



HAL
open science

Catalyse de polymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène pour la production de matériaux sPSE - Approche par modélisation moléculaire

Elisa Louyriac

► **To cite this version:**

Elisa Louyriac. Catalyse de polymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène pour la production de matériaux sPSE - Approche par modélisation moléculaire. Chimie théorique et/ou physique. INSA de Toulouse, 2019. Français. NNT : 2019ISAT0054 . tel-04544745

HAL Id: tel-04544745

<https://theses.hal.science/tel-04544745>

Submitted on 13 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Présentée et soutenue par

Elisa LOUYRIAC

Le 29 janvier 2019

**Catalyse de polymérisation stéréosélective du styrène avec
l'éthylène pour la production de matériaux sPSE
Approche par modélisation moléculaire**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

LPCNO-IRSAMC - Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets

Thèse dirigée par

Laurent MARON

Jury

Fanny BONNET, Chargée de recherche, Université de Lille (rapportrice)

Christophe THOMAS, Professeur des universités, Chimie ParisTech (rapporteur)

Blanca MARTIN-VACA, Professeure des universités, Université de Toulouse (présidente)

Laurent MARON, Professeur des universités, Université de Toulouse (directeur de thèse)

Jean-Michel BRUSSON, Responsable pilotage de la direction R&D, Total SA (invité)

Alexandre WELLE, Ingénieur de recherche, Total RC (invité)

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'équipe Modélisation Physique et Chimique (MPC) du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) à Toulouse dans le cadre d'un projet conduit par le groupe Total.

Tout d'abord, je tiens à adresser mes remerciements aux membres de mon jury. Plus particulièrement à Fanny Bonnet et à Christophe Thomas pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit ainsi qu'à Blanca Martin-Vaca pour avoir présidé ce jury.

Des remerciements particuliers vont à Laurent Maron, qui a dirigé cette thèse. Merci d'avoir pensé à moi pour ce sujet de thèse. Je tiens également à te remercier pour ta disponibilité, tes conseils et ton enthousiasme tout au long de ce travail. Merci aussi de m'avoir permis de présenter mes travaux dans de nombreux congrès scientifiques.

Je souhaite également remercier Jean-Michel Brusson, Aurélien Vantomme et Alexandre Welle. Pour nos échanges lors des réunions de suivi et votre présence tout au long de ma thèse, je tiens à vous exprimer ma gratitude. Je tiens également à remercier l'entreprise Total RC pour son soutien financier et technique ainsi que toutes les personnes à Gonfreville et à Feluy qui ont contribué à ce que cette thèse se passe au mieux.

Cette thèse n'aurait pas eu le même intérêt sans le travail de l'équipe de Jean-François Carpentier à Rennes. Merci à Jean-François et à Evgueni Kirillov pour cette collaboration fructueuse. J'adresse une mention spéciale à Eva Laur, je suis ravie d'avoir trouvé chez toi bien plus qu'une collègue doctorante.

Je tiens à remercier Romuald Poteau pour son accueil au sein de l'équipe MPC. Forcément, un grand merci aux autres membres permanents Iker Del Rosal, Chiara Dinoi, Frank Jolibois et Iann Gerber pour leur aide et leur sympathie.

J'ai une pensée pour les collègues qui m'ont accueillie dans le bureau à mon arrivée en thèse Christos, Juan Pablo, Xuefei, Ludovic, Lucy et Damien. Merci pour la bonne ambiance et pour le passage de témoin. Je remercie particulièrement Carlos pour m'avoir supporté pendant presque une année complète quand nous n'étions que tous les deux dans le bureau. Merci pour ta bonne humeur et ton aide, je te souhaite le meilleur pour la suite.

Je me dois maintenant de mentionner les occupants actuels du bureau Roberto, Jorge Ivan, Yan, Adrien (Philippe), Adrien (Bobby). J'ai également une pensée pour le troisième Adrien. Karl et Iskander qui vont assurer la relève de la Team Total. Bon courage à vous tous pour la suite !

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS	5
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE 1 : CATALYSE DE POLYMERISATION STEREOSELECTIVE DU STYRENE.....	9
1. INTRODUCTION ET HISTORIQUE.....	10
1.1. LE POLYSTYRENE SYNDIOTACTIQUE.....	12
2. SYSTEMES CATALYTIQUES POUR LA POLYMERISATION STEREOSELECTIVE DU STYRENE	13
2.1. SYSTEMES CATALYTIQUES A BASE DE METAUX DU GROUPE 4 POUR LA POLYMERISATION STEREOSELECTIVE DU STYRENE	13
2.2. MECANISME DE POLYMERISATION ET CONTROLE STEREOCHIMIQUE.....	15
2.3. SYSTEMES CATALYTIQUES A BASE DE METAUX DU GROUPE 3 POUR LA POLYMERISATION STEREOSELECTIVE DU STYRENE	17
2.3.1. Propriétés des terres rares.....	17
2.3.2. Hémi-métallocènes.....	19
2.3.3. Catalyseurs à géométrie contrainte (CGC).....	24
2.3.4. Ansa-lanthanidocènes.....	27
2.3.5. Complexes non-métallocènes.....	28
3. COPOLYMERISATION AVEC L'ETHYLENE.....	30
4. CATALYSEURS ETUDIES DURANT CETTE THESE.....	34
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE THEORIQUE	35
1. INTRODUCTION.....	36
2. OUTILS THEORIQUES.....	36
2.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	37
2.1.1. Théorèmes fondateurs de la DFT	37
2.1.2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation	39
2.1.3. Bases atomiques et pseudopotentiels	40
2.2. ETUDES THEORIQUES.....	46
2.2.1. Etude statique d'une réaction	46
2.2.2. Hémi-métallocènes mono-cyclopentadiényles.....	49
2.2.3. Hémi-métallocènes mono-fluorényles	52
2.2.4. Catalyseurs à géométrie contrainte (CGC).....	53
2.2.5. Ansa-lanthanidocènes.....	55
3. METHODOLOGIE DEVELOPEE AU LABORATOIRE	58
3.1. IMPLEMENTATION DU SOLVANT PAR LES METHODES THEORIQUES	58

3.2.	CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL.....	59
4.	METHODOLOGIE GENERALE DE LA THESE.....	61
4.1.	METHODE DE CALCUL UTILISEE DANS LA THESE	61
4.2.	APPLICATION ET VALIDATION DE LA METHODOLOGIE SUR LE COMPLEXE DE REFERENCE.....	61
4.2.1.	Modélisation du catalyseur.....	62
4.2.2.	Homopolymérisation du styrène	63
 CHAPITRE 3 : ETUDE THEORIQUE DE NOUVEAUX COMPLEXES CATALYTIQUES DE TYPE {CP/FLU} POUR L'HOMO- ET LA COPOLYMERISATION STEREOSELECTIVE DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE		
		69
1.	INTRODUCTION.....	70
2.	ETUDE DE LA COPOLYMERISATION DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE POUR LE COMPLEXE DE REFERENCE.....	71
2.1.	PREMIERES INSERTIONS.....	72
2.2.	SECONDES INSERTIONS APRES PRE-INSERTION DE STYRENE	74
2.3.	TROISIEMES INSERTIONS	76
2.4.	TROISIEMES INSERTIONS APRES PRE-INSERTION DE DEUX MONOMERES D'ETHYLENE OU DE STYRENE	78
2.5.	BILAN.....	81
3.	ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LE LIGAND ALLYLE	82
3.1.	HOMOPOLYMERISATION DU STYRENE	82
3.1.1.	Modélisation du catalyseur.....	82
3.1.2.	Premières insertions	83
3.1.3.	Secondes et troisièmes insertions.....	86
3.1.4.	Bilan	89
3.2.	COPOLYMERISATION DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE.....	90
4.	ETUDE DE L'INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR LE LIGAND FLUORENYLE	91
4.1.	HOMOPOLYMERISATION DU STYRENE	92
4.1.1.	Modélisation des catalyseurs.....	92
4.1.2.	Premières insertions pour les complexes 2-Nd et 5-Nd.....	93
4.1.3.	Bilan	96
4.2.	COPOLYMERISATION DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE.....	97
4.3.	BILAN.....	100
5.	REACTIONS DE TERMINAISON ET D'INHIBITION DANS LE CAS DU COMPLEXE 2-ND.....	100
5.1.	ELIMINATION B-HYDRURE.....	101
5.1.1.	Dimérisation	102

5.2.	REACTIONS SECONDAIRES	102
6.	CONCLUSION.....	107
CHAPITRE 4 : ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES CATALYTIQUES		
CATIONIQUES POUR L'HOMO- ET LA COPOLYMERISATION		
STEREOSELECTIVE DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE.....		
109		
1.	INTRODUCTION.....	110
2.	ACTIVATION DES CATALYSEURS MODELES	110
2.1.	VERIFICATION DE LA METHODE DE CALCUL	111
2.2.	EFFETS DE LA CATIONISATION	111
3.	ETUDES DES COMPLEXES HEMI-METALLOCENES MONO-	
FLUORENYLES		
114		
3.1.	HOMOPOLYMERISATION DU STYRENE	114
3.1.1.	Premières insertions	114
3.1.2.	Secondes et troisièmes insertions	116
3.1.3.	Bilan	117
3.2.	COPOLYMERISATION DU STYRENE AVEC L'ETHYLENE.....	118
3.2.1.	Premières insertions	118
3.2.2.	Secondes et troisièmes insertions	119
3.2.3.	Troisièmes insertions après pré-insertion de deux monomères d'éthylène ou de styène	121
3.3.	INFLUENCE DU SUBSTITUANT SiMe ₃ EN POSITION 9 SUR LE LIGAND FLUORENYLE SUR LA PREMIERE ETAPE.....	122
3.3.1.	Structure du catalyseur [(C ₁₃ H ₉)Nd(CH ₂ SiMe ₃) ⁺ (15 ⁺ _{Flu}).....	122
3.3.2.	Premières insertions de styène	124
3.3.3.	Première insertion d'éthylène.....	126
3.3.4.	Bilan	126
4.	ETUDES DES COMPLEXES HEMI-METALLOCENES MONO-	
CYCLOPENTADIENYLES		
127		
4.1.	COMPARAISON DES PROFILS REACTIONNELS OBTENUS AVEC LES COMPLEXES 15 ⁺ _{Nd} ET 2 ⁺ _{Nd}	128
4.1.1.	Premières et secondes insertions de styène.....	128
4.1.2.	Première insertion d'éthylène.....	130
4.2.	COPOLYMERISATION AVEC L'ETHYLENE	131
5.	CONCLUSION.....	132
CHAPITRE 5 : PROPOSITION D'UN NOUVEAU COMPLEXE HEMI-		
METALLOCENE MONO-CYCLOPENTADIENYLE CHIRAL : UNE ETUDE		
PREDICTIVE.....		
133		
1.	INTRODUCTION.....	134
2.	HOMOPOLYMERISATION DU STYRENE.....	135

2.1.	PREMIERES INSERTIONS.....	135
2.2.	SECONDES ET TROISIEMES INSERTIONS.....	136
3.	COPOLYMERISATION STYRENE-ETHYLENE.....	138
3.1.	PREMIERE INSERTION D'ETHYLENE.....	138
3.2.	SECONDES INSERTIONS.....	139
3.3.	TROISIEMES INSERTIONS APRES INSERTIONS CONSECUTIVES DE DEUX MEMES MONOMERES.....	141
4.	CONCLUSION.....	142
	CONCLUSION GENERALE.....	145
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	147
	ANNEXES.....	157

Liste des abréviations

Å : Angström (10^{-10} m)

aPS : Polystyrène atactique

CGC : Catalyseur(s) à géométrie contrainte

Cp : Cyclopentadiényle

Cp* : Pentaméthylcyclopentadiényle

Cp' : Cyclopentadiényle substitué

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

ESI : Interpolymères éthylène-styrène

Flu : Fluorényle

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

Ind : Indényle

iPr : Isopropyle

IRC : « *Intrinsic Reaction Coordinate* », suivi de la coordonnée réactionnelle à partir de l'état de transition

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

m : Diade *méso*

MAO : Méthylaluminoxane

MMAO : Méthylaluminoxane modifié

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en poids

NBO : « *Natural Bond Orbital* », technique d'analyse de la densité électronique

NPA : « *Natural Population Analysis* », technique d'analyse de la population électronique

PE : Polyéthylène

PS : Polystyrène

QM/MM : Mécanique quantique/mécanique moléculaire

r : Diade *racémo*

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SCF : « *Self-Consistent Field* », algorithme itératif utilisé pour trouver l'énergie et la fonction d'onde d'un système

SMD : « *Solvation Model Density* », modèle de solvation pour modéliser les effets de solvant

sPS : Polystyrène syndiotactique

sPSE : Copolymère syndiotactique styrène-éthylène

tBu : Tertiobutyle

T_f : Température de fusion

THF : Tétrahydrofurane

Tibal : Triisobutylaluminium

TMS : Triméthylsilyle

T_f : Température de fusion

Introduction

Les matières plastiques sont présentes en abondance dans notre société. Cette expansion est liée au coût relativement faible et à l'accessibilité des matières premières essentielles à leur fabrication. Près de 80% des polyoléfines et polystyréniques, qui occupent une place importante sur le marché mondial des polymères, sont synthétisés par catalyse de polymérisation. La découverte de réactions de polymérisation catalysées par des complexes à base de métaux de transition a constitué une avancée majeure dans le domaine des polyoléfines. La catalyse de polymérisation est une méthode de synthèse de choix pour les industriels. Elle est en constante évolution pour aboutir à des procédés plus sélectifs et plus productifs.

La production de matières plastiques consomme 4 à 6 % de la production mondiale de pétrole. Toutefois, les inquiétudes liées à leur l'impact sur l'environnement et leur recyclage sont au cœur du débat. L'évolution des mentalités et l'annonce de futures restrictions législatives conduisent les fabricants à adapter leur stratégie de production de plastiques. Ce changement est à l'origine de nombreux travaux de recherche et de développement de plastiques techniques à plus haute valeur ajoutée que les plastiques de grande consommation. Le polystyrène syndiotactique fait partie de ces polymères aux propriétés supérieures (grandes résistances chimique, thermique et électrique, faible constante diélectrique). Cependant, son utilisation industrielle est limitée par sa fragilité et son point de fusion (270°C) proche de sa température de dégradation. L'amélioration de ces propriétés peut être réalisée par l'incorporation d'éthylène dans la chaîne de polystyrène syndiotactique par copolymérisation syndiosélective du styrène avec l'éthylène pour la production de copolymères sPSE. L'ajout d'éthylène contribue à casser la cristallinité du sPS et à abaisser son point de fusion tout en conservant ses principales autres caractéristiques.

Dans ce contexte de développement, le groupe industriel TOTAL s'intéresse à la conception de complexes catalytiques conformes aux exigences de sélectivité et de productivité liées à la fabrication à grande échelle de polymères sPSE à haute valeur ajoutée. Un projet de recherche TOTAL a fait intervenir l'équipe *Organométalliques : Matériaux et Catalyse* de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et l'équipe *Modélisation Physique et Chimique* du laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (Toulouse). La démarche du projet consistait à associer une approche expérimentale classique avec une étude théorique par modélisation moléculaire.

