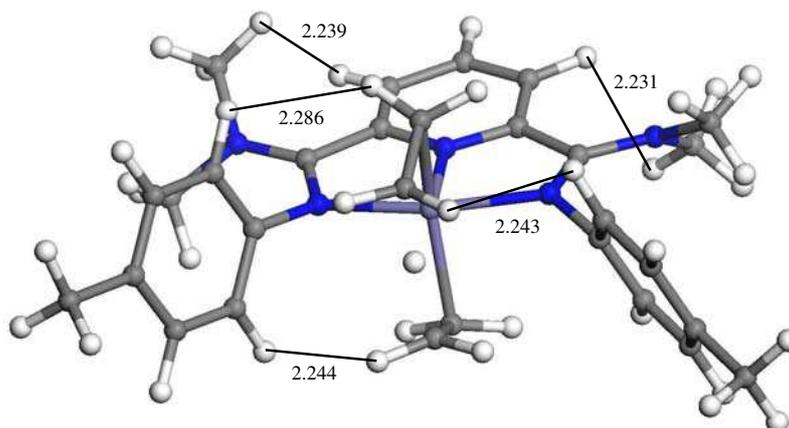


Figure 20 : Structure optimisée de l'état de transition pour le BHT dans le cas du catalyseur avec un substituant NMe_2 sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

Ce constat indique donc que la variation des substituants réalisée maintenant sur les imino-carbones peut induire des effets stériques qui peuvent devenir non négligeables contrairement à ceux induits lors de variations de substituants sur la position *para* des cycles aryles. Ces effets stériques semblent même en mesure de "prendre le pas" sur les effets purement électroniques et de déplacer le coefficient Schulz-Flory vers des valeurs hautes et inattendues. Plus précisément, il est possible de remarquer que les effets électroniques semblent encore influencer les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$ diminue toujours avec l'augmentation de la force électro-attractrice), mais l'évolution anarchique des hauteurs des barrières d'activation BHT montre clairement que les effets stériques sont importants lors des réactions de terminaison et qu'ils tendent à déplacer les coefficients Schulz-Flory vers des valeurs plus élevées.

VI.4.3.5. Variation du substituant sur les imino-carbones (électro-attracteur en *para* sur les aryles)

En Tableau 10 sont reportés les résultats de l'étude de l'impact sur le coefficient α des variations de substituant sur les imino-carbones en présence d'un groupement électro-attracteur (CF_3) qui reste inchangé en position *para* des cycles aryles (Figure 21).

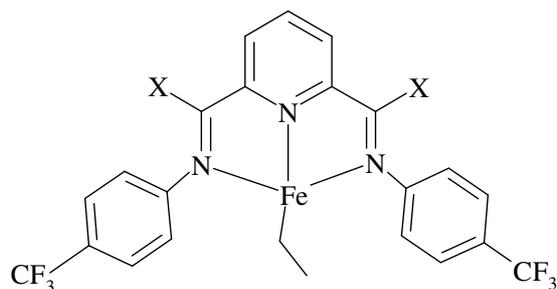


Figure 21 : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés sur les imino-carbones ; un substituant électro-attracteur (CF_3), présent sur la position *para* des cycles aryles, reste constant.

En Tableau 9 et Tableau 10, on relève que les valeurs du coefficient Schulz-Flory suivent une tendance identique. Cette similitude est davantage visible par la comparaison de l'allure des courbes en Figure 19 et Figure 22. D'une manière générale, chaque coefficient Schulz-Flory est déplacé vers une valeur plus haute si le substituant invariant sur les cycles aryles passe d'un effet électro-donneur (Figure 19) à un effet électro-attracteur (Figure 22).

Cette "reproductibilité" apparente des résultats issus de l'application de notre méthode prédictive du coefficient α , confirme, d'une part l'intervention maintenant non négligeable des effets stériques avec les changements de substituants sur les fonctions imines, d'autre part l'impact sur le coefficient Schulz-Flory d'une accentuation de l'effet électro-attracteur qui tend alors à l'augmenter. Par ailleurs, la reproductibilité et la cohérence des calculs observées jusqu'ici de manière générale indique encore la bonne pertinence du descripteur utilisé qui se révèle *assez fin* pour étudier des variations électroniques et stériques dans un catalyseur.

<i>CF₃ en para des cycles aryle</i>				
Substituants électro-donneurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
NHMe	22,29	24,61	2,32	0,22
NMe ₂	19,15	28,51	9,36	0,72
OMe	20,79	26,11	5,31	0,43
Me	15,69	20,11	4,42	0,37
Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	α
CF ₃	13,33	18,83	5,49	0,45
CHO	18,33	22,97	4,65	0,39
NO ₂	14,57	25,82	11,25	0,85
CN	16,46	23,68	7,22	0,57

Tableau 10 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur.

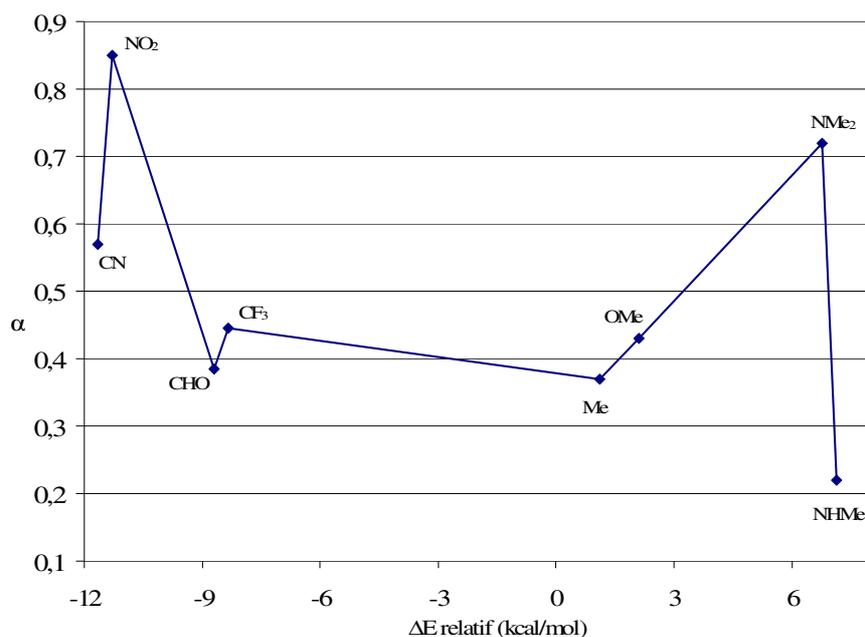


Figure 22 : Évolution du coefficient α , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur ΔE relative issue de la méthode de calculs de Hammett (Tableau 6) ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une éventuelle tendance.

Enfin, il est important de noter qu'un changement de substituant sur les imino-carbones semble avoir un impact plus fort sur le coefficient Schulz-Flory (et donc sur les cinétiques de réactions) qu'un changement de substituant sur la position *para* des cycles aryles : par

exemple en Tableau 10, le coefficient α varie de 0,22 à 0,85, tandis qu'en Tableau 8 il varie de 0,27 à 0,64.

En définitive, l'utilisation des valeurs théoriques du coefficient Schulz-Flory, extraites de la relation (6.7), nous permet bien d'étudier le rôle des effets électroniques dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer. La Figure 23 trace le bilan de cette étude. On relève ainsi :

- ✓ que l'introduction d'un substituant électro-attracteur, sans effet stérique, entraîne l'élévation du coefficient Schulz-Flory,
- ✓ qu'un substituant électro-donneur encombrant présent sur les imino-carbones peut induire un coefficient Schulz-Flory élevé (cas du substituant NMe₂).

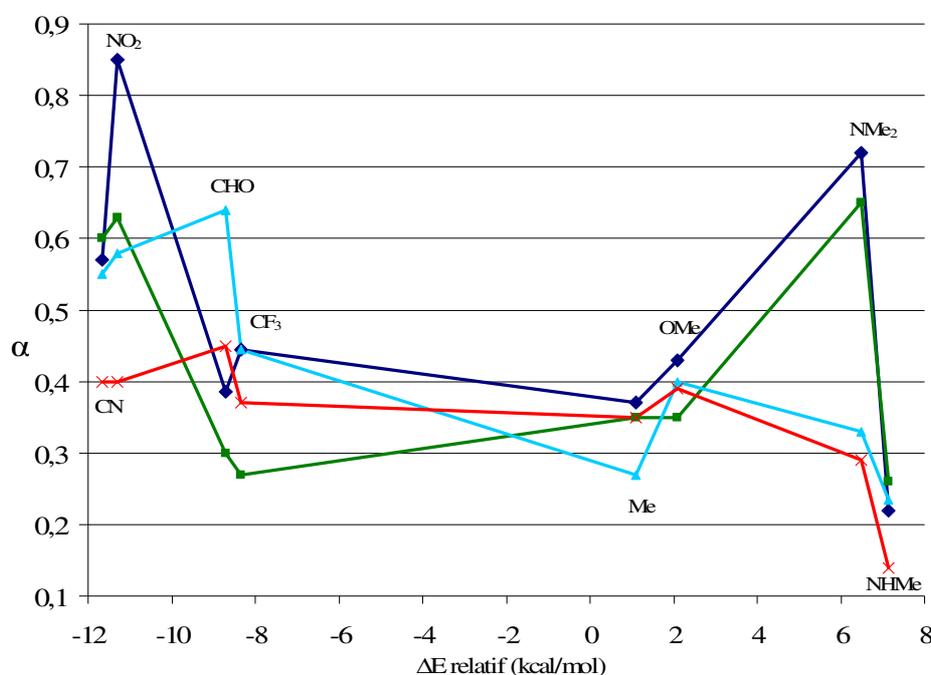


Figure 23 : Évolution du coefficient α , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur ΔE relative issue de la méthode de calculs de Hammett (Tableau 6) ; un groupement Me (en rouge) ou CF₃ (en bleu clair) est constant sur les iminocarbonnes et X varie en position *para* des cycles aryles ; un groupement Me (en vert) ou CF₃ (en bleu foncé) est constant en position *para* des cycles aryles et X varie sur les iminocarbonnes ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une éventuelle tendance.