Les avancées des méthodes théoriques et l'augmentation des ressources informatiques ont contribué à l'essor des simulations numériques pour l'étude de mécanismes réactionnels. De nos jours il existe de plus en plus de collaborations entre les chimistes expérimentateurs et théoriciens. En raison du nombre important d'atomes impliqué dans les réactions de polymérisation, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sont les plus attractives. Pour le développement de ces méthodes, le prix Nobel de chimie a été attribué en 1998 à Walter Kohn. Les premières études théoriques complètes portant sur les réactions de polymérisation ne datent que d'une trentaine d'années, leur véritable défi est d'être prédictives notamment dans des domaines d'intérêt industriel. C'est dans ce cadre que s'inscrivent ces travaux de thèse qui présentent l'étude théorique de complexes catalytiques pour la production de matériaux sPSE.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres. Le chapitre 1 propose un historique des développements des systèmes catalytiques utilisés en homopolymérisation stéréosélective du styrène et en copolymérisation avec l'éthylène. Ce chapitre présente par ailleurs les structures des complexes catalytiques sélectionnés pour le projet. Le chapitre 2 expose dans un premier temps les études théoriques mentionnées dans la littérature. La méthodologie générale de la thèse et sa validation pour un complexe *ansa*-lanthanidocène de référence sont ensuite présentées. Le chapitre 3 est consacré à l'étude théorique d'une série de complexes *ansa*-lanthanidocènes développés dans le laboratoire partenaire. Le travail réalisé sur les complexes cationiques hémimétallocènes est décrit dans le chapitre 4. A partir de ces résultats, une étude prédictive des performances catalytiques d'un nouveau complexe est présentée dans le chapitre 5.

Chapitre 1 : Catalyse de polymérisation stéréosélective du styrène

1. Introduction et historique

La polymérisation des oléfines est un domaine de recherche dont le développement est en perpétuelle évolution. Deux découvertes majeures ont largement contribué à son expansion : l'utilisation de catalyseurs à base de métaux de transition pour la polymérisation des oléfines par Ziegler¹ et la polymérisation stéréospécifique du propène par Natta²⁻⁴. Par la suite, les recherches ont évolué vers l'utilisation des catalyseurs métallocènes. Ces derniers permettent d'accéder à des procédés plus sélectifs et plus actifs.

Le premier métallocène a été synthétisé^{5,6} et caractérisé⁷ dans les années 1950. Il s'agit du ferrocène. La nomenclature officielle donnée par l'IUPAC définit un métallocène comme étant un composé de coordination organométallique au sein duquel un atome de métal de transition tel que le fer, le ruthénium ou l'osmium est uniquement lié à deux ligands cyclopentadiényles [η^5 -(C₅H₅)] (noté Cp), orientés parallèlement⁸. Toutefois, la terminologie « -ocène » est couramment étendue aux composés organométalliques qui possèdent une structure coudée avec un atome de métal du groupe 3, 4 ou 5 et deux ligands Cp non-parallèles (Figure 1-1).

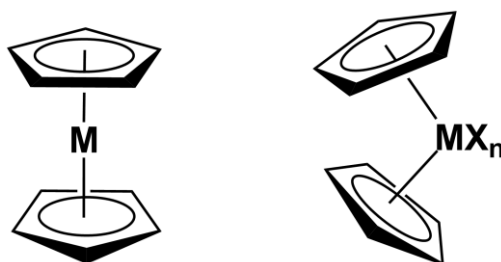


Figure 1-1 : Structures des métallocènes conventionnelle donnée par l'IUPAC (à droite) et pour les métallocènes basés sur des métaux du groupe 3, 4 ou 5 (à gauche)

Les métallocènes à base de métaux du groupe 4 ont été étudiés comme catalyseurs en polymérisation. Ils présentent des activités modestes lorsqu'ils sont associés à des composés d'aluminium-alkyle, généralement utilisés comme activateur pour les systèmes Ziegler-Natta⁹⁻¹¹. L'amélioration de l'activité de polymérisation a eu lieu avec la découverte du méthylaluminoxane (MAO) comme activateur^{12,13}. Dès lors, l'utilisation des catalyseurs métallocènes en polymérisation a connu un essor considérable, et ce jusqu'à l'échelle industrielle. Par rapport aux systèmes Ziegler-Natta, ils présentent divers avantages : leur solubilité dans les hydrocarbures (structure du catalyseur caractérisable), la présence d'un seul site actif (contrôle les distributions et valeurs de masse molaire) ainsi que des ligands facilement modulables (modification de la réactivité)^{9,14,15}. Ces propriétés conduisent à un meilleur contrôle de la réaction.

Par la suite, les études se sont dirigées vers des systèmes métallocènes à base de terres rares pour la polymérisation d'oléfines¹⁶⁻¹⁸ et en particulier celle de l'éthylène. Ces complexes se sont révélés actifs, et ce en l'absence de co-activateur.

Les systèmes catalytiques utilisés lors de la réaction influencent les propriétés des polymères obtenus. Une des plus grandes innovations dans le domaine de polymérisation des oléfines a été le contrôle précis de la microstructure des polymères, notamment sa tacticité. Dans le cas d'oléfines prochirales, trois principales structures peuvent être obtenues : isotactique,

syndiotactique ou atactique (Figure 1-2). Dans un polymère isotactique, les centres chiraux ont la même configuration relative le long de la chaîne de polymère. Dans un polymère syndiotactique, les centres chiraux adjacents possèdent une alternance de leur configuration relative. Dans un polymère atactique, il n'y a pas de stéréorégularité mais une répartition aléatoire des configurations relatives des centres chiraux. Deux centres chiraux successifs constituent une diade. La diade sera *méso* (*m*) si les deux carbones ont la même configuration relative et *racémo* (*r*) si leurs configurations relatives sont opposées. La tacticité d'un polymère peut être déterminée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C . Il est possible de définir la stéréochimie de façon plus précise jusqu'à la pentade (quatre centres *r* ou *m*) selon la précision du spectromètre utilisé et du polymère étudié.

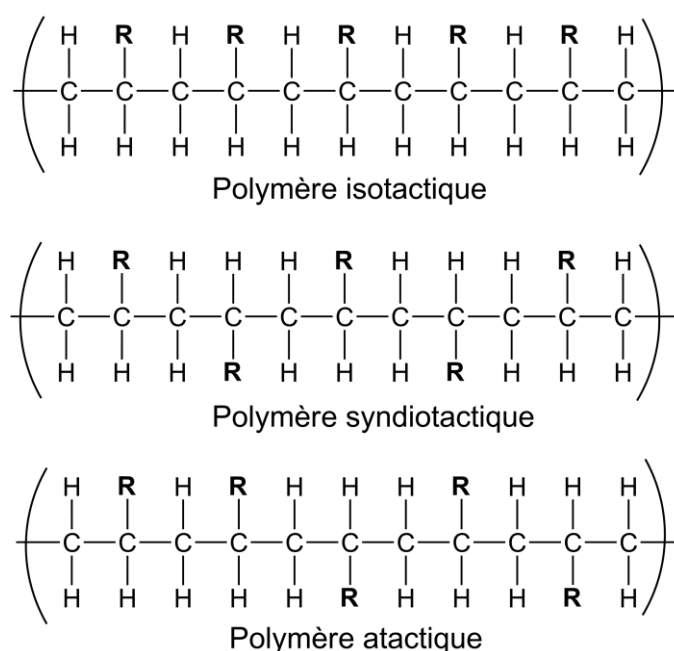


Figure 1-2 : Représentation schématique d'un polymère isotactique, syndiotactique et atactique

Durant la polymérisation d'oléfines prochirales, la stéréochimie peut être contrôlée selon deux mécanismes¹⁹. Dans le cas d'un contrôle de site énantiomorphe, la stéréosélectivité est régie par la chiralité du catalyseur. Pour un contrôle de bout de chaîne, la stéréosélectivité est définie par la configuration du dernier monomère inséré. Une erreur d'insertion n'a pas le même impact sur la microstructure obtenue. Ainsi, une analyse de la distribution des stéréo-erreurs permet de différencier les deux mécanismes (Figure 1-3). En effet, dans le cas d'un contrôle de bout de chaîne il y a une propagation de la stéréo-erreur qui entraîne l'insertion de l'énantioface opposée lors de l'étape suivante. Le résultat est un défaut isolé dans la microstructure. Pour un contrôle de site énantiomorphe, la stéréo-erreur est « corrigée » puisque cela n'affecte pas la préférence pour l'insertion suivante. Cela se traduit par la présence de stéréo-erreurs sous forme de triades (*rr* sur la Figure 1-3).

Outre les polyoléfines, la catalyse métallocène a permis la synthèse de nouveaux polymères, notamment, le polystyrène syndiotactique (sPS).

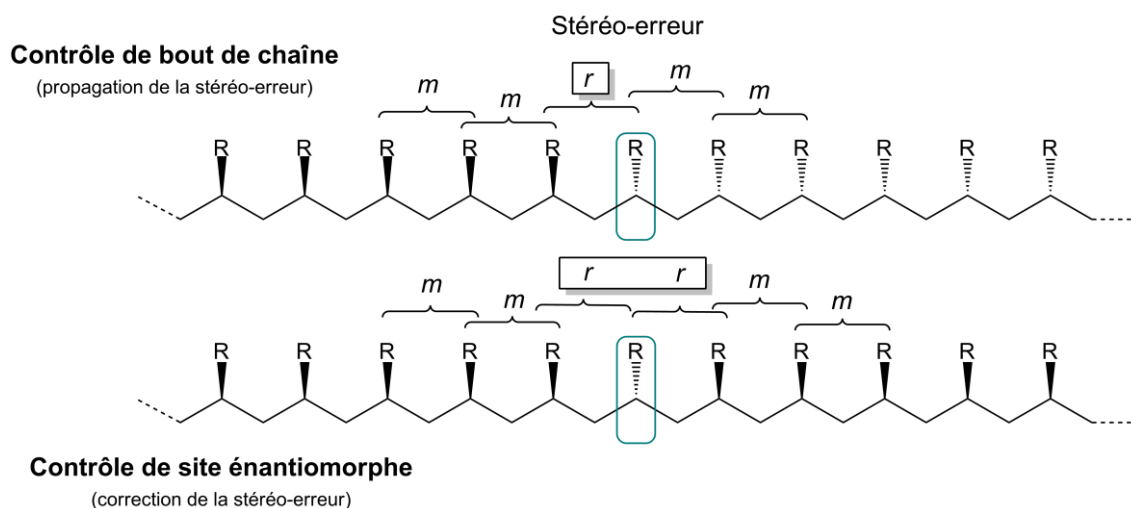


Figure 1-3 : Mécanismes de contrôle de bout de chaîne et de contrôle de site énantiomorphe dans le cas d'un polymère isotactique

1.1. Le polystyrène syndiotactique

L'un des plus anciens et des plus importants polymères synthétiques est le polystyrène. Il figure parmi les matériaux plastiques les plus répandus dans le monde et sa production industrielle a atteint 17,5 millions de tonnes en 2014²⁰. Le polystyrène peut être obtenu via tous les types de mécanismes polymérisation : radicalaire, cationique, anionique ainsi que par coordination-insertion. Ce dernier type est illustré dans la Figure 1-4. Chaque étape de la réaction de polymérisation implique une coordination du monomère de styrène au niveau du site actif du catalyseur. Le site actif est constitué du centre métallique M (possédant une lacune de coordination), entouré de ligands, dont l'un forme la liaison métal-carbone active pour la polymérisation. L'activation de la double liaison du monomère lors de la coordination affaiblit la liaison métal-carbone permettant l'insertion du styrène dans cette dernière.

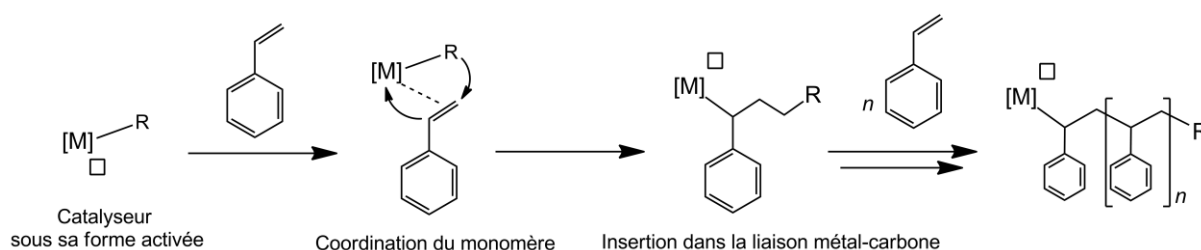


Figure 1-4 : Mécanisme de polymérisation du styrène par coordination-insertion

La polymérisation par coordination-insertion permet un contrôle précis de la microstructure du polymère et sera l'objet de cette thèse. La première synthèse d'un polymère stéréorégulier fut réalisée en 1954 par Natta *et al.*^{3,21,22}. Un nombre important de recherches s'est focalisé sur cette stéréorégularité²³, c'est ainsi, qu'en 1985 la synthèse du polystyrène syndiotactique (sPS) a été mise au point par Ishihara *et al.*^{24,25}. Depuis cette découverte, le sPS suscite un fort intérêt tant du point de vue industriel qu'académique. Sa haute stéréorégularité, contrôlée par le catalyseur, lui permet de cristalliser rapidement. Il en résulte un point de fusion élevé (270°C)²⁶, une température de transition vitreuse d'environ 100°C ainsi qu'une résistance chimique aux acides,

bases et à la plupart des solvants organiques²⁷. Le sPS possède diverses propriétés intéressantes telles qu'une haute résistance à la chaleur, une faible constante diélectrique, une faible densité, une faible perméabilité au gaz et une stabilité dimensionnelle²⁷⁻²⁹. Ces propriétés spécifiques font de lui un matériau attractif dans divers domaines d'applications (industrie automobile, électronique, ...) ^{28,30-33}. En revanche, des inconvénients peuvent limiter sa production industrielle : un procédé de synthèse à température élevée, et sa fragilité qui pose problème dans des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. Un moyen d'amélioration consiste à incorporer un co-monomère, comme l'éthylène, durant la polymérisation stéréosélective du styrène. Le défi réside dans le fait que les complexes catalytiques efficaces en homopolymérisation du styrène ne le sont pas forcément en copolymérisation.

L'étude par modélisation moléculaire de la copolymérisation stéréosélective styrène-éthylène sera au cœur de cette thèse. Grâce aux informations obtenues sur le mécanisme de polymérisation et la relation entre la structure du catalyseur et celle des polymères produits, nous pourrions modéliser de nouveaux catalyseurs satisfaisant les exigences industrielles (productivité, tacticité, nature des copolymères).

L'introduction bibliographique s'organise en trois parties. Les différents systèmes catalytiques à base de métaux des groupes 4 et 3 conduisant à la formation de sPS seront décrits dans un premier temps. La présentation des ligands et des centres métalliques étudiés donnera des informations sur l'origine de la syndiospécificité. Les complexes catalytiques pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène seront présentés dans une seconde partie. Nous clôturons le chapitre par un résumé des différents complexes catalytiques étudiés durant cette thèse.

2. Systèmes catalytiques pour la polymérisation stéréosélective du styrène

Les recherches académiques ont notamment permis des avancées au niveau des systèmes catalytiques produisant du sPS ainsi que de leurs performances. Les premières études ont été portées sur des catalyseurs à base de titanocènes dérivés du complexe CpTiCl₃/MAO utilisé dans le travail pionnier d'Ishihara *et al.*^{24,25}. De nombreuses revues³⁴⁻³⁸ traitant de façon exhaustive ce sujet sont présentes dans la littérature. Pour cette raison, la section suivante fournit un aperçu des principaux systèmes catalytiques développés durant cette période (Figure 2-1). Par la suite nous présenterons les différentes études réalisées pour la synthèse de sPS catalysée par des complexes de métaux du groupe 3. Nous verrons également dans quelle mesure ce type de complexes a constitué une amélioration pour la polymérisation syndiosélective du styrène.

2.1. Systèmes catalytiques à base de métaux du groupe 4 pour la polymérisation stéréosélective du styrène

Les systèmes catalytiques dérivés du complexe originel développé par Ishihara ont été largement étudiés, en particulier les complexes héli-métallocènes à base de titane de type CpTiX₃ ou Cp*TiX₃ (X = alkyle, alcoyle, halogène) (A) en combinaison avec du MAO. Ce type de complexe présente une forte activité et stéréosélectivité, contrairement à leurs homologues à

base de zirconium ou d'hafnium³⁶. Suite à ces recherches, les composés possédant un ligand Cp ont montré une forte activité de polymérisation du styrène ainsi qu'une syndiotacticité élevée.