Donc, si l'allure reproductible des courbes donne une information sur la pertinence du descripteur $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ utilisé, elle confirme aussi qu'une analyse des seuls effets électroniques, dans ces systèmes où la proximité des différentes fonctions (aryle, imine, pyridine) peut

générer d'importants effets stériques, reste limitée aux cas de substituants peu encombrants ou variant sur des positions bien isolées du ligand (par exemple en position *para* des cycles aryles).

Dans les deux prochaines sections de ce chapitre, nous essayons donc de mieux comprendre et de mieux décrire ces effets stériques, leur intensité selon le type de substituants en présence et leur incidence sur le coefficient Schulz-Flory.

VI.4.3.6. Effets stériques liés à l'occupation d'une position *ortho* des aryles

Par le biais de l'occupation d'une position *ortho* des cycles aryles par un groupement Me, qui doit induire des effets stériques liés aux interactions entre ce groupement et le substituant présent sur les fonctions imines, nous espérons aboutir à une meilleure connaissance et rationalisation des influences stériques dans ce type de catalyseur.

La structure type pour l'étude de ces effets est représentée en Figure 24.

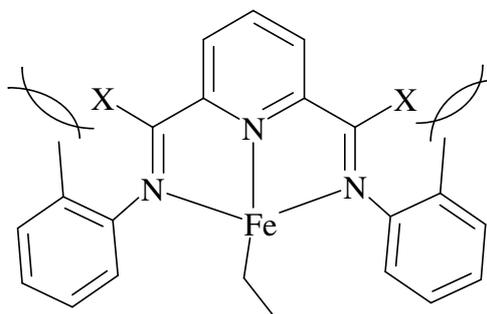


Figure 24 : Exemple d'une structure type utilisée pour étudier l'influence des effets stériques dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer ; le substituant X varie tandis qu'un substituant électro-donneur (Me), présent sur une position *ortho* des cycles aryles, reste constant.

En Tableau 11 sont présentés les résultats (ΔG^\ddagger et α théoriques) obtenus avec différents substituants X électro-donneurs classés du plus électro-donneur au moins électro-donneur selon la classification issue de « la méthode de Hammet » (VI.4.3.1).

Substituants électro-donneurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^{\ddagger}$	α
NHMe	25,15	28,87	3,72	0,32
NH ₂	18,68	27,31	8,63	0,67
NMe ₂	17,85	29,83	11,98	0,90
OMe	16,52	30,26	13,74	0,93
Me	15,54	26,36	10,83	0,82
-CH ₂ -CH ₃	16,98	23,92	6,95	0,55
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	16,26	24,11	7,85	0,61
CHMe ₂	16,06	23,42	7,36	0,58
CMe ₃	16,43	24,16	7,73	0,60
SMe	19,56	27,62	8,06	0,63
-CH=CH ₂	15,95	24,79	8,84	0,68
Ph	15,69	25,82	10,12	0,77

Tableau 11 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au moins électro-donneur.

L'évolution des valeurs du coefficient α suit la tendance générale observée jusqu'ici, c'est-à-dire une augmentation sensible avec la diminution de la force électro-donatrice des substituants.

Néanmoins, il est possible de relever trois cas particuliers pour lesquels le coefficient Schulz-Flory sort de cette tendance et présente notamment une valeur particulièrement élevée : pour X = NMe₂ ($\alpha = 0,90$), OMe ($\alpha = 0,93$) ou Me ($\alpha = 0,82$). On note que ce dernier cas (X = Me) correspond au catalyseur que nous avons étudié dans les chapitres précédents. Pour les deux premiers cas, l'état de transition pour le BHT correspondant est particulièrement déstabilisé dans la série (respectivement $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 29,83$ et $30,26$ kcal/mol). Les structures optimisées respectives (Figure 25) montrent que les hétéro-atomes N ou O attirent les atomes d'hydrogène des groupements Me des cycles aryles (les doubles électroniques n des atomes N ou O sont dirigés vers les atomes d'hydrogène) conduisant à de fortes interactions répulsives entre les cycles aryles, qui ont tourné, et les molécules d'éthylène, l'une partante, l'autre rapprochant.

Une analyse identique peut être faite à partir des structures BHT portant des substituants SMe ($\alpha = 0,63$) ou NH₂ ($\alpha = 0,67$) pour lesquelles les barrières d'activation BHT sont élevées par rapport à la tendance de la série (respectivement $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 27,62$ et $27,31$ kcal/mol). Mais

l'impact sur le coefficient α semble alors atténué par des barrières d'activation pour les réactions d'insertion qui sont également relativement hautes (respectivement $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 19,56$ et $18,68$ kcal/mol). Cela pourrait indiquer que ces deux catalyseurs ont des activités plus faibles que d'autres catalyseurs de la série qui présentent des barrières d'activation plus accessibles pour la réaction d'insertion.

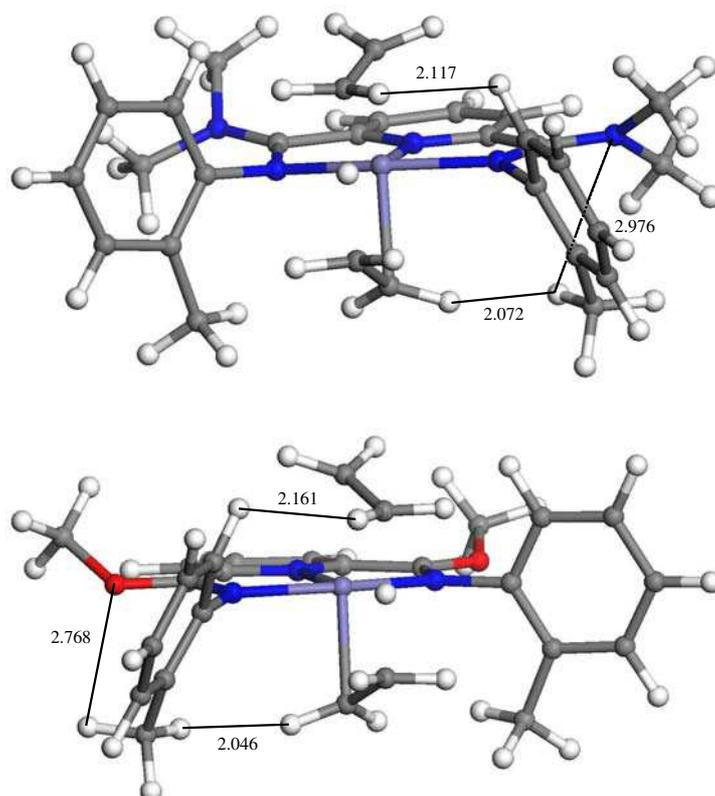


Figure 25 : Structures optimisées des états de transition de BHT pour les catalyseurs avec un substituant NMe₂ (en haut) ou OMe (en bas) sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

Pour le troisième cas d'exception (cas du substituant Me), l'analyse est différente. En effet, l'enthalpie libre d'activation pour la réaction de BHT a une valeur qui s'inscrit dans la tendance de la série, alors que la barrière d'activation pour l'insertion est quant à elle particulièrement basse ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 15,54$ kcal/mol). En Figure 26, les structures géométriques des états de transition pour les réactions d'insertion et de BHT permettent de constater que le TS relatif à l'insertion adopte notamment une structure très peu répulsive dans laquelle la plus petite distance H-H est 2,5 Å. Les interactions H-H sont en quelque sorte "idéalement" minimisées et la géométrie résultante est donc stabilisée. La structure du TS pour la réaction

de BHT apparaît quant à elle ni particulièrement répulsive (par exemple aucune distance H-H n'est inférieure à 2,1 Å), ni particulièrement stable.

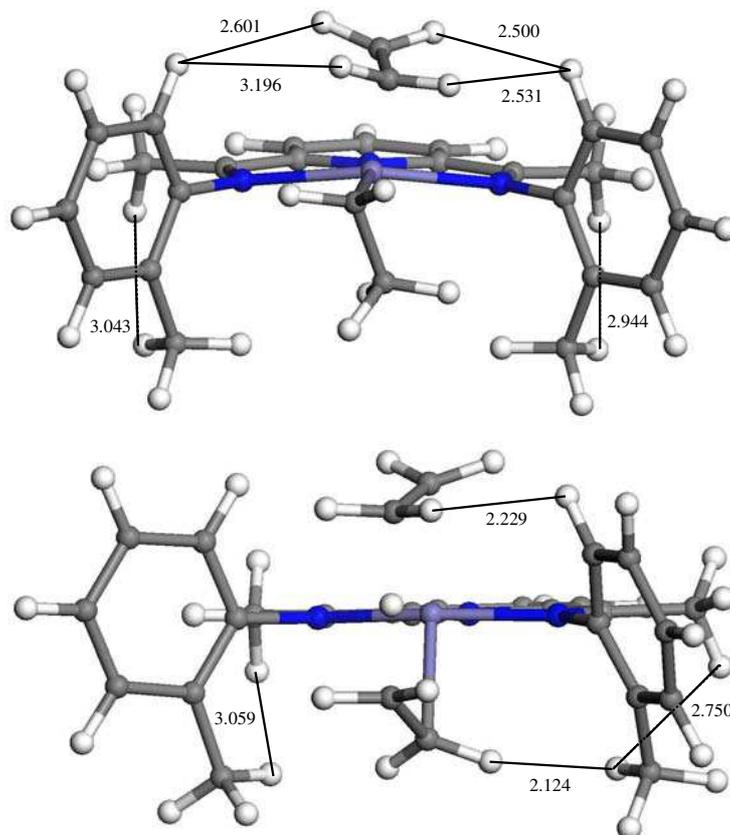


Figure 26 : Structures optimisées des états de transition d'insertion (en haut) et de BHT (en bas) pour le catalyseur avec le substituant Me sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que des structures *a priori* hautement répulsives (par exemple celle en Figure 27 qui possède un substituant encombrant *t*-Bu sur les imino-carbones) peuvent adopter des organisations spatiales qui minimisent avantageusement les interactions répulsives. En Figure 27, les plus courtes distances H-H entre les groupements *t*-Bu et les cycles aryles sont 2,485 Å et 2,428 Å. La plus courte distance H-H globale est 2,084 Å que l'on peut comparer à la plus courte distance H-H en Figure 25 (2,046 Å) qui est pourtant présente dans une structure *a priori* moins répulsive.

En définitive, on s'aperçoit que l'analyse de structures moléculaires optimisées permet de comprendre et de rationaliser certaines valeurs calculées du coefficient Schulz-Flory qui ne peuvent pas être interprétées par l'analyse des seuls effets électroniques.

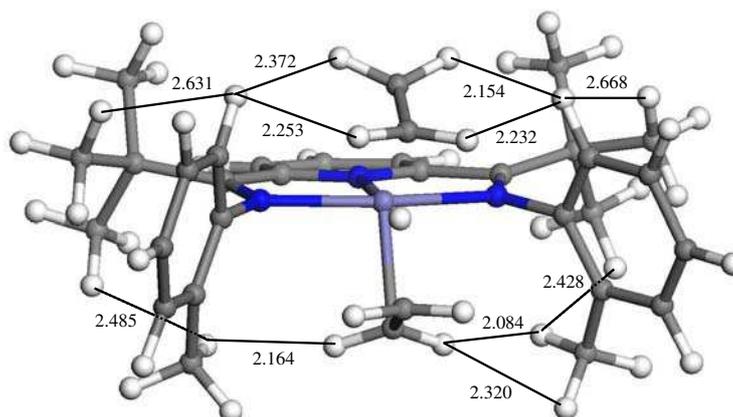


Figure 27 : Structure optimisée de l'état de transition du BHT pour le catalyseur avec un substituant *t*-Bu sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

Le Tableau 12 rassemble les résultats obtenus (ΔG^\ddagger et α théoriques) avec différents substituants X électro-attracteurs, classés du plus électro-attracteur au moins électro-attracteur selon la classification issue de « la méthode de Hammett » (VI.4.3.1).

Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$	α
CN	13,20	23,15	9,95	0,76
NO ₂	12,11	25,86	13,75	0,93
COOH	14,40	22,29	7,89	0,61
CHO	15,63	23,32	7,69	0,60
CF ₃	13,19	22,47	9,27	0,71
BH ₂	14,37	24,64	10,27	0,78
BHMe	14,83	23,32	8,49	0,66
PH ₂	15,94	24,06	8,11	0,63
-CH=NH	14,46	22,71	8,25	0,64
BMe ₂	16,09	24,98	8,89	0,69
PHMe	18,53	24,13	5,60	0,45
-CH=NMe	15,51	22,88	7,38	0,58
PMe ₂	17,97	25,36	7,38	0,58
F	14,12	17,77	3,65	0,31

Tableau 12 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-attracteur au moins électro-attracteur.

Les résultats en Tableau 12 indiquent que le coefficient Schulz-Flory tend à diminuer avec l'abaissement de la force électro-attractrice du substituant, ce qui est en ligne avec toutes les

tendances observées jusqu'ici. Cela peut être aisément vérifié par la comparaison des valeurs α théoriques pour deux substituants peu encombrants, CN et F, pour lesquels le coefficient Schulz-Flory passe de 0,76 pour le plus électro-attracteur (CN) à 0,31 pour le moins électro-attracteur (F). Cependant, cette diminution ne suit pas systématiquement celle de la force électro-attractrice du substituant et l'influence des effets stériques sur le coefficient α doit alors être considérée.

Par exemple, le substituant NO₂ génère un haut coefficient α (0,93) qui sort de la tendance générale de la série. Dans le cas de ce substituant, on relève une barrière d'activation pour la réaction d'insertion particulièrement basse ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 12,11$ kcal/mol) -la plus basse de la série- et une barrière d'activation pour la réaction de BHT particulièrement haute ($\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 25,86$ kcal/mol) -la plus haute de la série. En Figure 28 sont représentées les structures optimisées relatives à ces deux réactions (insertion et BHT).

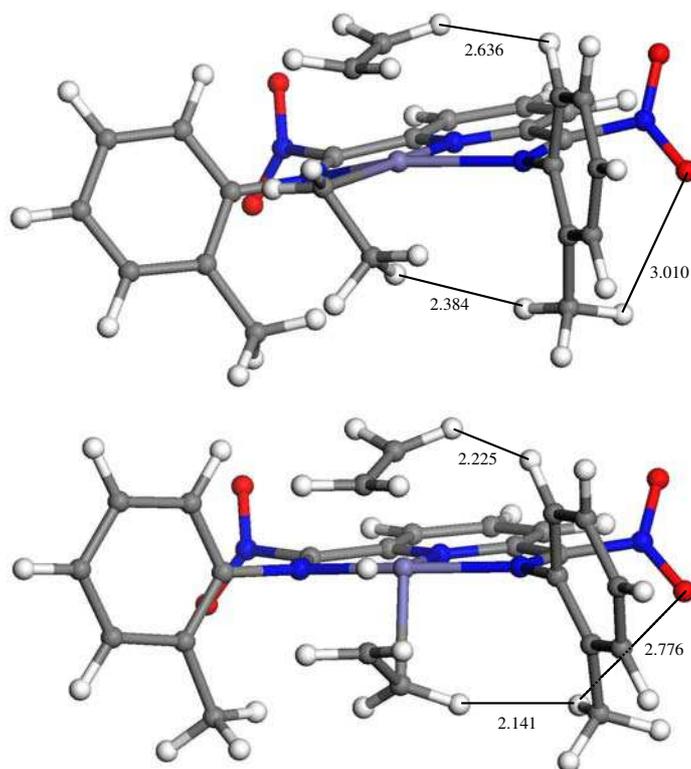


Figure 28 : Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion (en haut) et de BHT (en bas) pour le catalyseur portant le substituant NO₂ sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

À partir de l'analyse de ces structures, on constate que le TS relatif à l'insertion possède peu d'interactions fortement répulsives : par exemple, la plus courte distance H-H est 2,384 Å. En

outre, les cycles aryles semblent avoir une importante liberté de rotation puisque la plus courte distance O-H entre NO₂ et le groupement Me reste importante (3,010 Å) et la plus courte distance entre la molécule d'éthylène et les cycles aryles est aussi relativement haute (2,636 Å). Le TS relatif au BHT possède quant à lui des interactions davantage répulsives puisqu'on relève notamment une distance H-H inférieure à 2,2 Å (2,141 Å). La forte occupation de l'axe z, dans la sphère de coordination de l'atome de fer, par les molécules d'éthylène approchantes et partantes semble gêner la rotation des cycles aryles. Pourtant, cette rotation est incitée par l'interaction attractive entre les atomes d'oxygène des groupements NO₂ et les atomes d'hydrogène des groupements Me (2,776 Å). Ce conflit entre interactions attractives et répulsives peut expliquer en partie la déstabilisation particulière de l'état de transition relatif au BHT.

Le même type d'analyse structurale peut être faite sur d'autres molécules optimisées qui ne conduisent pas à des valeurs du coefficient Schulz-Flory s'inscrivant dans la tendance de la série.

En définitive, les effets stériques apparaissent jouer un rôle primordial dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer puisqu'ils peuvent, dans la mesure où ils sont importants (substituants volumineux, position substituée peu isolée), déplacer la sélectivité de la réaction et orienter la nature des produits. Cela est bien illustré si l'on considère le substituant NMe₂ (fortement donneur d'électrons) placé sur les imino-carbones avec, tout d'abord, un groupement Me en *para* des cycles aryles (effets stériques minimisés, $\alpha = 0,65$ en Tableau 9) puis un groupement Me en *ortho* des cycles aryles (effets stériques accentués, $\alpha = 0,90$ en Tableau 11).

VI.4.3.7. Effets d'un atome de brome en position *ortho* des aryles

Dans cette partie de chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet d'un substituant électro-attracteur en *ortho* des cycles aryles, suffisamment volumineux pour générer des effets stériques par interactions avec des substituants voisins. Un atome de brome s'est avéré

intéressant pour étudier l'impact cumulé des effets électroniques et des effets stériques sur le coefficient Schulz-Flory.