Les recherches sur les variations de la structure du ligand Cp (**A**) ont montré que les complexes ayant un ligand pentaméthylcyclopentadiényle ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) présentent une activité de polymérisation plus élevée ainsi qu'une syndiospécificité. Elles seraient liées à une stabilisation du site actif par le ligand Cp^* , ce dernier étant un meilleur donneur d'électrons que le ligand Cp. Ces catalyseurs se trouvant faiblement encombrés, la présence de groupements électrodonneurs (peu encombrants) sur le ligand Cp conduit à une amélioration de l'activité de polymérisation, de la sélectivité et une augmentation des valeurs de masse molaire³⁴⁻³⁸.

L'activité de polymérisation et la stéréospécificité sont faibles dans le cas des complexes cyclopentadiényles, où des groupements portés par le Cp interagissent avec le centre métallique. Un moyen d'amélioration a été de synthétiser des catalyseurs bimétalliques (**B**) dans lesquels il y a un effet de coopération entre les deux centres actifs. D'autre part, les recherches sur des complexes *ansa*-titanocènes (**C**) ont indiqué que l'activité de polymérisation ainsi que la syndiosélectivité sont inversement proportionnelles à l'angle de morsure, qui est l'angle $\text{Cp}(\text{centre})\text{-Ti-Cp}(\text{centre})$ ³⁵. Les complexes *ansa*-titanocènes présentent des activités catalytiques plus faibles que les complexes mono-cyclopentadiényles³⁶⁻³⁸.

Les études se sont ensuite focalisées sur les variations des autres ligands ancillaires à partir de complexes mono-cyclopentadiényle. Les complexes ayant des ligands de type trichlorure sont généralement moins actifs que ceux de types alcoxy ou fluorure³⁶. De plus, deux complexes portant des ligands aryloxy ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-4\text{-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3/\text{MAO}/\text{Tibal}$ et $\text{CpTiCl}_2(\text{O}-4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_3/\text{MAO}$) se sont avérés efficaces en polymérisation à l'échelle industrielle^{38,39}.

Par la suite, les travaux se sont dirigés vers l'étude de complexes dans lequel le ligand Cp est remplacé par d'autres ligands cycliques. La productivité est particulièrement améliorée lors de la substitution du ligand Cp par un ligand indényle (noté Ind) (**D**)³⁴⁻³⁸. Aussi connue sous le nom « d'effet indényle », elle est populaire dans le cas de réactions impliquant des métaux de transition⁴⁰. L'interaction $(\eta^5\text{-Cp})\text{-M}$ est plus forte que celle $(\eta^5\text{-Ind})\text{-M}$, dans ce dernier il y a donc une charge positive plus importante sur le centre métallique qui peut être à l'origine de cette amélioration de productivité. Des études théoriques et expérimentales ont été conduites afin de comprendre les paramètres gouvernant l'effet indényle ainsi que le changement d'haptacité ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) du ligand Ind. Elles ont mis en évidence que le changement de coordination ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$) est plus favorable pour l'Ind que pour le Cp^{41,42}. Le réarrangement haptotrope rend le complexe Ind encore plus réactif.

Les derniers systèmes développés sont des complexes de types amidinates (**E**), bis(phénolates) (**F**) ou titanates (**G**)^{30,37,38}. Les complexes bis(phénolates) à base de titane présentent une activité de polymérisation élevée. Cette dernière serait influencée par la nature des ligands ancillaires X et du groupement Z. Finalement, l'activité des différents complexes présentés dans la section (Figure 2-1) suit l'ordre suivant : amidinates < titanates < héli-métallocènes < bis(phénolates).

Des études théoriques portant sur la polymérisation du styrène par des complexes à base de métaux du groupe 4 ont été réalisées. Leur principal objectif est essentiellement de donner des informations à propos du mécanisme de polymérisation⁴³⁻⁴⁷ (régiosélectivité et stéréocontrôle)

(voir section 2.2). Ces différentes études théoriques ont participé activement à la conception et au développement de nouveaux catalyseurs.

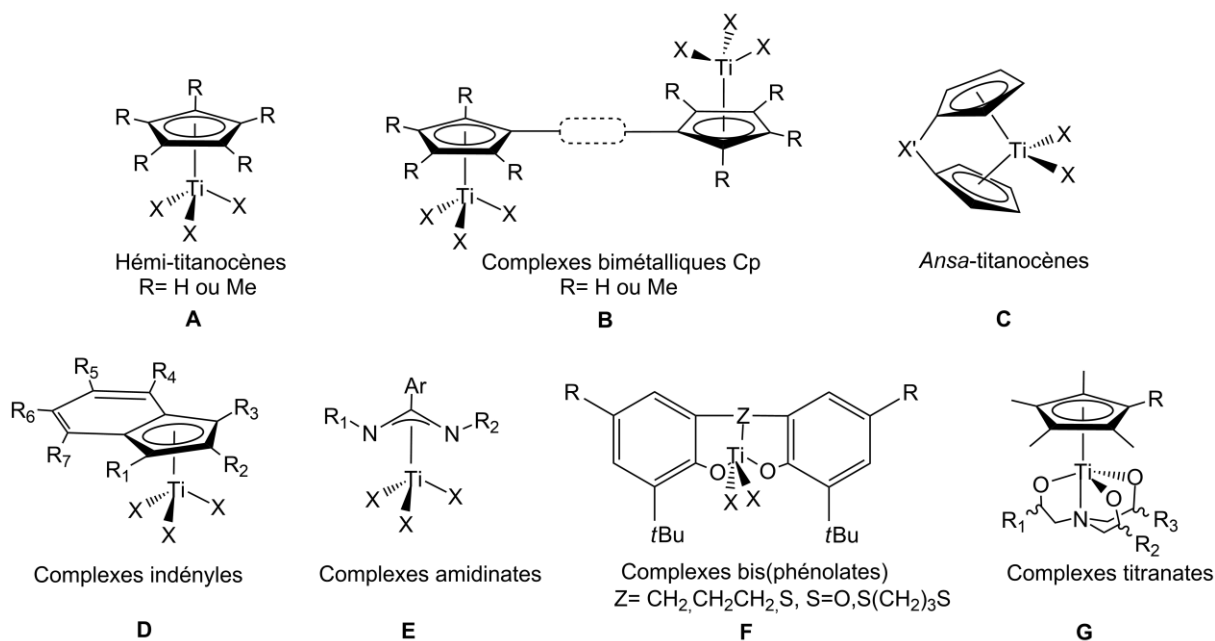


Figure 2-1 : Structures des différents précurseurs des catalyseurs à base de titane utilisés pour la polymérisation syndiospécifique du styrène³⁴⁻³⁸

2.2. Mécanisme de polymérisation et contrôle stéréochimique

Le mécanisme de polymérisation a été sujet à de nombreuses controverses. Des recherches se sont focalisées sur la clarification de la nature de l'espèce active. Pour les complexes catalytiques à base de titane, il est généralement établi que ce dernier possède un degré d'oxydation égal à +III dans l'espèce active pour la polymérisation de sPS⁴⁸⁻⁵². Ces complexes sont isoélectroniques avec les complexes du groupe 3 présentés dans les sections suivantes. Le mécanisme de polymérisation de sPS pour les complexes à base de titane présente donc des similitudes avec celui des hémi-métallocènes à base de métaux du groupe 3 (Figure 2-2)³⁴⁻³⁸.

La première étape repose sur la génération de l'espèce active. Pour des complexes à base de titane, l'activation consiste en la réduction du complexe neutre Ti(IV) en Ti(III) à l'aide d'un aluminium-alkyle (MAO, AlR₃), suivie d'une alkylation⁵³. L'espèce active sous forme cationique est obtenue après abstraction d'un ligand alkyle par le MAO ou un composé organique du bore ([Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, [PhNMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻). La cationisation est une étape commune aux pré-catalyseurs à base de métaux du groupe 3 et 4.

Lors de la polymérisation du styrène par coordination-insertion, l'insertion du monomère de styrène dans la liaison métal-carbone se déroule selon des insertions secondaires (2,1-)^{44,45,54,55}. Cette régiosélectivité est différente de celle présente dans la polymérisation des α -oléfinés avec des catalyseurs métallocènes ou Ziegler-Natta (insertions primaires (1,2-))⁵⁶. Cette différence de régiosélectivité peut être à l'origine de la faible activité en polymérisation du styrène des complexes catalytiques métallocènes habituellement utilisés pour celle des α -oléfinés.

Des analyses de spectroscopie RMN ^{13}C ont révélé que la distribution de la stéréochimie des diades *r* et *m* suit une loi de Bernoulli⁵⁷. La microstructure du polymère peut être décrite par de longues séquences de diades *r* possédant des défauts avec des diades *m* isolées, ce qui est caractéristique de mécanisme de contrôle de bout de chaîne^{36,43,46,58}. L'enchaînement syndiotactique résulte d'une interaction répulsive phényle-phényle entre le monomère entrant et le dernier inséré^{34,36}.

L'étape de terminaison peut se dérouler selon trois modes : l'élimination β -hydrure, le transfert de chaîne à l'aluminium-alkyle ou bien le transfert de chaîne au monomère. L'élimination β -hydrure possède des barrières d'activation plus basses et semble donc être le mode de terminaison préféré^{36,37}.

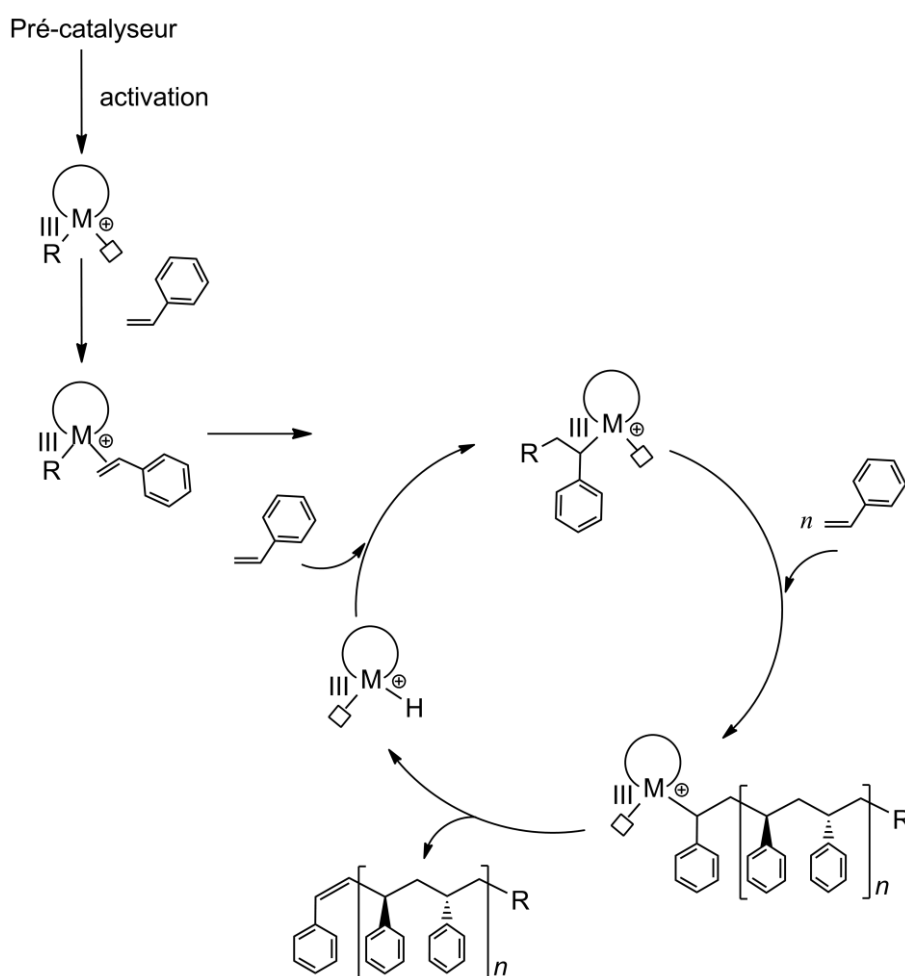


Figure 2-2 : Mécanisme général de polymérisation du styrène

2.3. Systèmes catalytiques à base de métaux du groupe 3 pour la polymérisation stéréosélective du styrène

Les systèmes catalytiques basés sur des métaux du groupe 3 pour la polymérisation stéréosélective du styrène ont été moins étudiés que ceux du groupe 4. Depuis l'utilisation des complexes à base de terres rares comme catalyseurs pour la polymérisation d'oléfines¹⁷, l'aspiration des scientifiques a été de les utiliser pour la polymérisation du styrène. En 1986, Shen *et al.* réalisent la première polymérisation du styrène en utilisant un catalyseur à base de lanthanide, produisant du aPS⁵⁹. Les premiers systèmes découverts n'étaient pas stéréosélectifs et ce point s'est amélioré au cours du temps. Peu à peu les systèmes catalytiques ont conduit à la production de polymères enrichis en polystyrène syndiotactique. Nous ne nous attarderons pas sur ces derniers puisqu'ils ne sont pas assez sélectifs par rapport à la problématique de la thèse.

Dans un premier temps, nous présenterons les propriétés des terres rares, puis nous nous intéressons uniquement aux systèmes catalytiques à base de métaux du groupe 3 produisant du sPS, leurs structures seront présentées dans chaque sous-section. Un tableau résumant les différents complexes catalytiques ainsi que les propriétés du sPS obtenu sera donné en fin de section (Tableau 2-3). De plus, une chronologie présentant les avancées des complexes catalytiques du groupe 3 est également rapportée en fin de section (Figure 2-10).

2.3.1. Propriétés des terres rares

Les éléments chimiques du tableau périodique appelés terres rares sont les lanthanides allant du lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$) ainsi que le scandium et l'yttrium⁶⁰. Le scandium et l'yttrium ont des propriétés chimiques similaires dans la mesure où leurs rayons ioniques et structures électroniques sont très proches de celles des lanthanides.

Contrairement à ce que laisse supposer leur appellation, elles sont assez répandues dans l'écorce terrestre, sauf le prométhium. En conséquence, les prix des oxydes de terres rares restent relativement accessibles²⁰ (données de 2016) : Nd : 51 \$/kg, Sm : 15 \$/kg et entre 5,1–559 \$/kg pour La-Tb, à l'exception du scandium 1550 \$/kg et du lutécium 2150 \$/kg. En 2011, environ 59% de la consommation totale de terres rares est dédiée à des secteurs tels que la catalyse, la verrerie et la métallurgie⁶¹. Ces métaux sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la catalyse (Tableau 2-1) et, plus généralement, en chimie organométallique en raison de leur abondance et de leur faible toxicité. De plus, ils présentent des propriétés liées à leurs configurations électroniques (Tableau 2-2). Les ions de terre rares sont d'excellents acides de Lewis et ont un caractère oxophile. Le degré d'oxydation le plus stable commun à tous les ions de terres rares est +III. Cependant, certains éléments peuvent être stabilisés à un degré d'oxydation +II (samarium, europium, ytterbium) ou +IV (cérium, praséodyme, terbium).

Le rayon ionique décroît lorsqu'on avance dans la série des lanthanides. Ce phénomène provient de l'augmentation de la charge nucléaire et est connu sous le nom de « contraction lanthanidique »⁶². Les orbitales $4f$ se contractent et deviennent plus stables que les orbitales $5d$ comme le signale la Figure 2-3^{63,64}. Le recouvrement avec les orbitales des ligands est dérisoire, ainsi les orbitales $4f$ ne participent pas significativement à la liaison chimique. Les effets du

champ cristallin sont donc très faibles. Par conséquent les propriétés magnétiques et spectroscopiques de complexes de lanthanides ne sont essentiellement pas affectées par l'environnement⁶⁴. De plus, les structures de tels complexes sont influencées par des facteurs stériques et électrostatiques liés aux ligands plutôt qu'aux effets du champ cristallin. Il existe une large de gamme de nombres de coordination pour les complexes de lanthanides (2, 3, 4, de 6 à 12) mais les plus courants sont entre 7 et 9⁶⁴.