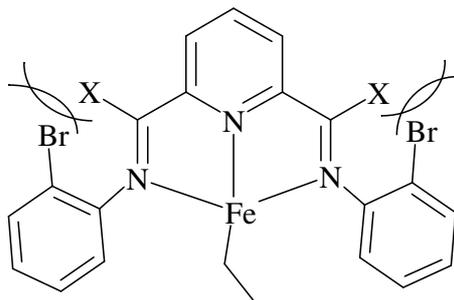


Figure 29 : Exemple d'une structure type utilisée pour évaluer l'influence des effets stériques induits par un atome Br placé sur une position *ortho* de chaque cycle aryle dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer.

En Tableau 13 sont reportés les résultats obtenus (ΔG^\ddagger et α théoriques) avec différents substituants X, classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur selon la classification issue de « la méthode de Hammet » (VI.4.3.1).

Br placé sur une position ortho des cycles aryles				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$	α
NMe ₂	17,27	30,18	12,91	0,90
NH ₂	18,45	28,30	9,85	0,75
SMe	16,92	24,75	7,84	0,61
-CH=CH ₂	15,34	25,65	10,30	0,79
Ph	15,31	28,65	13,35	0,91
PMe ₂	16,06	24,79	8,73	0,67
PH ₂	14,95	23,66	8,71	0,67
-CH=NMe	14,30	24,89	10,59	0,81
BMe ₂	13,22	24,84	11,62	0,88
-CH=NH	13,91	23,66	9,75	0,75
BH ₂	18,48	26,52	8,04	0,63
CHO	10,93	20,44	9,51	0,73
NO ₂	17,41	30,31	12,90	0,90
CN	15,60	24,02	8,41	0,65

Tableau 13 : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$) et de BHT ($\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique (α), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants X classés du plus électro-donneur au plus électro-attracteur.

Les résultats, en particulier l'évolution des valeurs du coefficient Schulz-Flory, montrent que l'introduction d'un atome de brome sur une position *ortho* des cycles aryles rompt toute tendance encore observée sur la variation du coefficient α avec celle des effets électroniques. En effet, la disparité des valeurs α de Ph ($\alpha = 0,91$) à SMe ($\alpha = 0,61$) atteste clairement que les effets stériques dominent ici les effets électroniques. Comme nous avons pu le vérifier jusqu'à présent, un substituant très électro-attracteur favorise d'autant des valeurs élevées du coefficient Schulz-Flory. Ceci n'est maintenant plus observé puisque le substituant le plus électro-donneur (NMe₂) induit un coefficient α (0,90) bien supérieur à celui calculé avec le substituant CN qui est le substituant le plus électro-attracteur ($\alpha = 0,65$).

Néanmoins, il est possible de remarquer que les barrières d'activation pour l'insertion diminuent sensiblement avec l'augmentation de la force électro-attractrice. Cela s'inscrit dans les tendances précédentes et signifie donc qu'une analyse des effets électroniques reste en partie pertinente pour les réactions d'insertion.

Cependant, même lors de telles réactions d'insertion, il est possible d'observer de fortes interactions intramoléculaires qui déstabilisent les structures correspondantes. Cela est bien illustré par les substituants borane, BMe₂ et BH₂. En effet, dans le cas de BMe₂, le changement du groupement Me par un atome Br génère une élévation du coefficient α de 0,69 (Tableau 12) à 0,88 (Tableau 13) qui semble découler d'une diminution de la barrière d'activation pour la réaction d'insertion de 16,09 kcal/mol à 13,22 kcal/mol. Ce résultat est cohérent avec l'effet électro-attracteur introduit par le brome. Cependant, dans le cas de BH₂, les deux barrières d'activation (insertion et BHT) augmentent, en particulier celle de la réaction d'insertion qui est déplacée de 14,37 kcal/mol (Tableau 12) à 18,48 kcal/mol (Tableau 13). En Figure 30, les structures optimisées des états de transition pour la réaction d'insertion (avec BMe₂ et BH₂) montrent que, dans le cas de BH₂, un atome de brome est fortement attiré par un atome de bore (2,364 Å). Cette interaction peut être rapidement interprétée par la présence des doublets électroniques *n* du brome qui versent dans l'orbitale *p* vacante du bore. Cette forte interaction B-Br entraîne alors des répulsions H-H, notamment entre le cycle aryle impliqué dans l'interaction et la molécule d'éthylène approchante (2,214 Å), mais aussi entre le groupement BH₂ impliqué dans l'interaction et la pyridine (2,152 Å). Cette dernière interaction H-H est induite par l'environnement tétraédrique autour de l'atome de bore qui oriente les atomes d'hydrogène BH₂ vers ceux de la pyridine. Par conséquent, dans le cas du substituant BH₂, l'état de transition pour la réaction d'insertion est déstabilisé ($\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 18,48$ kcal/mol).

Cette interaction B-Br ne s'observe pas dans le cas du substituant BMe_2 pour lequel les deux groupements Me semblent gêner l'approche de l'atome de brome en bloquant la rotation des cycles aryles. L'axe z de l'atome de fer est alors peu encombré et la molécule d'éthylène peut s'approcher relativement aisément du centre actif ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 13,22 \text{ kcal/mol}$). On remarque aussi que la barrière d'activation pour la réaction de BHT est plus haute dans le cas du substituant BH_2 que BMe_2 .

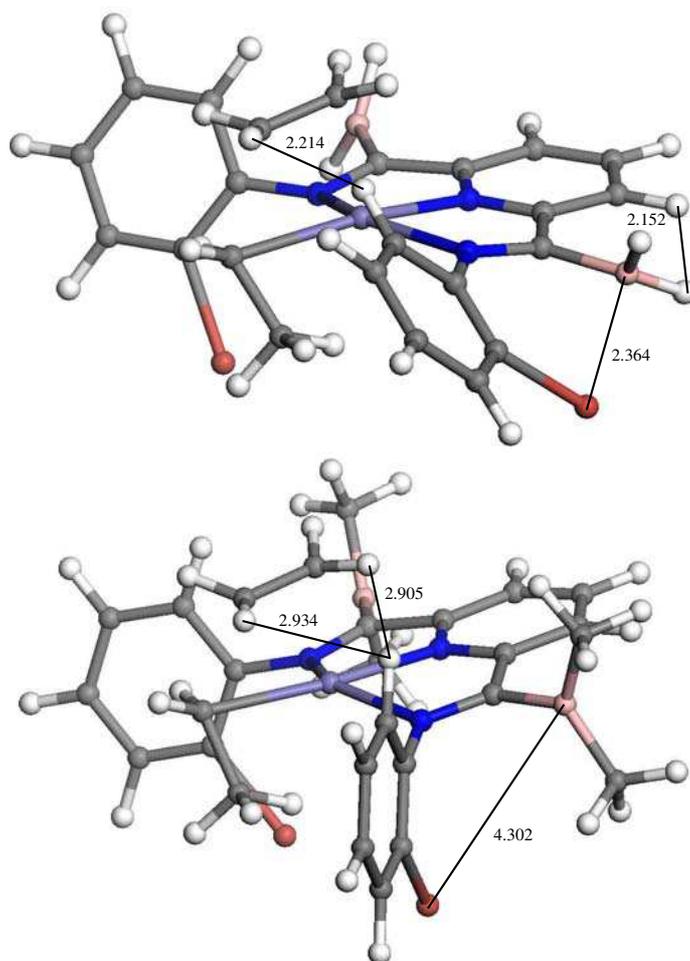


Figure 30 : Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion pour les catalyseurs avec un substituant BH_2 (en haut) ou BMe_2 (en bas) sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

D'une manière générale, pour les réactions de BHT (qui impliquent un encombrement particulièrement important suivant l'axe z de l'atome de fer), les effets stériques interviennent davantage et semblent orienter la stabilité des états de transition. Par exemple, en Tableau 13, le substituant le plus électro-donneur (NMe_2) conduit à une structure d'état de transition du BHT fortement déstabilisée ($\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 30,18 \text{ kcal/mol}$). Cette structure est présentée en Figure

31. Les substituants encombrants NMe_2 génèrent des interactions H-H répulsives, notamment avec certains atomes d'hydrogène de la pyridine (2,162 Å) et perturbent la rotation des cycles aryles (2,161 Å). Par ailleurs, la répulsion entre les électrons n des atomes d'azote et de brome doit accentuer l'instabilité de cette structure. Il est intéressant de remarquer qu'en Figure 30 les deux groupements Me sur chaque atome de bore sont positionnés perpendiculairement par rapport au plan N-N-N (N imines et N pyridine), tandis qu'en Figure 31 le doublet d'électrons n de chaque atome d'azote NMe_2 empêche maintenant les deux groupements Me à adopter une telle configuration. En effet, la délocalisation du système π du ligand bis(arylimino)pyridine incite ces doublets d'électrons n de NMe_2 à y participer : ceux-ci ont alors tendance à s'orienter perpendiculairement par rapport au plan N-N-N. Ce conflit entre participation électronique et minimisation de la gêne stérique déstabilise visiblement la structure.