Dans le chapitre 2 (sections 3 et 4) nous présenterons notre méthodologie théorique permettant de modéliser les complexes à base de lanthanides.

Tableau 2-1 : Consommation des oxydes de terres rares dans le domaine la catalyse en 2011⁶¹

Oxyde de terres rares	Consommation (en tonnes)
La ₂ O ₃	18200
CeO ₂	8820
Nd ₂ O ₃	228
Pr ₆ O ₁₁	152

Tableau 2-2 : Configurations électroniques des terres rares sous leurs formes neutres et leurs différents degrés d'oxydation

Élément	n° atomique	Configuration électronique	Degré(s) d'oxydation
Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	III
Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	III
La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁰	III
Ce	58	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹	III, IV
Pr	59	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ³	III, IV
Nd	60	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁴	III
Pm	61	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁵	III
Sm	62	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁶	II, III
Eu	63	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁷	II, III
Gd	64	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁸	III
Tb	65	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁹	III, IV
Dy	66	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁰	III
Ho	67	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹¹	III
Er	68	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹²	III
Tm	69	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹³	III
Yb	70	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁴	II, III
Lu	71	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴	III

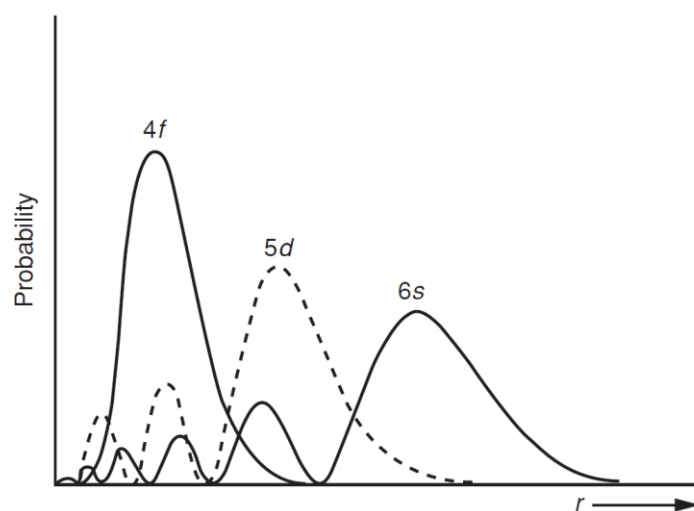


Figure 2-3 : Fonctions de distribution radiale des orbitales 4f, 5d et 6s du cérium^{63,64}

2.3.2. Hémi-métallocènes

2.3.2.1. Hémi-métallocènes mono-cyclopentadiényles

Hou *et al.*⁶⁵ synthétisent les premiers systèmes catalytiques hémi-métallocènes à base de lanthanides $(\text{CpMe}_4\text{SiMe}_3)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (**1a–1d**) produisant du sPS avec un fort taux de syndiosélectivité ($r_{rrr} > 99\%$) (Figure 2-4). Ces complexes nécessitent d'être activés avec un équivalent de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ pour obtenir l'espèce active (sous forme cationique). L'activité de polymérisation est décroissante selon la série suivante : $\text{Sc} \gg \text{Gd} \geq \text{Y} \geq \text{Lu}$. Le complexe à base de scandium **1a** présente l'activité la plus importante avec une différence d'ordre de grandeur de 3 comparé aux systèmes analogues à base d'yttrium, de lutécium et de gadolinium (**1b–1d**). De plus, son activité est comparable à celles rapportées pour les catalyseurs à base de titane les plus actifs en polymérisation syndiosélective du styrène³⁷.

Par la suite Guo *et al.*⁶⁶ ont examiné l'influence des substituants portés par le ligand Cp (complexes **2a–2d** et **1a**). Les complexes ayant des ligands Cp' encombrants (**2c–2d** et **1a**) conduisent à du sPS pur ($r_{rrr} > 99\%$), alors que ceux portant des ligands peu encombrés C_5H_5 (**2a**) et $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$ (**2b**) donnent du polystyrène atactique (aPS). L'activité de polymérisation croît avec l'encombrement du ligand Cp'. En effet, elle est de $24 \text{ kg(sPS)} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le ligand C_5HMe_4 (**2c**) et devient supérieure à $3000 \text{ kg(sPS)} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ dans le cas des ligands C_5Me_5 (**2d**) et $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$ (**1a**). Les complexes amino-benzyle analogues à base de scandium (**3a–3e**) ont été étudiés. Ils présentent une activité du même ordre de grandeur que les complexes **2a–2d**, **1a**. Toutefois, le polymère obtenu avec le complexe **3b** ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) n'est pas du sPS pur ($r_{rrr} > 70\%$). Cette stéréosélectivité peut cependant être améliorée par l'utilisation d'anisole comme agent de transfert pour produire du sPS fonctionnalisé⁶⁷.

Dans cette même publication, deux complexes (**4,5**) dans lesquels le ligand Cp possède un bras composé d'un hétéroatome ont été synthétisés et testés en polymérisation du styrène. Le complexe **4** avec le ligand diphénylphosphine n'est pas actif en polymérisation alors que celui avec le ligand de type méthoxy **5** présente une activité semblable aux précédents catalyseurs ($< 3000 \text{ kg(sPS)} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Une étude préalable sur la copolymérisation du styrène avec l' ϵ -caprolactone avait fait état de bonnes performances pour ce complexe⁶⁸.

Les variations des autres ligands ancillaires ont également été étudiées. Les complexes bis(amido) à base de scandium (**6a–6d**) nécessitent un excès de triisobutylaluminium (AlⁱBu₃ ou Tibal) combiné avec un équivalent de [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ pour produire du sPS (*rrrr* > 99%)⁶⁹. Ces catalyseurs ont des activités de polymérisation comparables à celles obtenues pour les complexes dialkyles à base de scandium. L'activité décroît selon l'ordre : **6a** > **6b** > **6c**. En l'absence de Tibal, ces complexes sont faiblement actifs et les polymères obtenus sont atactiques. Le complexe di(benzyle) à base de scandium (**7**), en association avec un équivalent de [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ et du Tibal, est peu actif mais produit du sPS (5 kg(sPS)·mol⁻¹·h⁻¹)⁷⁰. Deux complexes borohydrido à base de néodyme (**8a**) et de scandium (**8b**) ont été également étudiés^{71,72}. Lorsqu'il est combiné avec du *n*BuEtMg, le complexe **8a** se révèle efficace pour l'oligomérisation contrôlée et syndiosélective du styrène (syndiosélectivité d'environ 85%). Son homologue à base de scandium (**8b**) donne du sPS avec une activité modérée en présence de [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ et de Tibal⁷².

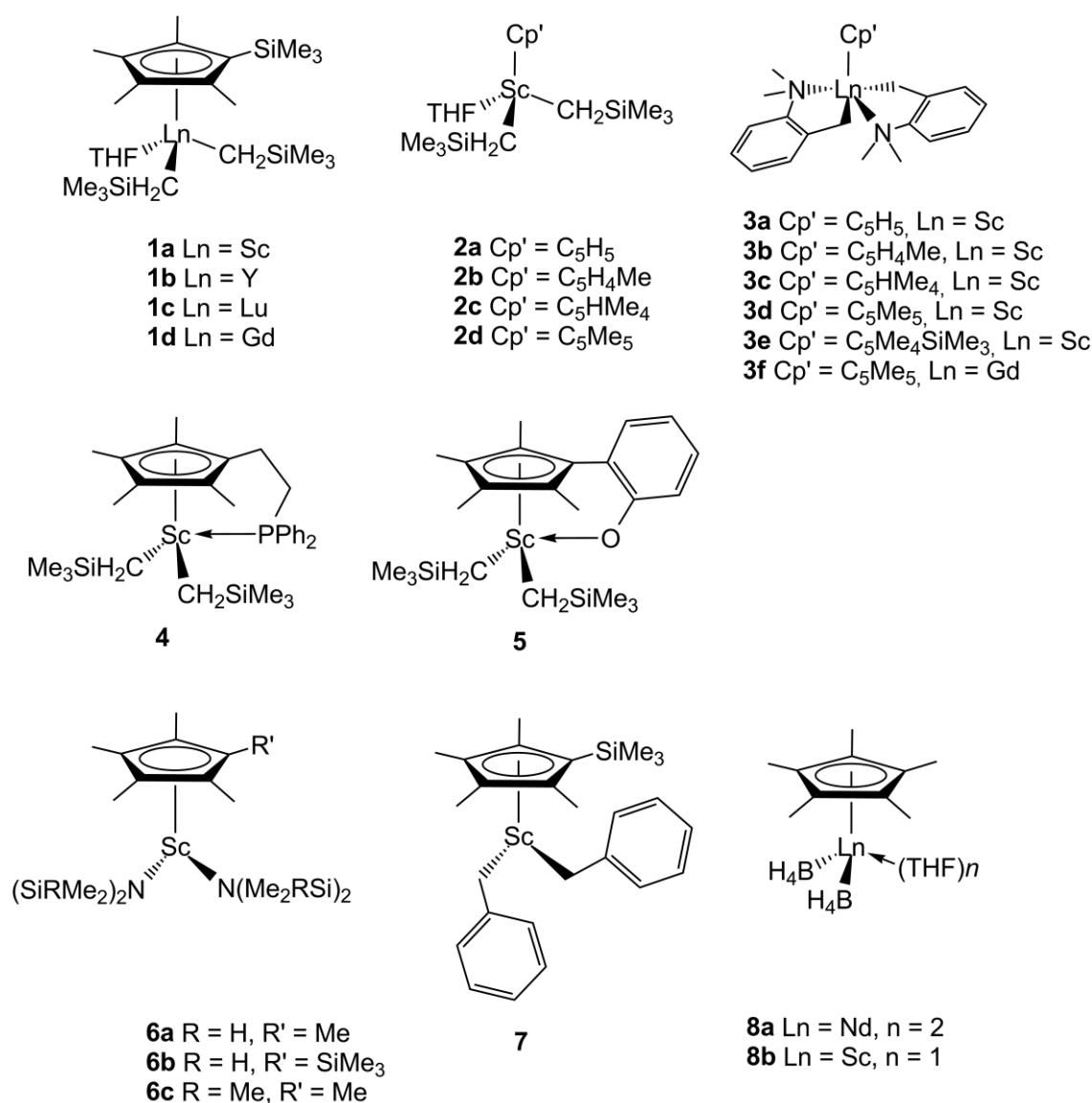


Figure 2-4 : Structures des différents pré-catalyseurs héli-métallocènes mono-cyclopentadiényles à base de métaux du groupe 3 étudiés pour la réaction de polymérisation syndiospécifique du styrène⁶⁵⁻⁷³

2.3.2.2. Hémi-métallocènes ayant un ligand portant un hétéroatome

Des recherches se sont dirigées vers l'étude de l'influence des hétéroatomes (B, N, P) portés par le ligand Cp sur la polymérisation du styrène (Figure 2-5). Différents complexes bis (aminobenzyle) phospholide ont été synthétisés et testés en polymérisation du styrène (**9a–9c**)⁷⁴. En présence d'un équivalent de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, le complexe **9a** à base de scandium offre une activité catalytique comparable à celle obtenue avec le complexe $(\text{CpMe}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (**1a**). Pour son homologue à base d'yttrium (**9b**), l'activité est supérieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue pour le complexe **1b**. Par ailleurs, le complexe à base de samarium (**9c**) n'est pas actif en polymérisation du styrène. Ce dernier point est en accord avec les données obtenues précédemment : les complexes cationiques basés sur des terres rares de rayon ionique élevé ont une faible activité de polymérisation du styrène⁶⁵.

Une série de complexes bis(aminobenzyle) pyrrolyle (**10a–10c**) a également été étudiée⁷⁵. Le mode de coordination du ligand pyrrole est modifié selon les substitutions :

- η^5 dans le cas de groupements *t*Bu en positions 2 et 5 (**10a–10c**),
- η^1 dans le cas de groupements méthyle en positions 2, 3, 4 et 5 (**11**).

De plus, le complexe **11** n'est pas actif en polymérisation du styrène alors que le **10a** l'est fortement. Les résultats confirment l'influence de la taille du centre métallique puisque le complexe à base de lanthane (**10c**) n'est pas actif et celui à base d'yttrium (**10b**) que peu actif.

Dans le groupe de Hou, les performances de complexes boratabenzène⁷⁶ (**12a–12d**) et 1,2-azaborolyle⁷⁷ (**13a–13d**) bis(alkyle) à base de scandium ou de lutécium ont été évaluées pour la polymérisation de styrène. Les complexes à base de lutécium (**12b**, **12d** et **13d**) présentent une activité nulle ou très faible. L'activité des complexes à base de scandium (**12a**, **12c**, **13a–13c**) varie entre modérée et haute dépendamment des différents substituants des complexes. Dans le cas des complexes 1,2-azaborolyle, l'activité peut être classée comme suit : **13a ~ 13c** > **13b**. Ce dernier complexe présente une distribution bimodale des masses molaires, ce qui suggère la présence d'au moins deux sites actifs dans ce système.

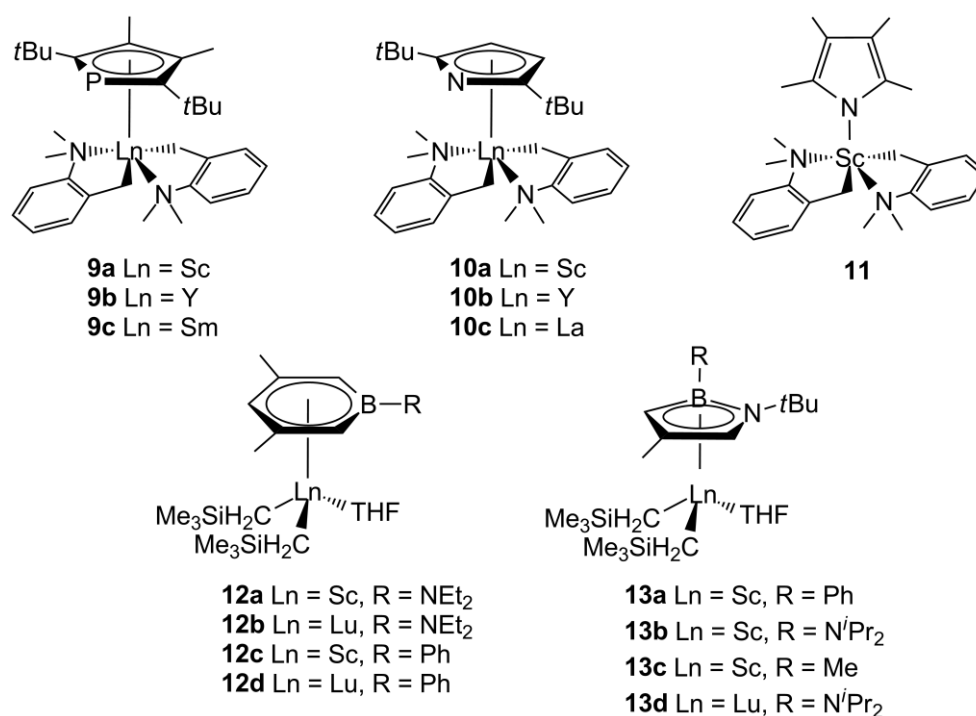


Figure 2-5 : Structures des différents pré-catalyseurs héli-métallocènes à base de métaux du groupe 3 ayant un ligand portant un hétéroatome étudiés pour la réaction de polymérisation syndiospécifique du styrène⁷⁴⁻⁷⁷

2.3.2.3. Catalyseurs avec d'autres ligands cycliques

La substitution du ligand Cp par d'autres ligands cycliques s'est avérée être une méthode de choix pour la production de sPS dans le cas des complexes catalytiques à base de métaux du groupe 4 (section 2.1). La même stratégie a donc été adoptée pour les catalyseurs à base de terres rares (Figure 2-6). Une série de complexes indényle bis(alkyle) à base de scandium (**14a–14h**) a été étudiée⁷⁸. L'activité de polymérisation de ces complexes peut être classée de la façon suivante : **14e** < **14f** ~ **14c** ~ **14g** < **14d** < **14b** < **14h** ~ **14a**. Les complexes **14h** et **14a** avec les groupements encombrants SiMe₃ en positions 1 et 3 donnent du sPS, alors que le complexe **14b** produit du aPS. Les complexes **14c–14g** conduisent à des mélanges de sPS et de aPS. Finalement, la syndiosélectivité de ces complexes est croissante selon cette série : **14b** < **14c** ~ **14g** < **14f** < **14d** ~ **14e** < **14h** ~ **14a**. Les mélanges de sPS et de aPS obtenus indiquent l'implication de deux espèces actives lors de la polymérisation, que les auteurs ont pu déterminer par RMN ¹H. Lors de l'activation en présence de [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, l'abstraction d'un groupement –CH₂SiMe₃ donne l'espèce active [(Ind)Sc(CH₂SiMe₃)(THF)_n]⁺ responsable de la formation de sPS. L'autre possibilité d'activation est l'abstraction du ligand Ind conduisant à l'espèce active [Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n]⁺, probablement à l'origine de la production de aPS. Ces deux réactions sont dépendantes de la nature du ligand Ind, c'est-à-dire des substituants (positions et encombrement) portés par celui-ci. L'augmentation de l'encombrement stérique en position 3 favorise l'abstraction de l'alkyle entraînant ainsi la formation de sPS.