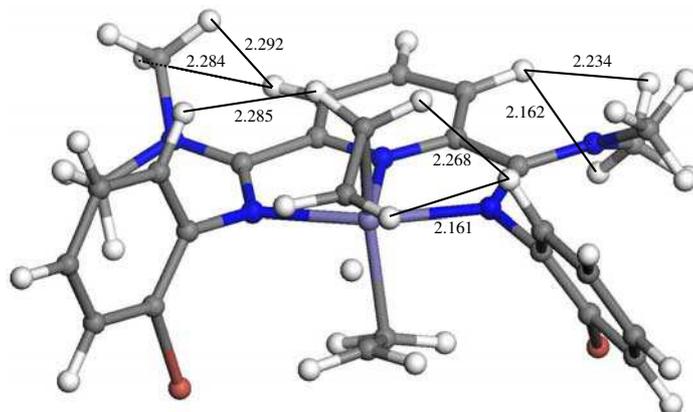


Figure 31 : Structure optimisée de l'état de transition du BHT pour le catalyseur avec un substituant NMe_2 sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

En outre, cette participation des doublets d'électrons n au système- π du ligand est encore bien illustrée en Figure 32 pour une structure dans laquelle les substituants NH_2 adoptent une configuration totalement plane, c'est-à-dire parallèle au plan N-N-N. On relève par ailleurs qu'une telle configuration génère des répulsions H-H relativement intenses entre NH_2 et la pyridine (TS insertion : 2,116 et 2,115 Å ; TS BHT : 2,150 et 2,149 Å) qui déstabilisent ces deux structures ($\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 18,45$ kcal/mol et $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 28,30$ kcal/mol).

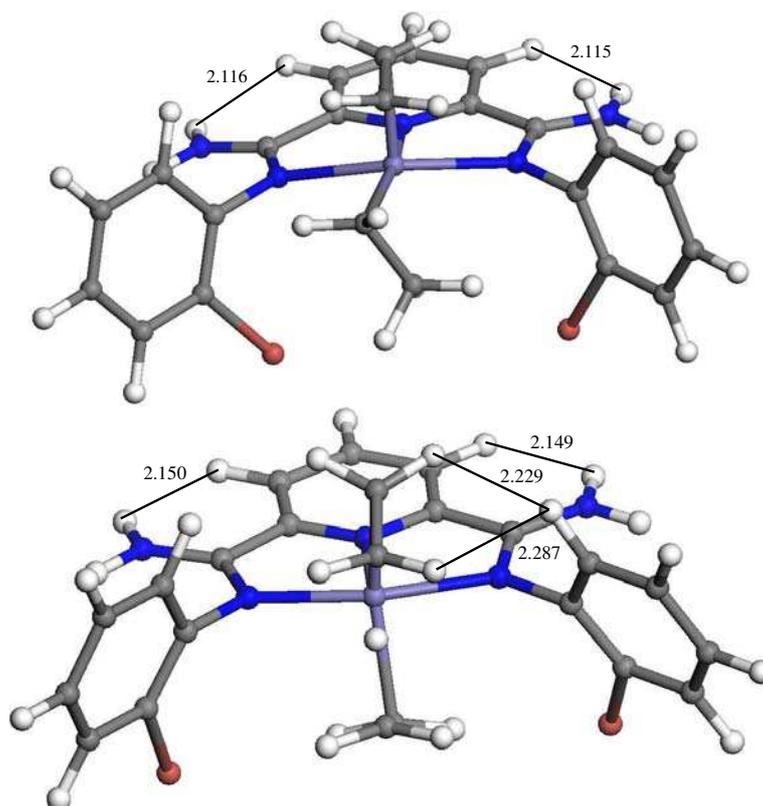


Figure 32 : Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion (en haut) et de BHT (en bas) pour le catalyseur avec un substituant NH_2 sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

VI.4.4. Relation de type Brönsted-Evans-Polanyi

Les travaux de Brönsted puis d'Evans et Polanyi ont permis d'établir qu'il pouvait exister une relation linéaire entre l'énergie d'activation d'une étape élémentaire chimique et l'énergie de réaction de cette étape.¹⁸ Ainsi, la mise en évidence d'une relation de type Brönsted-Evans-Polanyi (BEP) pour nos systèmes catalytiques, pourrait faciliter l'application de la relation (6.7) en évitant des calculs d'états de transition des réactions d'insertion et de BHT.

En nous appuyant sur les six catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer qui nous ont permis d'établir la corrélation entre α et $\delta\Delta G_{\text{C2}\rightarrow\text{C4}}^\ddagger$ (VI.4.1), nous avons calculé les énergies électroniques de réaction (ΔE_R) et les enthalpies libres de réaction (ΔG_R) des produits d'insertion (C2 à C4) et de BHT pour ces différents catalyseurs. En Tableau 14 sont reportées les différentes valeurs ΔE_R et ΔG_R des réactions d'insertion et de BHT pour les six

catalyseurs étudiés, ainsi que les valeurs des barrières d'activation ΔE^\ddagger et ΔG^\ddagger extraites du Tableau 1.

Insertion C2 à C4						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F
ΔG^\ddagger	15,77	16,79	15,92	15,64	15,54	13,40
ΔG_R	-10,91	-12,04	-12,10	-10,80	-13,38	-17,10
ΔE^\ddagger	12,22	13,26	11,98	11,72	12,44	10,13
ΔE_R	-12,24	-14,91	-14,40	-16,22	-17,04	-20,59
BHT						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F
ΔG^\ddagger	19,52	21,46	21,93	23,39	26,36	24,95
ΔG_R	-0,81	0,69	-0,82	3,08	3,02	-0,24
ΔE^\ddagger	14,66	15,56	14,55	17,41	17,58	16,98
ΔE_R	-1,03	0,20	-1,26	0,63	1,53	-1,65
α	0,29	0,39	0,52	0,61	0,81	0,87

Tableau 14 : Enthalpies libres d'activation (ΔG^\ddagger), énergies électroniques d'activation (ΔE^\ddagger), enthalpies libres de réaction (ΔG_R) et énergies électroniques de réaction (ΔE_R) d'insertion et de BHT pour les six catalyseurs étudiés dans la partie VI.4.1 (la valeur du coefficient Schulz-Flory expérimental est aussi donnée pour chaque catalyseur) ; toutes les valeurs d'énergies sont en kcal/mol.

En Figure 33 et Figure 34, il est possible de vérifier que les valeurs de ΔG_R (ou ΔE_R) ne sont pas corrélées aux valeurs ΔG^\ddagger (ou ΔE^\ddagger) que ce soit pour les réactions d'insertion (Figure 33) ou de BHT (Figure 34). Les coefficients de régression linéaire varient de 0,34 ($\Delta E_{BHT}^\ddagger = f(\Delta E_{R(BHT)})$) à 0,70 ($\Delta G_{ins}^\ddagger = f(\Delta G_{R(ins)})$) et aucune corrélation de type BEP n'est donc exploitable à ce stade.

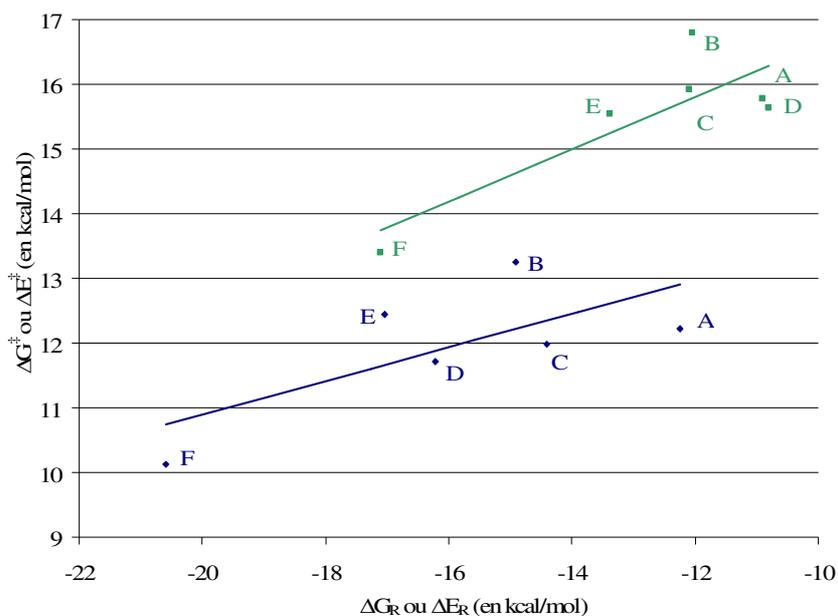


Figure 33 : Tracé de ΔE^\ddagger en fonction de ΔE_R (en bleu) et de ΔG^\ddagger en fonction de ΔG_R (en vert) pour la réaction d'insertion d'une molécule d'éthylène (C2 à C4) calculée pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F.

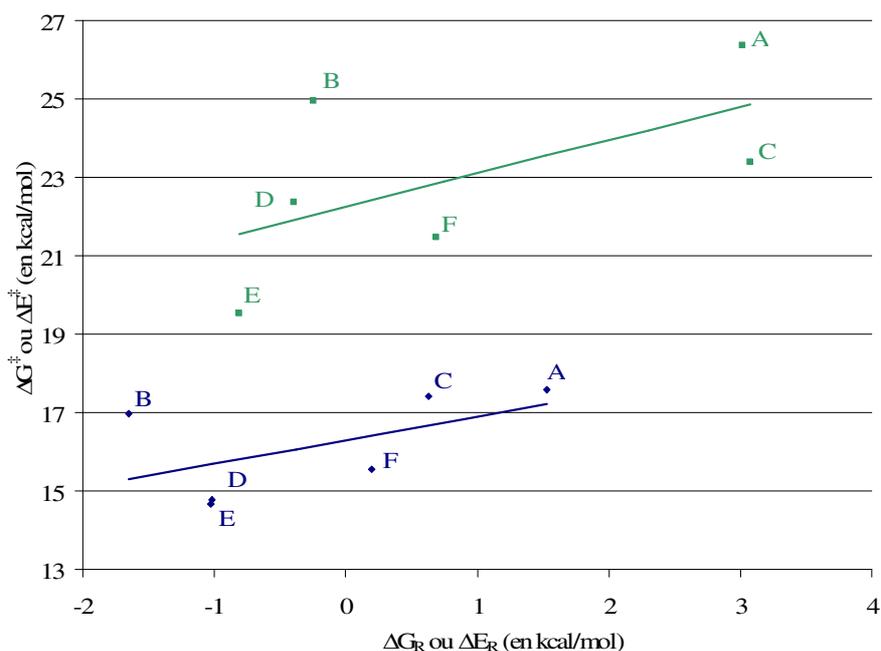


Figure 34 : Tracé de ΔE^\ddagger en fonction de ΔE_R (en bleu) et de ΔG^\ddagger en fonction de ΔG_R (en vert) pour la réaction de BHT calculée pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F.