Des complexes à base de scandium portant un ligand fluorényle (noté Flu) (**15a–15d**) ont été testés pour la polymérisation du styrène⁷⁹. En présence de [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, le complexe **15a** présente une bonne activité de polymérisation qui augmente fortement lors de l'ajout de Tibal. Comme observé pour les complexes Cp à base de scandium ou de titane, les ligands

substitués sont plus actifs en polymérisation que leurs homologues non-substitués. En effet, l'activité de la série de complexes suit l'ordre suivant : **15a** << **15b** < **15d** < **15c**.

Les complexes dans lesquels le ligand Flu possède un bras latéral coordonné par un atome d'azote (**16a**, **16b**) sont moins actifs en polymérisation que les complexes précédents (d'environ 3 ordres de grandeur)⁷⁹. L'atome d'azote ne peut être décoordonné, ce qui inhibe l'effet du Tibal sur l'activité de polymérisation. De plus, les résultats suggèrent la présence de deux espèces actives lors de la polymérisation de styrène puisqu'une répartition bimodale des masses molaires a été observée.

Les recherches se sont dirigées vers la synthèse de nouveaux complexes chiraux dérivés d'un ligand Cp auquel est ajouté un groupement fonctionnel^{80,81}. Récemment Li *et al.*⁸² ont testé une série de complexes (Cp^{x*})Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF) (**17a–17d**) portant un ligand Cp^{x*} chiral pour la polymérisation syndiospécifique du styrène. L'activité catalytique peut être classée de la façon suivante : Sc >> Gd ≥ Y ≥ Lu. Avec des conditions de synthèse optimisées, le complexe **17a**/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻/Tibal peut présenter une activité supérieure à 3000 kg(sPS)·mol⁻¹·h⁻¹ (syndiosélectivité > 99%). Les polymères sPS obtenus avec ces complexes ont des distributions de masse molaire faibles et valeurs de masse molaire modérées comparées à celles obtenus avec les autres complexes hémi-métallocènes à base de terre rares.

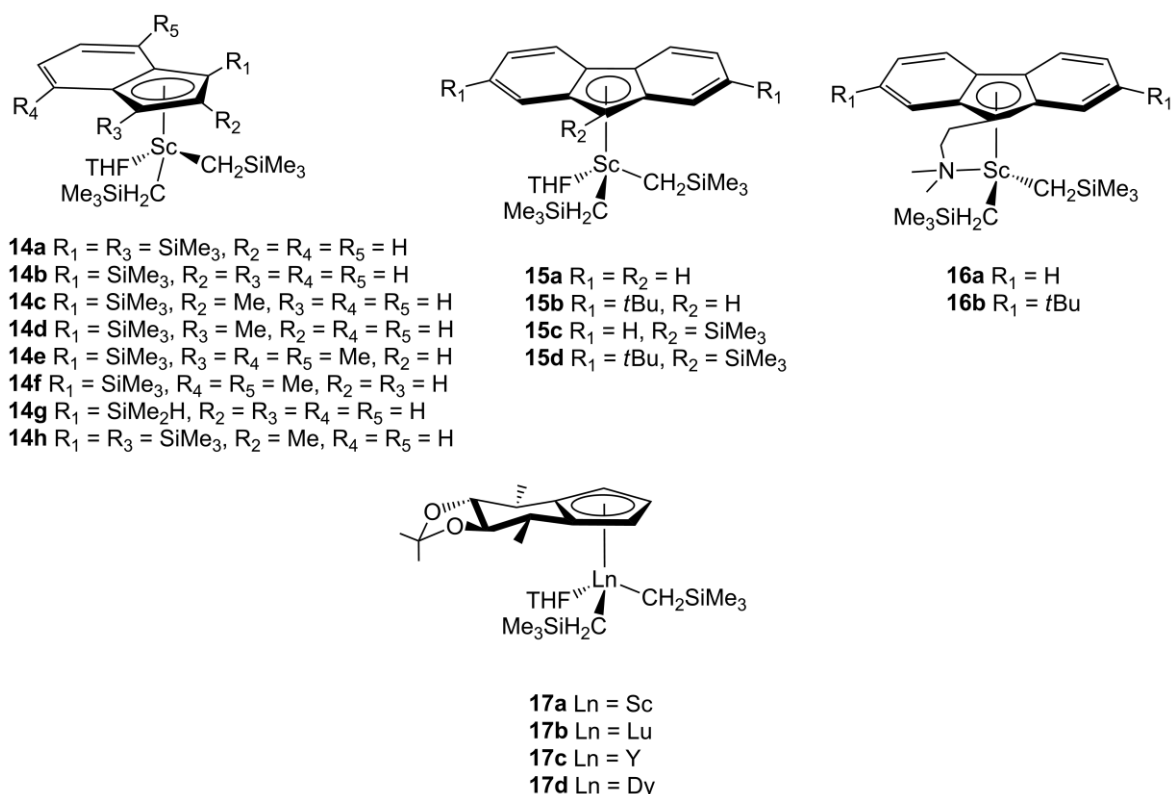


Figure 2-6 : Structures des différents pré-catalyseurs à base de métaux du groupe 3 ayant un ligand Ind, Flu ou Cp^{x*} utilisés pour la polymérisation syndiospécifique du styrène^{78,79,82}

2.3.3. Catalyseurs à géométrie contrainte (CGC)

Les recherches se sont dirigées vers la synthèse d'une nouvelle classe de complexes dans lesquels les ligands cycliques (Cp, Ind, Flu) portent des groupements pyrrolidinyle ou pyridyle (Figure 2-7).

Chen *et al.*⁸³ ont synthétisé des complexes bis(silylamide) (**18a–18c**) et bis(allyle) (**19a–19c**) avec un ligand Cp portant un groupement pyrrolidinyl. Lorsqu'ils sont activés par $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ en présence de Tibal, ces complexes se révèlent peu actifs pour la polymérisation de styrène (8 à 156 $\text{kg}(\text{sPS})\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Les meilleures activités de polymérisation sont obtenues pour les complexes à base de scandium (**18c**, **19c**). Récemment, les auteurs ont élargi la série de complexes (**19a**, **19b**, **20**, **21**) et observé une amélioration de l'activité de polymérisation^{84,85}. En effet, le complexe **19a**/ $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ /Tibal produit du sPS ($r_{rrr} > 99\%$) et présente une activité de polymérisation comparable aux complexes **6a–6c** et **1a**⁸⁴. En comparaison, le complexe **19b** a une activité plutôt faible (60 à 68 $\text{kg}(\text{sPS})\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). De plus, le complexe **20**/ $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ présente de bonnes performances catalytiques, avec une activité semblable à celles obtenues par les complexes **1a** et **3e**⁸⁵. En absence de Tibal, le complexe **21** présente une faible activité de polymérisation et produit du aPS. Lorsqu'il est activé avec un équivalent de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et avec un excès de Tibal, le complexe **21** a une activité de polymérisation approchant celle des complexes **6a–6c**.

Cui *et al.*^{86,87} ont orienté leurs recherches vers des complexes avec un ligand cyclique portant un groupement pyridyle. Les complexes bis(allyle) à base de scandium (**23b**) ou de lutécium (**23c**) avec un ligand Cp portant un groupement pyridyle présentent des activités de polymérisation élevées pour la production de sPS (3120 à 6240 $\text{kg}(\text{sPS})\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Le complexe homologue à base d'yttrium (**23a**) est peu actif (13 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et ne produit pas de sPS pur ($r_{rrr} > 88\%$). Les auteurs ont également testé des complexes bis(allyle) avec un groupement aminophényle sur le ligand Cp (**24a**, **24b**). Ces derniers sont apparus inertes pour la polymérisation. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution du caractère électrodéficient du métal, rendant ainsi la coordination des monomères de styrène plus difficile dans de tels complexes. De plus, les angles de morsures ont des valeurs plus élevées que dans les complexes (**23a–23c**). Cela indique un environnement encombré autour du centre métallique qui peut bloquer la coordination et l'insertion des monomères. Par la suite, les auteurs se sont interrogés sur l'influence que peut avoir le mode de coordination du ligand sur l'activité et la sélectivité. Ils ont choisi de synthétiser des complexes bis(alkyle) (**25a–25c**) et bis(aminobenzyle) (**26**) avec un ligand η^3 -Flu portant un groupement pyridyle. Ces complexes présentent des activités de polymérisation faibles (0,4 à 1,6 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et ne donnent pas de sPS pur ($r_{rrr} = 76$ à 85 %). Ces résultats révèlent que l'activité ainsi que la syndiosélectivité sont supérieures quand le ligand ancillaire a une hapticité η^5 plutôt que η^3 (ou η^1 comme observé pour **10a–10c**, **11**⁷⁵).

Une amélioration à partir de ces complexes a été apportée par l'ajout d'un groupement méthylène-pyridyle pour former des complexes $(\text{Flu}-\text{CH}_2-\text{Py})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})_n$ (**27a**, **27b**, **27f**)⁸⁸. Ces complexes figurent parmi les plus actifs pour la polymérisation syndiospécifique du styrène avec des activités comparables à celles des complexes **1a** et **15c**. Les auteurs suggèrent, comme précédemment^{75,87}, que la différence dans le mode de coordination du ligand Flu est à l'origine de la variation d'activité de polymérisation (η^5 -Flu : **27a**, **27b**, **27f** et η^3 -Flu :

25a–25c). La coordination en η^3 empêche la délocalisation de la densité électronique. Il en résulte une augmentation du caractère électrodonneur du ligand contribuant ainsi à la diminution du caractère électrodéficient du métal. Les complexes homologues avec des ligands Cp (**28**) et Ind (**29**) ont également été testés en polymérisation. Ils sont toutefois peu actifs (respectivement 15 et 17 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et ne donnent pas du sPS pur ($r_{rrrr} = 60$ et 84 %).

La série des complexes (Flu–CH₂–Py) a été étendue aux autres terres rares (**27a–27k**)⁸⁹. Tous les complexes, à l'exception de ceux à base de néodyme (**27j**) et de praséodyme (**27k**), présentent de bonnes performances catalytiques pour la polymérisation de sPS. L'activité catalytique décroît lorsque le rayon du centre métallique augmente. Les auteurs ont également examiné un nouveau complexe (Flu^{dibenzo}–CH₂–Py)Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF)_{*n*} (**31**) qui possède une activité légèrement supérieure (18 700 $\text{kg}(\text{sPS})\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) à celle du complexe **27a** (15 600 $\text{kg}(\text{sPS})\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Par la suite, une série de complexe de type (Ind–C(CH₃)₂–CH₂–Py)L_{*n*} bis(silylamide) (**30a–30g**) a été synthétisée dans le groupe de Luo⁹⁰. L'activité de polymérisation peut se classer comme suit : Y > Nd ~ Sc > Er > La ~ Sm > Lu. Le complexe à base d'yttrium (**30b**) expose la meilleure activité et sélectivité, alors qu'il s'agissait généralement du scandium dans les autres complexes. La syndiosélectivité est décroissante selon la série : Y > Nd > Sm ~ Er ≫ Sc > La ~ Lu. La faible sélectivité ($r_{rrrr} = \text{traces à } 93 \%$) de tels complexes peut provenir du faible encombrement du ligand Ind.

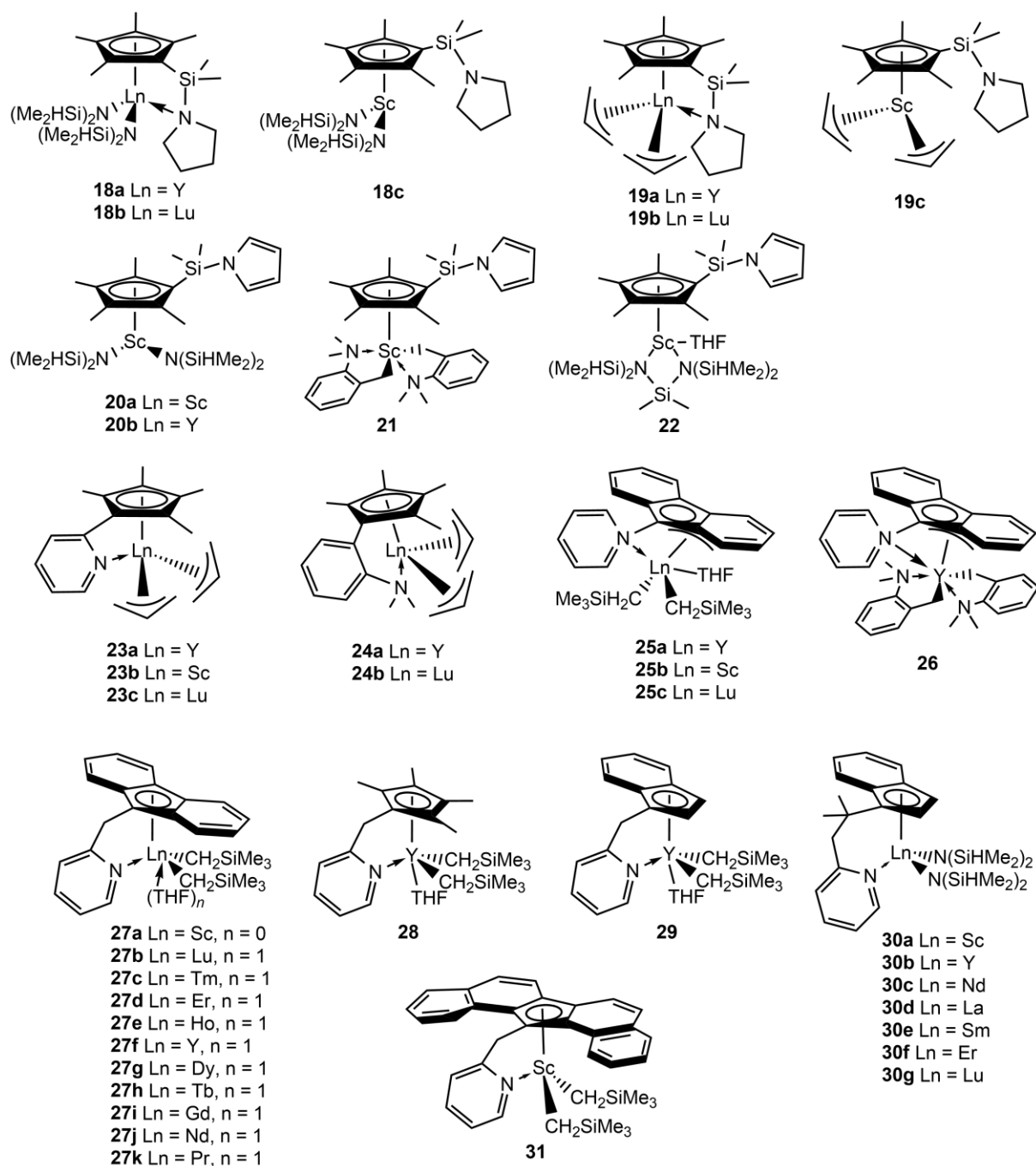


Figure 2-7 : Structures des différents pré-catalyseurs à base de métaux du groupe 3 ayant un ligand cyclique portant un groupement pyrrolidinyle ou pyridyle utilisés pour la polymérisation syndiospécifique du styrène^{83,86-91}

2.3.4. Ansa-lanthanidocènes

Indépendamment de la découverte du complexe $(\text{CpMe}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ **1a** dans le groupe de Hou, Carpentier *et al.* synthétisent la même année une série de complexes *ansa*-lanthanidocènes (**32a–32d**)⁹² (Figure 2-8). Ces complexes présentent de bonnes performances catalytiques pour la production de sPS. Contrairement aux complexes héli-métallo-cènes, les complexes **32a–32d** n'ont pas besoin de co-activateur et l'espèce active est neutre. La meilleure activité obtenue est de $1710 \text{ kg(sPS)} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour le complexe **32c** avec une température de polymérisation de 60°C ($\text{Nd} \gg \text{Sm} > \text{La} > \text{Y}$). L'activité catalytique des complexes *ansa*-lanthanidocènes demeure plus faible que celle obtenue pour **1a**, même avec une température de polymérisation plus élevée (60°C contre 25°C).