En Tableau 15 sont reportées les différences d'énergie ($\delta\Delta G_R$ ou $\delta\Delta E_R$) entre les valeurs ΔG_R (ou ΔE_R) des réactions d'insertion et de BHT (Tableau 14) pour chaque catalyseur, ainsi que les valeurs $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ et $\delta\Delta E_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ déjà utilisées (VI.4.1).

Insertion - BHT						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F
$\delta\Delta G_R$	-10,10	-12,73	-11,71	-13,88	-16,4	-16,86
$\delta\Delta E_R$	-11,21	-15,11	-13,38	-16,85	-18,57	-18,94
$\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	3,75	4,67	6,01	7,75	10,83	11,55
$\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	2,44	2,30	2,56	5,69	5,14	6,85
α	0,29	0,39	0,52	0,61	0,81	0,87

Tableau 15 : Différences $\delta\Delta G_R$ entre les enthalpies libres de réaction (ΔG_R) pour les réactions d'insertion et de BHT et différences $\delta\Delta E_R$ entre les énergies électroniques de réaction (ΔE_R) pour les réactions d'insertion et de BHT des six catalyseurs étudiés, avec les valeurs $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ et $\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$; la valeur du coefficient Schulz-Flory expérimental est donnée pour chaque catalyseur ; toutes les énergies sont en kcal/mol.

Si l'on trace $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ en fonction des variations de $\delta\Delta G_R$ (Figure 35), on constate qu'une relation linéaire se dessine ($R^2 = 0,92$). Cette corrélation implique bien sûr, d'après la relation (6.7), qu'un tel lien existe aussi entre le coefficient Schulz-Flory et $\delta\Delta G_R$ (Figure 36). Celle-ci est alors définie par l'équation suivante :

$$\alpha = 0,08 * (\delta\Delta G_R) + 0,54, \quad (6.12)$$

avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,91.

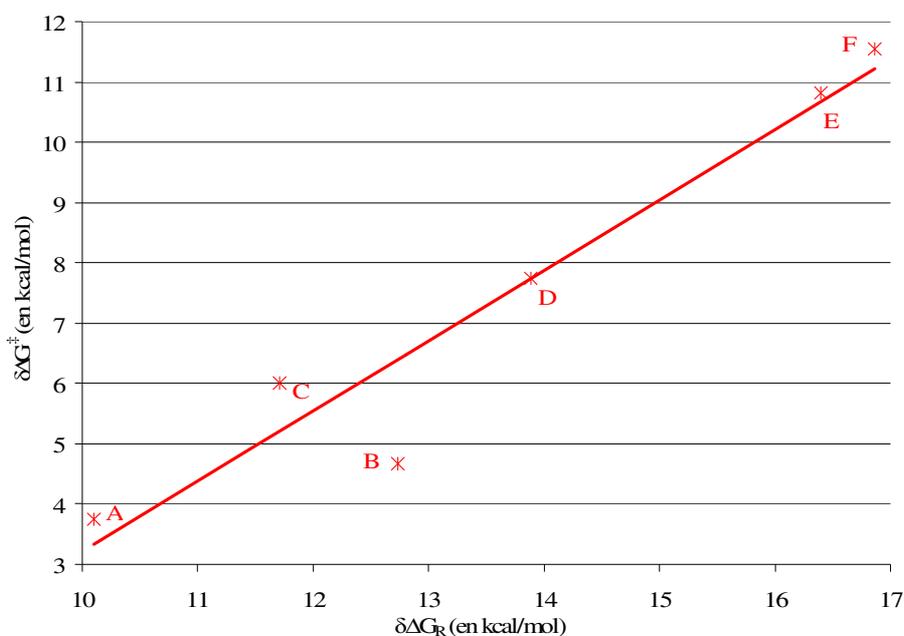


Figure 35 : Tracé de $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ en fonction de $\delta\Delta G_R$ pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés.

Par ailleurs, également en Figure 36, le tracé de α en fonction de $\delta\Delta E_R$ nous permet de remarquer que le coefficient de régression linéaire est meilleur ($R^2 = 0,85$) que celui obtenu pour la corrélation entre le coefficient Schulz-Flory et $\delta\Delta E_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ ($R^2 = 0,78$ en Figure 5), ce qui peut signifier que la prise en compte des contributions ZPE, thermiques ou entropiques est moins primordiale si l'on considère les réactifs et les produits de réaction plutôt que les états de transition. En d'autres termes, l'ensemble de ces contributions opère davantage dans les états de transition et s'avèrent même décisifs, puisque la meilleure corrélation à ce stade repose sur la relation directe entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$.

Quoi qu'il en soit, une relation *de type BEP* apparaît entre $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ et $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$, impliquant une dépendance entre $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ et α . Il est en définitive remarquable que la cinétique tout d'abord ($\alpha = f(\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger)$) et la thermodynamique maintenant ($\alpha = f(\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)})$) soient toutes deux des empreintes de la nature des produits qui vont être générés. Ces deux empreintes, cinétique et thermodynamique, sont calculées lors de l'étape d'insertion (versus terminaison) de l'éthylène dans l'espèce $[LFe\text{-éthyl}]^{2+}$. Cette étape se révèle donc en tout point particulière.

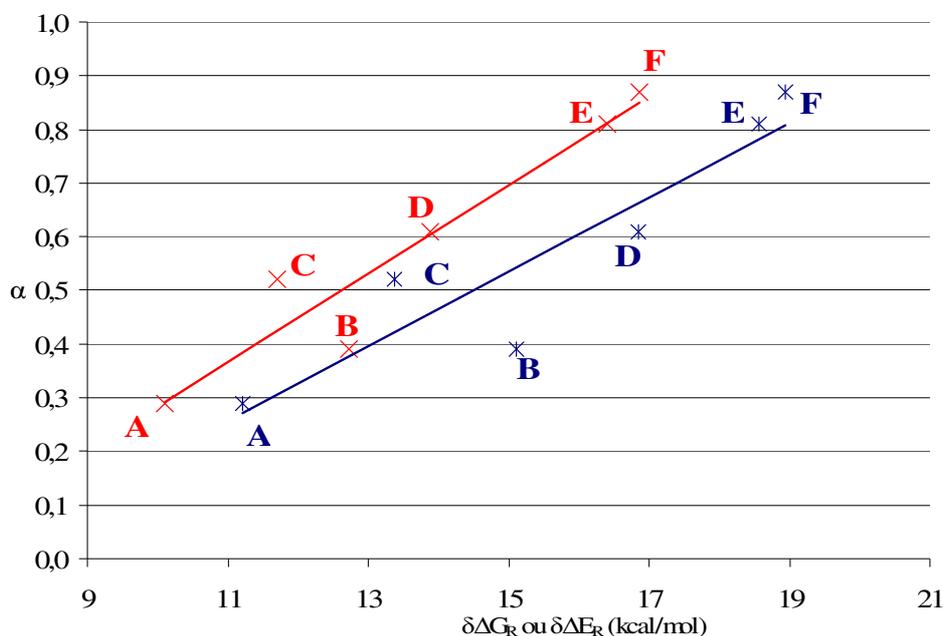


Figure 36 : Tracés de α fonction de $\delta\Delta G_R$ (en rouge) et $\delta\Delta E_R$ (en bleu) pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés.

Finalement, cette dernière relation, caractérisée par l'expression (6.12), peut permettre d'avoir accès à la valeur théorique d'un coefficient Schulz-Flory de manière plus rapide qu'un coefficient α obtenu par le biais de la relation (6.7).

Ainsi, le calcul "simple" des structures optimisées des réactifs et des produits d'insertion et de BHT peut être suffisant pour donner une première information sur un coefficient Schulz-Flory (faible, intermédiaire, élevé, très élevé) et ainsi permettre la présélection d'un panel de catalyseurs étudiés dans le cadre d'une application visée. Dans un second temps, la relation (6.7) peut être appliquée à ce panel pour cibler plus précisément quelles espèces sont particulièrement intéressantes.

VI.4.5. Étude des charges NBO

Dans cette section, nous rapportons l'étude des charges NBO (Natural Bond Orbital) qui a été réalisée sur tous les atomes des six catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer qui ont permis l'établissement de la relation (6.7). Elle vise à évaluer la possibilité d'une corrélation entre la valeur d'une charge NBO (d'un réactif, d'un TS ou d'un produit) et le coefficient Schulz-Flory. Tout d'abord, les performances de la relation (6.7) nous ont tout d'abord amené à évaluer les charges NBO pour les états de transition (réactions d'insertion et de BHT) puis pour les complexes- π . Aucune corrélation, ou même tendance, n'a pu être identifiée entre une telle charge (ou une variation de charge) et le coefficient α . L'ensemble des données NBO recueillies est rassemblé en annexe B p 241.