La substitution du ligand Cp et de l'atome pontant ont été étudiées dans le groupe de Carpentier⁹³. Dans les complexes **33a** et **33b**, l'ajout d'un groupement encombrant *t*Bu sur le ligand Cp entraîne une chute de l'activité de polymérisation ($\sim 1 \text{ kg(sPS)} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). Des études réalisées sur les complexes *ansa*-métallocènes ont montré que la nature de l'atome pontant avait une influence importante sur l'activité de polymérisation⁹⁴. En effet, les complexes **34a** et **34b** où le pont est un groupement diméthylsilylène ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$) possèdent des angles de morsure plus grands que ceux des complexes avec le pont isopropylidène ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$) (**32a–32d**). Il en résulte une diminution de l'activité de polymérisation. En accord avec les résultats précédents^{18,94}, la variation de l'angle de morsure module l'encombrement autour du centre métallique et la répartition électronique, modifiant ainsi les performances catalytiques.

La combinaison du complexe **35** avec du di(*n*-butyl)magnésium se révèle être un système catalytique binaire efficace pour la production de sPS par transfert de chaîne⁹⁵. Il n'y a quasiment pas de perte de stéréocontrôle lors de la transmétallation et l'analyse par spectroscopie RMN ^{13}C indique un haut taux de syndiotacticité. De plus, en ajustant la quantité de di(*n*-butyl)magnésium, jusqu'à 130 chaînes de sPS peuvent être générées par centre métallique.

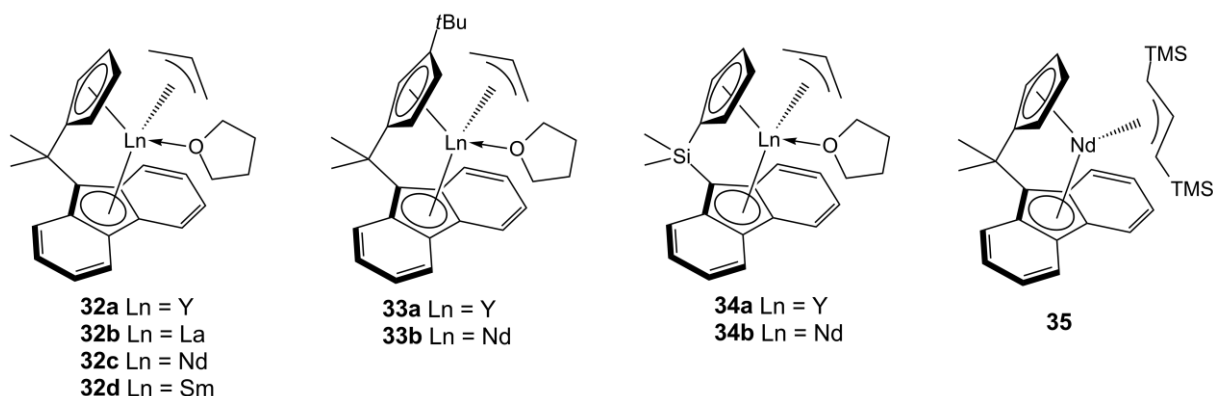


Figure 2-8 : Structures des différents pré-catalyseurs *ansa*-lanthanidocènes utilisés pour la production de sPS^{92,93,95}

2.3.5. Complexes non-métallocènes

Quelques exemples de complexes non-métallocènes à base de terres rares sont présents dans la littérature (Figure 2-9). Le premier complexe catalytique ne portant pas un ligand Cp a été synthétisé dans le groupe de Cui⁹⁶. En combinaison avec un équivalent de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, les complexes **36a–36d** ayant des ligands aniline quinolyne produisent du sPS avec une sélectivité et une activité modérées. Ces dernières sont améliorées en présence de Tibal, Parmi la série, le complexe **36a** présente les meilleures performances ($1560 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ et $r = 94 \%$). Dans le cas du complexe **36d**, même en présence de Tibal, le polymère obtenu n'est pas du sPS pur ($r = 61 \%$). Ce résultat provient de la présence de groupements *iPr* beaucoup plus volumineux qui empêchent l'enchaînement syndiotactique⁹⁶.

En 2016, un complexe ène-diamido méthoxyde de samarium **37** a été étudié pour la polymérisation syndiosélective du styrène⁹⁷. En présence de phénylsilane, du sPS possédant des groupes terminaux silyle peut être obtenu. La valeur des masses molaires peut être ajustée en modifiant la quantité de phénylsilane. Toutefois, aucune polymérisation n'est observée en l'absence de ce dernier. Les auteurs évoquent la formation d'une espèce active sous forme d'hydrure mono-métallique obtenu par métathèse de liaison σ de la liaison Sm–O. Trifonov *et al.* ont également mentionné des complexes hydrido de lanthanide (**38a**, **38b**) pour la production de sPS⁹⁸. Toutefois, ces complexes sont peu actifs et le degré de syndiotacticité n'est pas indiqué.

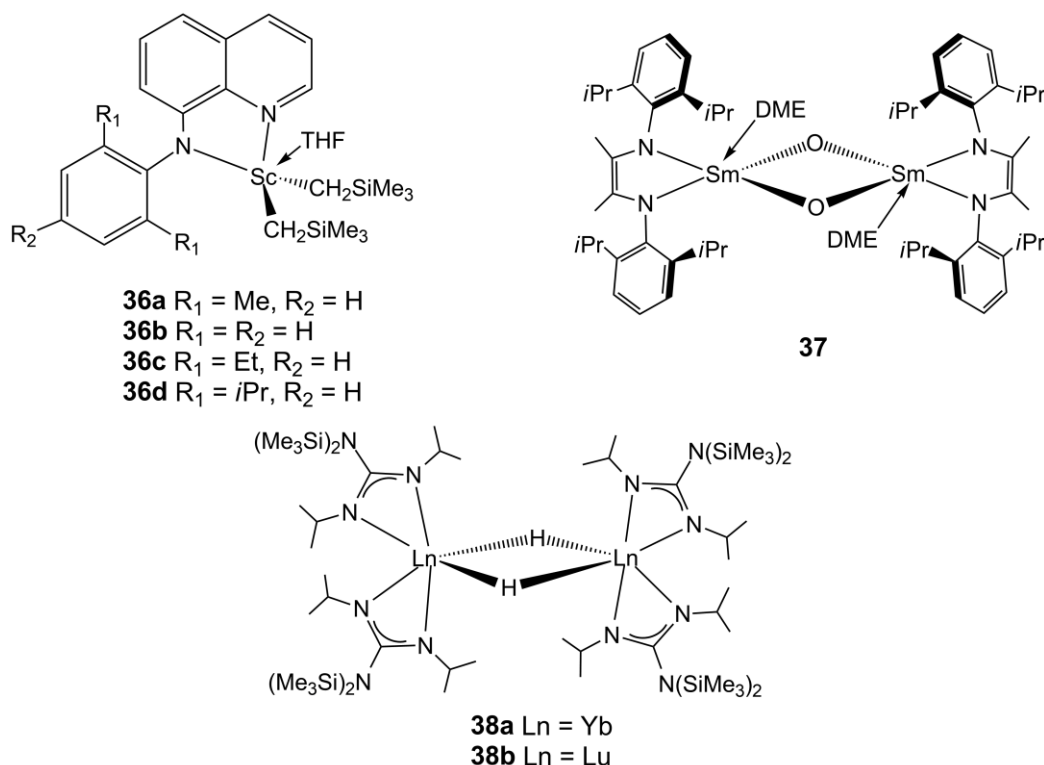


Figure 2-9 : Structures des différents pré-catalyseurs non-métallocènes utilisés pour la production de sPS⁹⁶⁻⁹⁸

Tableau 2-3 : Résumé des différents complexes catalytiques à base de métaux du groupe 3 répertoriés pour la production de sPS

Complexe catalytique	[Sty]/[Ln]	$T_{\text{polymérisation}}$ (°C)	Activité ^a	M_n^b (10 ³)	M_w/M_n	Syndiosélectivité (<i>rrrr</i>) (%)	Réf.
1a/A	100–200	25	624–1248	23,7–46,5	1,24–1,33	> 99	68
1a/A	500–2500	25	3125–13618	88,5–378,6	1,26–1,55	> 99	65
1b–1d/A	100	25	6–15	0,49–1,07	1,35–1,39	> 99	65
1a, 2c, 2d/A	500	25	24–3125	89–98	1,25–1,57	> 99	66
3b–3e/A	500	25	84–3125	46–252	1,53–2,46	70–99	66
3e/anisole/A	500–4000	70	44–842	2,8–87,6	1,6–2,8	> 99	67
5/A	100–500	25	624–3120	20,0–98,2	1,24–1,36	> 99	68
6a–6c/A/Tibal	250–1000	25	62–3120	84–348	1,71–2,98	> 99	69
7/A			5				70
8b/A/Tibal	100–500	20–50	0,7–200	6,0–86,6	2,68–3,83	> 99,9	72
9a–9c/A	100–500	25	0–3125	8,8–300	1,55–2,07		74
10a–10c/A	500	25	0–3100	17–147	1,99–2,09		75
12a, 12b/A/Tibal	100	26	1409–2061	74,4–227,2	1,74–2,01	95–99 ^c	76
13a–13c/A/Tibal	500–3000	25	337–1872	190–1630	1,5–3,5	> 99	77
13e/A/Tibal	500–1000	25	0.52	10–38	1,5–2,6	> 99	77
14a–14h/A	1000–2000	26	811–12066	225–581	1,27–1,51	0–99 ^c	78
15a–15d/A/Tibal	500–6000	t.a.	208–34370	80–780	1,31–4,60	> 99	79
16a–16b/A/Tibal	2500	t.a.	7–13	771–1222	1,39–2,03 ^d	> 99	79
17a/A/Tibal	500–3000	-10–25	5,7–3126	4,8–6,4	1,49–5,74	> 99	82
17a–17d/B/Tibal	500	25	0,3–69	3,7–5,9	1,4–1,5	> 99	82
18a–18c/A/Tibal							
19a–19c/A/Tibal	500	25	traces–156	82–145	1,86–2,27	> 99	83
20a/A/Tibal	500–1500	25	625–1875	0,62–0,98	1,76–2,11	100 ^c	84
20b/A/Tibal	500	25	60–68	0,83–1,12	1,96–2,28	100 ^c	
21/A	500–1500	25	3125–9374	0,73–1,29	1,66–1,82	100 ^c	85
22/A/Tibal	500–100	25	1250–1281	0,66–1,06	1,87–1,92	100 ^c	
23a/A	500–1000	20	13	46	2,5	88	87
23b–23c/A	500–1000	20	3120–6240	97–263	1,40–1,94	> 99	86,87
25a–25c/A/Tibal							
26/A/Tibal	500	20	0,4–4	10–15	1,84–2,23	76–85	87
27a–27b/A/Tibal							
27f/A/Tibal	500–5000	20	3120–15600	54–495	1,73–2,58	> 99	88
27a–27i/A/Tibal							
27j–27k/A/Tibal	500–10000	15	347–1560	59–823	1,11–1,81	> 99	89
28/A/Tibal							
29/A/Tibal	1000	20	15	30	1,44	60	88
30a–30g/A/Tibal	500–1500	t.a.	0,98–53	9,3–31,6	1,59–1,93	traces–93 ^c	90
32a–32d	500–4000	60–120	11–1560	15–135	1,2–2,6	> 99	92,93
33a–33b	600–2000	60	< 1	4–28	2,7		93
					8,9 ^d		
34a–34b	500–800	60–100	< 1–195	9–37	1,9		93
					15,2 ^d		
35/(<i>n</i>Bu)₂Mg	500–25000	80–100	8,3–260	2,3–35,5	1,6–2,1	94	95
36a–36d/A	500	25	46–104	23–38	1,59–1,75	56–72	96
36a–36d/A/Tibal	500–3000	25	43–1560	15–265	1,56–2,29	61–94	96
37/PhSiMe₃	400	40–60	2,4–7,9	3,8–11,2	1,01–2,00	> 99 ^c	97
38a		100	0,14	90,0	2,6		98
38b	20	20	0,013	881	1,54		

A = [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻, B = [PhNMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻; ^a Donnée en kg·mol⁻¹·h⁻¹; ^b Donnée en g·mol⁻¹; ^c mol% de sPS dans le matériau brut; ^d Distribution bimodale des masses molaires; t.a. : température ambiante

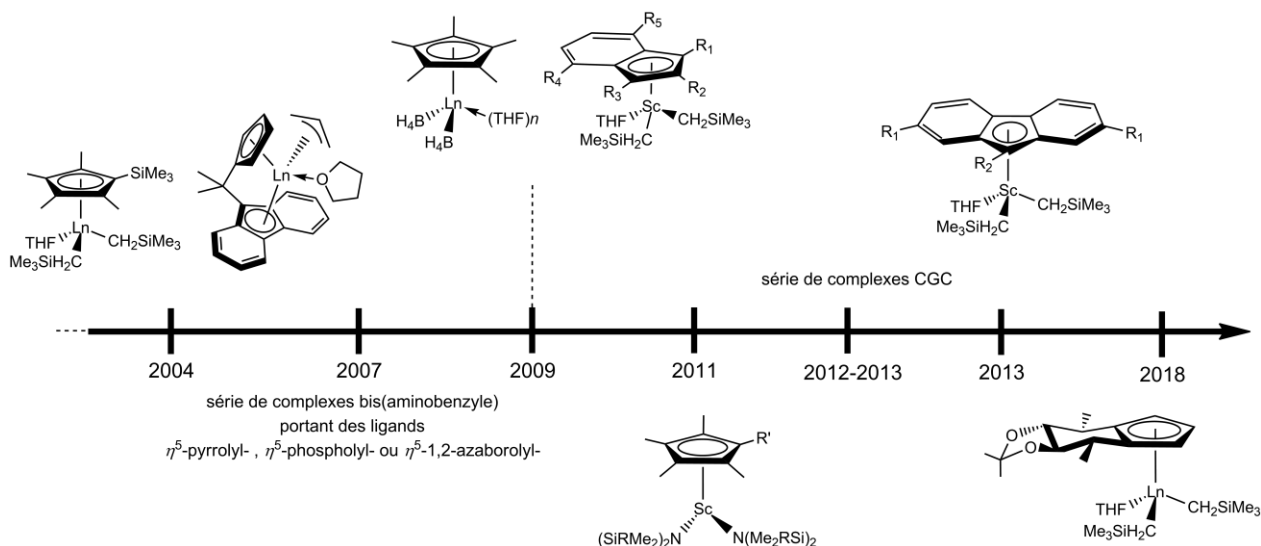


Figure 2-10 : Chronologie présentant les avancées des complexes catalytiques à base de métaux du groupe 3 pour la polymérisation syndiosélective du styrène

3. Copolymérisation avec l'éthylène

Le développement de nouveaux complexes catalytiques à base de métaux du groupe 3 et 4 a permis la synthèse de polymères stéréoréguliers dont la microstructure est contrôlée de façon très précise^{56,99-103}. Le sPS possède des propriétés très intéressantes et peut être utilisé dans de nombreux domaines d'applications. Néanmoins, son utilisation industrielle est limitée en raison de sa fragilité, son point de fusion élevé et sa faible vitesse de cristallisation. L'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques du sPS peut se faire par l'incorporation d'un co-monomère tel que l'éthylène durant la polymérisation¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.

Depuis quelques années, la copolymérisation du styrène avec l'éthylène a été abondamment étudiée. Toutefois, elle constitue un défi car les deux monomères affichent des réactivités très différentes. Les systèmes catalytiques à base de métaux du groupe 4 produisant du sPS présentent généralement une faible activité pour la copolymérisation styrène-éthylène. Ils forment du polystyrène atactique et/ou des mélanges d'homopolymères appelés interpolymères éthylène-styrène (« ESI » : *Ethylene-Styrene Interpolymers*)¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. La quantité de styrène incorporée est faible (< 50%) en raison de la meilleure réactivité des complexes vis-à-vis de l'éthylène¹⁰⁹.

Les premiers copolymères styrène-éthylène ont été synthétisés en 2004 dans le groupe de Hou⁶⁵. En effet, le complexe catalytique **1a**/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ produit des copolymères sPS-co-PE multi-blocs dont les teneurs en styrène peuvent aller jusqu'à 87 mol%. La microstructure de ces polymères a été déterminée par analyse RMN ¹³C. Ils sont constitués de blocs de sPS liés par des unités/blocs d'éthylène et aucune formation d'homopolymères PE ou PS n'est observée. De plus, ces complexes ont une importante activité de polymérisation allant de 790 à 2300 kg·mol⁻¹·h⁻¹ avec des conditions de synthèse douces ($T_{\text{polymérisation}} = 25^{\circ}\text{C}$, 2min).

Le second type de complexe catalytique (**32c**) produisant des copolymères sPS-co-PE a été développé dans le groupe de Carpentier la même année⁹². Ces complexes *ansa*-lanthanidocènes, où l'espèce active est neutre, n'ont pas besoin de co-activateur. Leur productivité demeure inférieure à celle obtenue avec le complexe **1a**, et ce, même avec des conditions de polymérisation

plus rudes ($T_{\text{polymérisation}} = 60^{\circ}\text{C}$). Toutefois, les copolymères ont des teneurs en styrène nettement supérieures pouvant aller jusqu'à 97 mol%⁹³. L'analyse par spectroscopie RMN ¹³C indique que ces copolymères ont une microstructure constituée de longues séquences de sPS séparées par une unité ou plusieurs unités (séquence courte) d'éthylène. La composition des copolymères peut être facilement contrôlée en modifiant la pression en éthylène ou la concentration en styrène. Ces complexes *ansa*-lanthanidocènes ont une bonne résistance thermique et sont appropriés pour une utilisation à l'échelle industrielle. En effet, ils sont ainsi capables de copolymériser le styrène avec l'éthylène pour une large gamme de température de polymérisation jusqu'à 120°C⁹³.

Le premier système catalytique à base de métaux du groupe 4 produisant des ESI avec des blocs de PS a été développé en 2011 par Park *et al.*¹¹⁰ (Figure 3-1). Le complexe **39** combiné avec du MMAO (MAO modifié) conduit à la formation de copolymères sPS-PE ayant une forte teneur en styrène (64 à 80 mol%). Le degré de syndiotacticité n'a toutefois pas été déterminé. Le mécanisme de polymérisation n'est pas connu mais les auteurs supposent que les ligands pontants pinacol- et oxo- jouent un rôle pour la sélectivité. Par la suite, un complexe Ti(acac)₃/MMAO/Tibal (**40**) a été testé pour la copolymérisation styrène-éthylène¹¹¹. L'activité de polymérisation de ce complexe est faible ($< 70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) et le degré de syndiotacticité non-déterminé. Bien que les résultats indiquent la formation de copolymères à blocs composés de longues séquences de sPS séparées par des séquences éthylène-éthylène, leur microstructure reste assez vague.

La série de complexes **15a–15d** synthétisée dans le groupe de Hou se révèle hautement active en copolymérisation styrène-éthylène en présence de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et de Tibal⁷⁹. Les productivités de tels complexes sont comparables à celle obtenue avec le complexe **1a**. Les analyses par spectroscopie RMN ¹³C et ¹H signalent une teneur en styrène entre 38 et 80 mol% ainsi qu'une syndiosélectivité de 90 % (évaluée au niveau de la diade).

Récemment, deux nouveaux complexes catalytiques ont été testés en copolymérisation styrène-éthylène. Le premier est le complexe héli-métallocène à base de scandium portant un ligand Cp^{x*} chiral (**17a**) développé par Li *et al.*⁸². En présence de $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ et de Tibal, ce complexe présente de bonnes performances catalytiques pour la copolymérisation (activité jusqu'à $2350 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Les copolymères sPS-*co*-PE obtenus sont à enchaînements aléatoires avec des teneurs en styrène allant de 15 à 58 mol%. Par comparaison avec les précédents complexes héli-métallocènes (**1a** et **15a–15d**), ces résultats suggèrent que le ligand encombrant Cp^{x*} inhibe l'insertion des monomères de styrène dans la chaîne du copolymère. De plus, pour des ratios $[\text{St}]/[\text{complexe } \mathbf{17a}]$ entre 500 et 1000 une distribution bimodale des masses molaires est observée. Ce résultat est similaire aux données relevées pour l'homopolymérisation d'éthylène avec ce complexe. Cependant, la distribution des masses molaires est unimodale pour des ratios $[\text{St}]/[\text{complexe } \mathbf{17a}]$ entre 1500 et 2000. Ces copolymères ont une température de fusion proche de 120°C. Une température plus élevée (256°C) correspondant aux séquences de sPS est mesurée dans les cas où les copolymères ont une forte teneur en styrène.

Le second est un complexe à géométrie contrainte (Flu-CH₂CH₂-NHC)Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**41**) et a été développé dans le groupe de Cui¹¹². Ce complexe s'est révélé inerte pour la polymérisation du styrène en raison du caractère électrodonneur du carbène N-hétérocyclique (NHC) qui diminue l'électrodéficiency du métal^{88,113}. De plus, l'encombrement stérique est important

autour du centre métallique ce qui rend plus difficile les insertions des monomères de styrène. Les monomères d'éthylène étant plus petits, leurs insertions ne sont pas inhibées. C'est la raison pour laquelle les copolymères produits avec le complexe **41** présentent des unités de styrène isolées dans des séquences éthylène-éthylène. La teneur en styrène varie entre 16,1 et 43,2 mol%. Ainsi, le ratio [styrène]/[éthylène] doit être élevé pour obtenir les copolymères avec la plus haute teneur en styrène. Ce complexe est également capable de copolymériser l'éthylène avec des dérivés du styrène (possédant une fonction polaire) et affiche la même réactivité^{112,114}. Dans le complexe **41**, l'augmentation de l'encombrement stérique autour du métal permet de copolymériser l'éthylène avec le styrène (ou dérivés) tout en contrôlant la quantité de ce dernier et sans séquence styrène-styrène.

Les différents complexes catalytiques actifs pour la copolymérisation styrène-éthylène ainsi que les propriétés des copolymères obtenus sont résumés dans la Figure 3-1 et le Tableau 3-1.

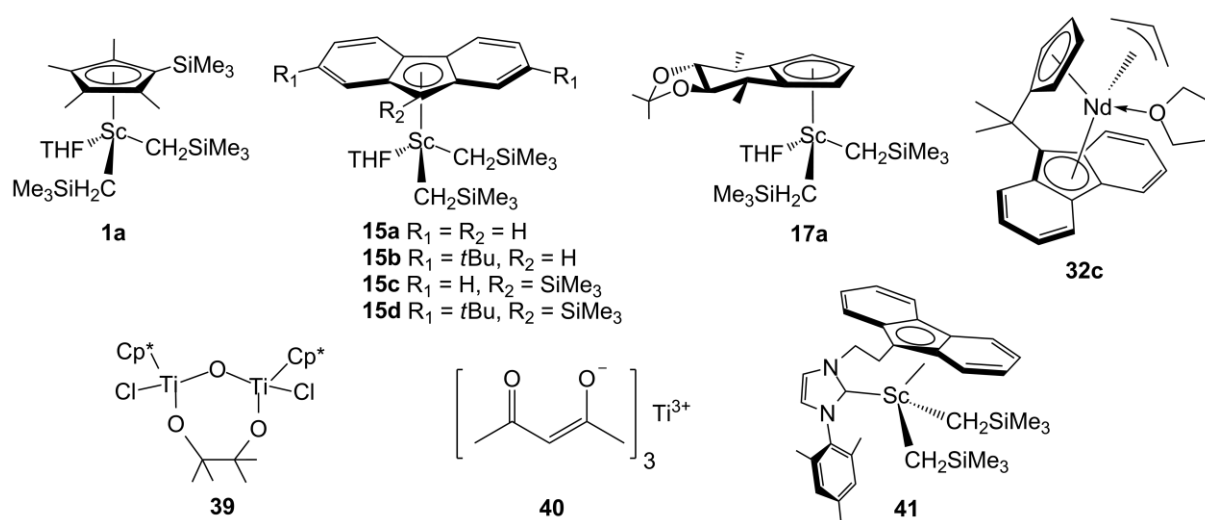


Figure 3-1 : Structures des différents pré-catalyseurs à base de métaux du groupe 3 et 4 utilisés pour la copolymérisation syndiosélective du styrène avec l'éthylène^{65,79,82,93,110-112}

Tableau 3-1 : Complexes catalytiques pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène et propriétés des polymères obtenus

Complexe catalytique	Micro-structure	$T_{\text{polymérisation}} (^{\circ}\text{C})$	Activité ^a	Qté de styrène (mol%)	M_n^b (10^3)	M_w/M_n	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Réf.
1a/A	sPS-co-PE blocs	25	600–2314	13–87	79,2–162,6	1,14–1,26	214–245 ou n.o.*	65
32c	sPS-co-PE aléatoire	60–120	11–2529	45–97	9–152	1,2–3,8	205–241 ou n.o.*	93
39/MMAO/Tibal	ESI blocs sPS	50–90	160–900	64–80	6,6–58,2 ^c	1,6–1,93	254–270	110
40/MMAO/Tibal	sPS-co-PE blocs**	20–50	0,8–70	29,2–75,5	13–2192	1,35–2,77	113,8–121,8 (séquences PE) 252,7–264,5 (séquences sPS)	111
15a–15d/A/Tibal	sPS-co-PE aléatoire	25	1429–9571	17–78	3–94	1,19–3,05	122–272	79
17a/A/Tibal	sPS-co-PE aléatoire	25	700–2350	15–58	1–12	1,40–40,99 ^d	115–273	82
41/A/Tibal	PE-co-PS aléatoire	30–70	27–508	16,1–43,2	8–189	1,74–5,02	-21,2–18,2 ^e	112

A = $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$; ^a Donnée en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; ^b Donnée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ^c Données pour M_w ; ^d Distribution bimodale des masses molaires; ^e Température de transition vitreuse

* Non-observée

** Microstructure non-déterminée précisément

4. Catalyseurs étudiés durant cette thèse

Cette introduction bibliographique a montré que de nombreuses innovations ont eu lieu dans le domaine de la polymérisation des oléfines par catalyse métallocène. Elles ont donné accès à de nouveaux polymères dont la microstructure est contrôlée de façon très précise. Divers complexes catalytiques à base de métaux des groupes 4 et 3 ont été publiés pour la polymérisation du sPS. Sa fragilité et son point de fusion proche de sa température de dégradation constituent un frein pour un procédé de synthèse à l'échelle industrielle. L'incorporation d'un autre monomère s'est révélée efficace dans l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques. Cependant, l'élaboration d'un complexe catalytique actif pour la copolymérisation styrène-éthylène constitue un réel défi puisque les deux monomères ont des réactivités différentes. Récemment, plusieurs complexes catalytiques ont affiché des bonnes performances catalytiques en copolymérisation styrène-éthylène. On peut noter le complexe *ansa*-lanthanidocène **32c**, les complexes cationiques hémi-métallocènes Cp (**1a**), Flu (**15c**) et Cp^{x*} (**17a**). Dans cette thèse, les chemins réactionnels pour l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène seront explorés pour ces différents complexes. Des variations à partir de leurs structures initiales vont également être étudiées afin d'identifier les différents paramètres (stériques et/ou électroniques) gouvernant la réaction de polymérisation.

L'état de l'art théorique et la méthodologie générale de la thèse seront présentés dans le chapitre suivant. Le troisième chapitre de cette thèse est dédié à l'étude d'une série de complexes *ansa*-lanthanidocènes développés dans le groupe de Carpentier, avec lequel nous avons travaillé en étroite collaboration durant ce projet. Les complexes catalytiques cationiques hémi-métallocènes feront l'objet du quatrième chapitre.

Chapitre 2 : Méthodologie théorique

1. Introduction

De nos jours les études expérimentales sont de plus en plus combinées à des simulations numériques lors de l'étude de processus chimiques. L'évolution des performances des ordinateurs, des méthodes théoriques et des algorithmes de calcul ont largement contribué à leur essor. Les principes et équations de base de la mécanique quantique permettent à la chimie théorique de déterminer le comportement des électrons, et donc, des molécules. Ce comportement apporte des informations sur la géométrie, la structure et la réactivité des molécules. Toutefois, l'équation fondamentale de la mécanique quantique est compliquée à résoudre, et nécessite l'utilisation de méthodes numériques approchées.

La discipline de la modélisation moléculaire se concentre sur l'étude de systèmes ayant un fort intérêt chimique, impliquant ainsi une forte collaboration avec les chimistes expérimentateurs. Les études de modélisation moléculaire se déroulent en trois étapes. La première étape consiste à choisir un modèle pour décrire les interactions intra et intermoléculaires présentes dans le système. Les deux modèles les plus courants sont la mécanique moléculaire et la mécanique quantique. Ils donnent l'énergie du système en fonction des positions atomiques. La seconde étape d'une étude de modélisation moléculaire est le calcul en lui-même, comme par exemple une minimisation d'énergie ou bien une dynamique moléculaire. Pour finir, l'analyse du calcul a pour but de vérifier les propriétés calculées mais aussi s'il a été correctement effectué.

Cette thèse s'inscrit dans la discipline de la modélisation moléculaire. Les travaux présentés sont comparés aux résultats expérimentaux issus de notre collaboration avec le groupe de Carpentier et de la littérature. Dans l'introduction bibliographique (chapitre 1), nous avons sélectionné les complexes catalytiques à base de terres rares intéressants pour la copolymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène. Il est donc maintenant important de choisir une méthodologie de calcul appropriée à de tels complexes.