Finalement, une corrélation intéressante a pu être trouvée entre le coefficient Schulz-Flory et la différence des charges NBO sur l'atome de fer des produits d'insertion ($[\text{LFe-butyl}]^{2+}$) et de BHT. Le Tableau 16 rapporte les données numériques obtenues pour chaque catalyseur et la Figure 37 permet de visualiser le tracé du coefficient α en fonction de cette différence de charges sur l'atome de fer.

Catalyseur	Charges NBO sur le fer					
	A	B	C	D	E	F
Charge NBO ^{Fe} (produit insertion)	1,354	1,331	1,304	1,314	1,294	1,285
Charge NBO ^{Fe} (produit BHT)	1,372	1,363	1,371	1,371	1,359	1,382
$\Delta\text{NBO}^{\text{Fe}}$	0,018	0,032	0,067	0,057	0,065	0,097
α	0,29	0,39	0,52	0,61	0,81	0,87

Tableau 16 : Charges NBO sur l'atome de fer des produits d'insertion et de BHT pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F ; la valeur du coefficient Schulz-Flory expérimental est donnée pour chaque catalyseur.

Il peut être intéressant de remarquer que le degré de corrélation entre α et $\Delta\text{NBO}^{\text{Fe}}$ ($R^2 = 0,85$) est identique au degré de corrélation obtenu entre α et $\delta\Delta E_R$ (0,85) en Figure 36. La qualité prédictive des données thermodynamiques établies en énergie électronique n'étant pas optimale, il s'avère illusoire de pouvoir posséder un descripteur physique issu des charges électroniques qui puisse améliorer cette prédiction puisqu'il dépend intrinsèquement de cette même énergie électronique. En revanche, atteindre le même degré de prédiction avec des *charges électroniques* que celui atteint en utilisant le calcul des *énergies électroniques* peut signifier la bonne qualité de ce descripteur physique. En pratique, la facilité d'obtention d'une valeur théorique d'un coefficient α apparaît équivalente selon qu'on utilise $\Delta\text{NBO}^{\text{Fe}}$ ou $\delta\Delta E_R$ puisque les deux méthodes nécessitent au préalable le calcul d'optimisation des structures des produits de réaction.

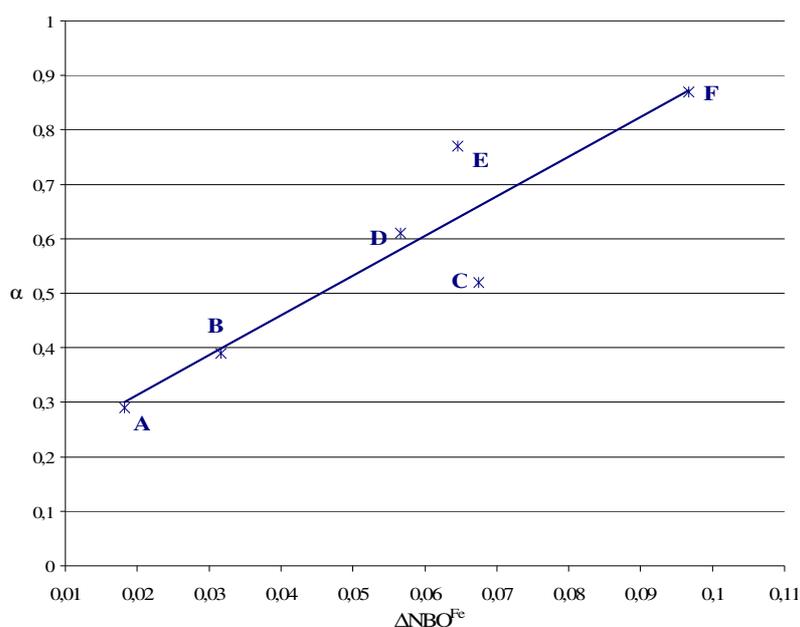


Figure 37 : Tracé du coefficient α fonction de la différence des charges NBO sur l'atome de fer pour les produits d'insertion (C2 à C4) et de BHT des six catalyseurs A, B, C, D, E et F.

VI.4.6. Sélection de catalyseurs

Dans le cadre des objectifs industriels de l'IFP, il est stratégique de pouvoir proposer de nouveaux catalyseurs pouvant générer des produits d'oligomérisation de l'éthylène avec des coefficients Schulz-Flory proches de 0,6.

La méthode de calculs du coefficient Schulz-Flory que nous avons développée nous a permis de sélectionner six catalyseurs qui, au meilleur de nos connaissances, ne sont pas mentionnés dans la littérature. Ils sont présentés en Figure 38 avec, pour chacun, la valeur du coefficient Schulz-Flory extraite de la relation (6.7) et calculée à T et P standards. Toutefois, comme il a été mentionné en introduction, ces catalyseurs offrent peu de possibilité de prise de brevets car un brevet américain couvre l'ensemble de cette famille. Néanmoins, la technique développée et le savoir-faire acquis à travers l'étude de cette famille de catalyseurs doivent aider à la synthèse ciblée et rapide de catalyseurs originaux et brevetables. La sélection que nous présentons ici illustre le potentiel sélectif de cette technique de calculs appliquée à la famille bis(arylimino)pyridine au fer.

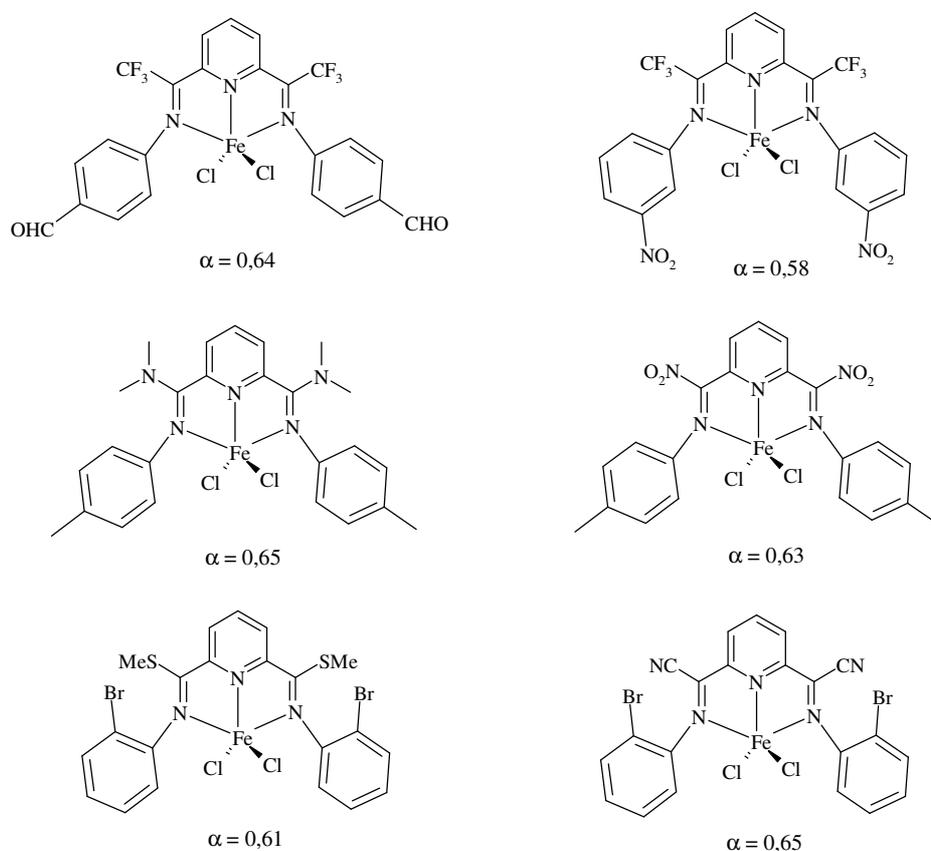


Figure 38 : Structures catalytiques proposées ; valeurs α théoriques calculées à 298,15 K et 1 atm.

VI.5. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, la recherche de descripteurs pouvant établir une relation entre la structure d'un catalyseur et son activité/sélectivité en oligo- ou polymérisation de l'éthylène nous a conduit à mettre en évidence une corrélation directe entre le coefficient Schulz-Flory (α) d'un catalyseur et la différence d'enthalpie libre entre les barrières d'activation pour les réactions d'insertion (de C2 à C4) et de BHT correspondant ($\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$). Cette relation est du type

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = A * \delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger + B, \text{ avec } A \text{ et } B \text{ des nombres réels. Elle a été établie à partir de}$$

catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine au fer, actifs en oligomérisation. Pour ces catalyseurs, les contributions ZPE ($\delta\Delta(E + ZPE)_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$) s'avèrent décisives dans le calcul du descripteur $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$. En effet, le coefficient de régression linéaire chute de 0,96 ($\delta\Delta(E + ZPE)_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$) à 0,78 ($\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$) si ces contributions ne sont plus considérées, la corrélation optimale ($R^2 = 0,99$) étant obtenue quand toutes les contributions sont prises en compte ($\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$). Par la suite, l'efficacité prédictive de la relation entre α et $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ a pu être établie pour des catalyseurs actifs en polymérisation (α proches de 1). Nous avons aussi montré que cette relation peut être appliquée à des catalyseurs au fer possédant un ligand différent du ligand bis(arylimino)pyridine, et qu'elle permet de rendre compte des variations de température et de pression expérimentales. De même, il a été constaté que les contributions entropiques, thermiques ou ZPE interviennent de manière inégale selon le type de catalyseurs considéré, suggérant qu'un calcul de $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$, qui prend en compte chacune de ces contributions, est donc gage d'une prédiction optimisée du coefficient Schulz-Flory dans la mesure où la magnitude des différents effets n'est pas connue au préalable.

Poursuivant l'objectif de connaître l'étendue du domaine d'application de la relation entre α et $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$, et de tester son potentiel universel, la même méthode de calcul prédictif du coefficient Schulz-Flory a été appliquée à des catalyseurs au nickel actifs en oligo- ou en polymérisation de l'éthylène. Si les températures et les pressions expérimentales sont prises en compte dans le calcul de $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$, nous montrons alors que cette méthode théorique permet à nouveau de reproduire les coefficients Schulz-Flory expérimentaux avec une bonne cohérence. Ce résultat suggère donc que la relation entre α et $\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$ possède un domaine d'application large qui pourrait s'étendre à de nombreux catalyseurs homogènes, incorporant

différents ligands et métaux. Cela s'avère tout à fait intéressant et prometteur pour la conception de nouveaux catalyseurs.

Par la suite, l'application de la relation entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ nous a permis d'étudier l'impact du changement de substituants dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer. Ainsi, nous avons montré que l'augmentation de l'effet électro-attracteur des substituants entraîne l'augmentation du coefficient Schulz-Flory pour des systèmes faisant intervenir peu de contraintes stériques (en particulier entre les cycles aryles et les fonctions imines). Pour un même substituant, il a pu être relevé que le déplacement du coefficient α est plus fort si ce substituant est lié aux imino-carbones plutôt qu'aux cycles aryles. En outre, il a été montré que l'intervention des effets stériques déplacent le coefficient Schulz-Flory vers les hautes valeurs. Ainsi, de fortes interactions stériques exacerbent par exemple l'élévation des coefficients α engendrée par des effets électro-attracteurs accrus ou des effets électro-donneurs atténués. Cela est d'ailleurs cohérent avec les résultats expérimentaux qui montrent que des produits lourds (polymères) sont obtenus lorsque les deux positions *ortho* des cycles aryles sont occupées par un substituant encombrant comme par exemple l'isopropyle.^{4(a)}

Finalement, la grande sensibilité de ces systèmes (qui opèrent à tous les degrés d'oligo- ou de polymérisation d'oléfines) a pu être "touchée du doigt" et illustrée grâce à ce descripteur $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ qui s'avère assez fin pour pouvoir étudier en profondeur un catalyseur et ainsi mieux comprendre et mieux rationaliser l'impact des effets électroniques et stériques en action.

Une partie de ce chapitre a aussi pu être consacrée à la recherche d'une éventuelle relation de type Brønsted-Evans-Polanyi qui permette d'éviter le calcul des états de transition nécessaires à l'application de la corrélation entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$. On montre alors que le coefficient Schulz-Flory est linéairement corrélé ($R^2 = 0,91$) à la différence d'enthalpie libre ($\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$) entre le niveau du produit d'insertion (C2 à C4) et celui du produit de BHT. Comme précédemment dans la relation entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$, on trouve que l'absence de prise en compte des contributions ZPE, thermiques et entropiques dans les calculs (α fonction de $\delta\Delta E_R$) entraîne une perte de la corrélation ($R^2 = 0,85$). Cette étape C2 à C4 du cycle catalytique est donc véritablement particulière puisqu'elle offre une empreinte à la fois cinétique ($\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$) et thermodynamique ($\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$) de la nature des produits qui seront générés. En outre, nous avons montré que la différence entre la charge nette NBO sur l'atome de fer du produit d'insertion et celle sur l'atome de fer du produit de BHT est corrélée au

coefficient Schulz-Flory ($R^2 = 0,85$) avec la même précision que la corrélation entre α et $\delta\Delta E_R$.

Enfin, il a été important de remarquer que la relation optimale entre le coefficient Schulz-Flory et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ prend place lors de la première étape du cycle catalytique qui fait intervenir la cinétique. Un concept nouveau émerge alors, lequel peut être exprimé de la façon suivante : la première étape cinétique d'un cycle catalytique est une empreinte de la nature des produits de réaction qui vont être générés. Couramment, l'étude des cinétiques de réactions chimiques se focalise sur l'étape dite cinétiquement déterminante (qui peut, bien entendu, être aussi la première étape cinétique). Ici, nous montrons que la *première barrière d'activation* d'une réaction catalytique est tout aussi "déterminante" dès lors qu'elle est comparée à la barrière d'activation pour la réaction de terminaison associée.

Dans ce cadre théorique, il serait tout à fait pertinent d'évaluer si cette relation existe pour des mécanismes catalytiques différents de celui investigué jusqu'ici, à savoir le type Cosse-Arlman + BHT. Par exemple, est-ce qu'un mécanisme de type Cosse-Arlman + BHE préserverait encore la validité de la relation ? De même, est-ce que cette méthode prédictive du coefficient Schulz-Flory peut être utilisée dans le cadre d'un mécanisme d'oligomérisation d'éthylène qui serait de type métallacyclique ? De la même manière, il serait tout aussi intéressant d'approfondir le rôle de ce transfert d'atome d'hydrogène d'un groupe CH_3 vers un groupe CH_2 lors du BHT de l'étape C2 à C4, puisqu'il s'avère original et unique dans tout le cycle catalytique. Sur un plan plus fondamental, il serait tout à fait pertinent de mieux comprendre le rôle de la température dans la relation entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ et comment celle-ci intervient dans les valeurs des coefficients A et B de la relation. Par exemple, la valeur du coefficient directeur dans la relation n'est pas encore bien comprise. L'écart au modèle mathématique serait-il le signe de limites théoriques atteintes par notre modèle qui intègre une part d'empirisme inhérente à la méthode DFT employée ? Ou bien le modèle mathématique de base est-il trop simpliste ? Autant de questions qui ouvrent de nouvelles voies d'études et recherches.

En définitive, on montre que les différentes relations mises en évidence devraient permettre d'évaluer et de sélectionner rapidement des catalyseurs homogènes (par exemple avec différents substituants), tout d'abord en appliquant la relation entre α et $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ sur un panel large de catalyseurs, puis ensuite la relation entre α et $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ pour affiner la présélection. Une telle méthode de modélisation permet d'éviter des synthèses et des tests en

Chapitre VI : Vers une prédiction du degré de polymérisation

laboratoire souvent longs et coûteux en ne ciblant que quelques structures catalytiques particulièrement intéressantes pour la nature de produits visés.

Ce chapitre, en partant du constat que le coefficient Schulz-Flory est corrélé aux barrières d'activation d'insertion et de terminaison, a finalement permis de révéler un descripteur DFT pouvant être utile à l'application efficace de cette corrélation et a introduit un nouveau concept qui consiste à considérer *la première étape cinétique comme déterminante* pour la nature des produits générés. Serait-il alors possible d'étendre ce nouveau concept et ce descripteur en les appliquant à l'étude d'autres réactions chimiques catalysées mais aussi à des réactions biochimiques catalysées (réactions enzymatiques), telles la glycogénogenèse (polymérisation du glucose dans le foie), la synthèse d'amidon, l'oxydation du glucose, etc ?

Pour conclure, il convient de souligner que l'ensemble des résultats de ce chapitre fournit une preuve nouvelle forte en faveur d'un état d'oxydation +III de l'atome de fer dans les espèces actives à ligand bis(arylimino)pyridine.

Références bibliographiques

¹ (a) Schulz, G. V. *Z. Phys. Chem. B* **1935**, 30, 379.

(b) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1877.

(c) Friedel, R. A.; Anderson, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1211, 2307.

² Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1934**, 3, 107.

³ (a) Raucoules, R.; De Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, 27, 3368.

(b) Raucoules, R.; De Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2009**, 28, 5358.

⁴ (a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849.

(b) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.

(c) Khoroshun, D. V.; Musaev, D. G.; Vreven, T.; Morokuma, K. *Organometallics* **2001**, 20, 2007.

⁵ Zhang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, 230, 1.

⁶ Bluhm, M. E.; Folli, C.; Döring, M. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, 212, 13.

⁷ Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143.

⁸ (a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.

(b) Bennett, A. M. A. *CHEMTECH* **1999** (July), 24.

⁹ Liu, J. C.; Schuchardt, J. L. *US patent* **2003/0065113 A1**.

¹⁰ Small, B. L.; Rios, R.; Fernandez, E. R.; Carney, M. J. *Organometallics* **2007**, 26, 1744.

¹¹ (a) Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A.; François, P.; Momtaz, A. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 251.

(b) Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P.; Babushkin, D. E.; Sobolev, A. P.; Echevskaya, L. G.; Khysniyarov, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 283-294.

(c) Babik, S. T.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 245.

¹² Keim, W.; Killat, S.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Englert, Ulli; Wang, R.; Mecking, S.; Schröder, D. L. *J. Organomet. Chem* **2002**, *662*, 150.

¹³ Bluhm, M. E.; Folli, C.; Olaf, W.; Döring, M. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *229*, 177.

¹⁴ Keim, W.; Schulz, R. P. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21.

¹⁵ a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.

(b) Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367.

(c) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094.

¹⁶ (a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.

(b) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.

(c) Bennett, A. M. A. (Dupont) WO 98/27124, 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 122973x.

(d) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.

(e) Britovsek, G. J. P.; Dorer, B. A.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Solan, G. A. WO patent 99/12981 (BP Chemicals Ltd); *Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 252793.

¹⁷ Hammett, L. P., *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New-York **1940**.

¹⁸ (a) Logadottir, A.; Rod, T. H.; Nørskov, J. K.; Hammer, B.; Dahl, S.; Jacobsen, C. J. H. *J. Catal.* **2001**, *197*, 229.

(b) Brønsted, N. *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231.

(c) Evans, M. G., Polanyi, M. *Trans Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11.