Ce chapitre s'organise en trois parties. Les outils et études théoriques publiées dans la littérature seront énoncés dans un premier temps. Par la suite, nous présenterons la méthode de calcul développée dans notre laboratoire. La description de la méthodologie générale de la thèse, ainsi que sa validation clôtureront le chapitre.

2. Outils théoriques

Dans l'introduction bibliographique (chapitre 1) nous avons vu qu'il existait de nombreux complexes catalytiques à base de métaux du groupe 3 pour la polymérisation du sPS et la copolymérisation avec l'éthylène. Cependant, il n'y a que peu d'études théoriques présentes dans la littérature, que nous détaillerons dans cette partie. Elles permettent de prédire la nature des polymères obtenus en apportant des informations sur l'influence (stérique et électronique) des complexes catalytiques sur la réactivité (régiosélectivité, stéréosélectivité).

Depuis quelques années, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude de systèmes moléculaires¹¹⁵. Elle propose un compromis satisfaisant entre précision des résultats et coût calculatoire. Les systèmes étudiés dans cette thèse contiennent moins de 200 atomes,

avec des atomes lourds (néodyme, scandium, silicium), justifiant l'utilisation de la DFT¹¹⁶. Avant toute chose, il est nécessaire de rappeler les principes fondamentaux de la DFT.

2.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La mécanique quantique permet de décrire mathématiquement le comportement des électrons. Toutefois, cela implique la résolution de l'équation de Schrödinger qui constitue un réel défi. Cette équation permet d'accéder à l'énergie et aux propriétés électroniques des complexes étudiés, à partir des termes cinétiques et des interactions entre les noyaux et les électrons. Cependant, même dans l'approximation de Born-Oppenheimerⁱ, sa résolution demeure compliquée puisque chaque particule est en interaction avec les autres.

Une première approche pour résoudre ce problème est de décrire chaque électron à l'aide d'une fonction d'onde électronique appartenant à l'état fondamental du système (état le plus stable). Cette dernière décrit la probabilité de présence d'un électron dans une position donnée et fournit l'énergie associée à cet état. Cette méthode de calcul reste encore ardue, en particulier pour des systèmes ayant un nombre d'électrons important.

En 1964 et 1965, Hohenberg, Kohn et Sham^{118,119} ont édifié les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui constitue une alternative pour résoudre ce problème. Elle repose sur le principe que l'énergie d'un système électronique peut-être non plus déterminée par sa fonction d'onde mais par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$. Elle décrit le nombre d'électrons présents par unité de volume autour de la position \vec{r} . Ainsi, son intégration sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons du système. La réduction du nombre de variables dans cette approche constitue un avantage. En effet, il n'y a plus que 3 variables d'espace pour la densité électronique comparé aux $3N$ pour la fonction d'onde (où N est le nombre d'atomes du système).

2.1.1. Théorèmes fondateurs de la DFT

2.1.1.1. Hohenberg et Kohn

PREMIER THÉORÈME : *Pour un état fondamental non-dégénéré, la densité électronique ρ_0 de la particule détermine de manière unique le potentiel externe V_{ext} régissant le mouvement des électrons. L'énergie exacte de l'état fondamental peut donc s'écrire sous la forme d'une fonctionnelleⁱⁱ de la densité :*

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (1)$$

Le premier terme T correspond à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons, E_{ee} est la répulsion entre électrons et E_{eN} l'interaction entre électrons et noyaux. Les deux premiers termes correspondent à une fonctionnelle F dite universelle.

ⁱ L'approximation de Born-Oppenheimer¹¹⁷ consiste à découpler le mouvement des noyaux (beaucoup plus massifs et lents) de celui des électrons. Pour les électrons, les noyaux semblent immobiles.

ⁱⁱ Une fonctionnelle est une fonction dépendante d'une fonction.

$$E_0 = F[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (2)$$

L'expression de F n'est connue que dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction. Sa détermination est toutefois permise par le second théorème.

SECOND THÉORÈME : *Il existe une fonctionnelle universelle F, valide pour tout potentiel externe, exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique. Pour chaque potentiel externe donné, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental E_0 .*

Le second théorème étend le principe variationnel à la densité électronique :

$$E_0 \leq E[\rho] = F[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (3)$$

L'énergie du système est minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Toutefois, cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental pour une symétrie donnée.

L'application pratique de la DFT en chimie quantique a été développée par Kohn et Sham¹¹⁹.

2.1.1.2. Méthode de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont envisagé une autre approche pour calculer l'énergie E_0 à partir de la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental. Dans cette approche, le terme d'énergie cinétique T doit être déterminé le plus précisément possible. Pour ce faire, ils se sont basés sur un système fictif d'électrons sans interaction de même densité électronique que celle du système réel, où les électrons interagissent. Dans cette formulation, la densité électronique est exprimée comme une combinaison linéaire de fonctions de base, appelées orbitales Kohn-Sham ϕ_i :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

Ainsi, l'énergie cinétique T_s de ce système s'écrit :

$$T_s = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \phi_i \rangle \quad (5)$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ peut s'exprimer à partir de cinq contributions :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta T_{ee}[\rho(\vec{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (6)$$

Le premier terme T_s correspond à l'énergie cinétique des électrons sans interaction, V_{Ne} est le potentiel d'attraction électron-noyau, V_{ee} est le potentiel de répulsion entre électrons. ΔT_{ee} est

un terme de correction par rapport à l'énergie cinétique réelle, et ΔV_{ee} est une correction qui rassemble les effets non classiques pour le potentiel de répulsion entre électrons. Ces deux derniers termes sont regroupés dans un seul terme E_{xc} appelé énergie d'échange-corrélation. Finalement, le terme inconnu dans l'expression de $E[\rho]$ a été réduit à une fonctionnelle universelle $F[\rho]$, et progressivement à une énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. L'équation 2 peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}d\vec{r} \quad (7)$$

L'opérateur Hamiltonien est un opérateur mathématique permettant d'extraire l'énergie du système. Dans le cas où les électrons d'un système sont considérés sans interaction, cet opérateur peut être formulé comme une somme d'Hamiltoniens monoélectroniques. Ces derniers sont nommés opérateurs de Kohn-Sham \hat{h}_i^{KS} . Les orbitales de Kohn-Sham sont solution de l'équation suivante :

$$\hat{h}_i^{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (8)$$

La résolution de manière itérative de cette équation permet d'optimiser la densité électronique et d'obtenir les propriétés et l'énergie du système étudié. La procédure consiste à construire \hat{h}_i^{KS} à partir d'un jeu d'orbitales d'essai ϕ_i . La résolution des équations de Schrödinger monoélectroniques permet d'établir un nouvel ensemble d'orbitales, ainsi que la création d'un nouvel opérateur \hat{h}_i^{KS} , plus précis. Cette procédure, nommée méthode du champ auto-cohérent (SCF pour « *Self-Consistent Field* »), est répétée jusqu'à ce que le critère de convergence choisi soit atteint.

2.1.2. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

L'approche orbitalaire développée par Kohn et Sham est fondée sur une théorie exacte. Toutefois, l'énergie d'échange-corrélation n'est pas connue, des approximations sont nécessaires. Pour cette raison, la DFT possède une erreur systématique qui peut aller jusqu'à 5 kcal.mol⁻¹ pour un calcul de barrière d'activation^{120,121}.

La qualité de résultat d'un calcul utilisant la DFT repose sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation. Le choix du degré d'approximation a lieu lors de la sélection d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation. Historiquement, les premiers résultats concluants ont été apportés grâce à l'approximation locale de la densité (LDA « *Local Density Approximation* »). Elle considère que la densité électronique varie lentement dans des volumes infinitésimaux de l'espace, ce qui permet d'appliquer localement le modèle du gaz d'électrons uniforme pour approximer $E_{xc}[\rho]$. Par définition, les fonctionnelles LDA ne sont pas optimales pour l'étude de systèmes inhomogènes, comme les systèmes moléculaires, où la densité varie rapidement dans l'espace.

Une amélioration pour décrire ces systèmes a été apportée par l'approximation du gradient généralisé (GGA « *Generalized Gradient Approximation* »). Le gradient de la densité a été introduit dans l'idée d'améliorer les performances de la LDA, en tenant compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Ces fonctionnelles peuvent être développées à partir des principes de la mécanique quantique, ou bien des données empiriques grâce à une interpolation numérique de résultats expérimentaux pour un grand nombre de molécules.

Un niveau de précision supplémentaire peut être obtenu en combinant les méthodes GGA avec un certain pourcentage de l'échange exact Hartree-Fock. L'utilisation de ces fonctionnelles hybrides pour l'étude de systèmes moléculaires est devenue en vogue ces dernières années dans la mesure où elles améliorent grandement les résultats. La première fonctionnelle hybride, B3PW91, a été développée en 1993 par Becke^{122,123}.

Une étude portant sur l'optimisation des géométries de l'état fondamental de tous les complexes $[Ln(NH_2)_3]$ ($Ln = La-Lu$) a été réalisée pour différents niveaux de théorie¹²⁴. La DFT semble être une méthode de choix puisqu'elle donne les mêmes résultats que les autres méthodes testées avec un coût calculatoire moindre. Deux fonctionnelles d'échange et de corrélation (B3LYP et B3PW91) ont été évaluées, elles présentent des résultats similaires pour la longueur de la liaison Ln-N et l'angle de liaison N-Ln-N. Cependant, la fonctionnelle hybride B3PW91 donne une excellente estimation de la contraction des lanthanides. En effet, la contraction lanthanidique calculée (0,180 Å) reproduit à la perfection la valeur expérimentale (0,179 Å). Sous tous les rapports, la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3PW91 donne les meilleurs résultats et sera utilisée dans les calculs de cette thèse.

Dans cette publication, la méthode DFT(B3PW91) est couplée à l'utilisation de pseudopotentiels relativistes dont l'intérêt et le fonctionnement sont présentés dans la section suivante.

2.1.3. Bases atomiques et pseudopotentiels

2.1.3.1. Base atomiques

Les orbitales moléculaires sont exprimées sous la forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques. En chimie théorique, ces dernières sont définies le plus précisément possible à partir d'un jeu de fonctions mathématiques. Elles sont appelées fonctions de base. Plus le nombre de fonctions de base est élevé, plus le temps de calcul est augmenté. En effet, l'effort calculatoire est proportionnel à N^4 , N étant le nombre de fonctions de base. Il est donc primordial de réduire autant que faire se peut la base sans compromettre la précision. Les deux types de fonctions de base les plus utilisées sont les orbitales de type Slater et les orbitales gaussiennes. Les orbitales de Slater sont proches des orbitales atomiques de l'hydrogène mais très coûteuses d'un point de vue numérique. Une alternative pour simplifier les calculs est l'utilisation de fonctions gaussiennes. Elles sont cependant moins précises. La région de valence est mal représentée puisque le comportement asymptotique n'est pas correct. En effet, au voisinage du noyau leur dérivée est nulle et elles ont une décroissance plus rapide que les orbitales réelles ou de Slater. Un moyen d'amélioration est d'utiliser une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes (appelée « gaussiennes contractées ») pour décrire une fonction de Slater.

Les bases que nous utiliserons dans cette thèse pour décrire les atomes légers (H, C, O, ...) sont appelées bases à valences séparées « *split-valence* »¹²⁵, puisqu'elles différencient les électrons de cœur de ceux de valence. En effet, les électrons de cœur semblent moins sensibles à l'environnement de l'atome que ceux de valence. La base choisie est la base de Pople 6-31+G(d,p) (également notée 6-31+G**) ¹²⁵, que nous allons détailler. Le G signifie que des fonctions gaussiennes sont utilisées, le tiret entre le 6 et 31 différencie les fonctions utilisées pour décrire le cœur et la valence. Le 6 indique que chaque orbitale de cœur est décrite par 6 « gaussiennes contractées ». Le 3 et le 1 signifient que les orbitales de valence sont composées de deux fonctions : une de 3 « gaussiennes contractées » et une autre gaussienne. La base est complétée par l'ajout de fonction de polarisation (**) et d'une orbitale diffuse (+) tenant compte de la déformation des orbitales lors de la formation de liaisons. Elles permettent une description plus réaliste des effets environnants les atomes.

Ces bases d'orbitales sont très grandes dans le cas de complexes avec un nombre d'électrons important. Cela a pour conséquence d'augmenter le temps de calcul, une alternative est d'utiliser des pseudopotentiels.

2.1.3.2. Pseudopotentiels

La réactivité chimique d'un atome est principalement due aux électrons de valence. En effet, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et vont avoir un effet négligeable lors d'une réaction chimique. Afin de diminuer le coût de calcul, les électrons de cœur peuvent être simulés par un potentiel effectif. Cette approximation n'affecte pas les propriétés des électrons de valence, et donc la réactivité chimique. Ces méthodes ont l'avantage de :

- diminuer le nombre d'électrons traités explicitement, ce qui allège les calculs.
- améliorer la précision des résultats en incluant des effets relativistes dans le potentiel effectif.

Le choix d'une partition des électrons du système est primordial pour définir ceux qui sont considérés comme appartenant au cœur et ceux à la valence.

Approximation du cœur gelé

En général, la factorisation d'une fonction d'onde exacte en une partie de cœur et en une de valence n'est pas faisable sauf dans le cas où la fonction d'onde est approximée à un déterminant de Slater :

$$\psi(1,2, \dots, n) = \phi_{\text{cœur}}(1,2, \dots, n_c)\phi_{\text{val}}(n_c + 1, \dots, n) \quad (9)$$

Où ψ est la fonction d'onde exacte, $\phi_{\text{cœur}}$ la partie de la fonction d'onde correspondant à la partie de cœur, ϕ_{val} correspond à la partie de valence, n_c le dernier des électrons de cœur et n le dernier des électrons de valence.

L'Hamiltonien peut être séparé en trois termes :

$$\hat{H} = \hat{H}_{cœur} + \hat{H}_{val} + \hat{H}_{cœur-val} \quad (10)$$

$\hat{H}_{cœur}$ est la partie de l'Hamiltonien qui ne concerne que les électrons de cœur, \hat{H}_{val} uniquement ceux de valence, et $\hat{H}_{cœur-val}$ simule l'interaction entre les électrons de cœur et ceux de valence.

Où :

$$\hat{H}_{cœur} = \sum_{i=1}^{n_c} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=n_c+1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=n_c+1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{cœur-val} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Lors du calcul de la fonction d'onde du système dans l'approximation du cœur gelé, tous les électrons sont conservés dans le calcul, mais les orbitales des électrons de cœur sont maintenues constantes (ou gelées)¹²⁶. Cette approximation est à la base du formalisme des pseudopotentiels. Toutefois, cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- la nécessité d'utiliser une base suffisamment riche pour décrire toutes les orbitales.
- le calcul de toutes les intégrales bi-électroniques impliquées dans les interactions valence-valence et cœur-cœur.
- la conservation de l'orthogonalité entre les orbitales de cœur et celles de valence.
- l'emploi d'un Hamiltonien relativiste pour la prise en compte des effets relativistes.

La théorie de Phillips et Kleinman propose une amélioration qui consiste à négliger le terme $\hat{H}_{cœur}$ et à remplacer le terme $\hat{H}_{cœur-val}$ par un potentiel effectif¹²⁷.

Théorie de Phillips et Kleinman

Dans cette théorie, l'expression de l'Hamiltonien devient la suivante :

$$\hat{H}_{PK} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{cœur-val} \quad (11)$$

Où $V_{cœur-val}$ représente le potentiel effectif de répulsion cœur-valence.

L'application de cet Hamiltonien sur une fonction d'onde de valence et une de cœur, permet d'obtenir les équations aux valeurs propres :

$$\hat{H}_{PK}|\phi_{val}\rangle = E_{val}|\phi_{val}\rangle \quad (12)$$

$$\hat{H}_{PK}|\phi_{cœur}\rangle = E_{cœur}|\phi_{cœur}\rangle$$

Les fonctions d'onde de cœur et de valence doivent satisfaire la contrainte d'orthogonalité ($\langle\phi_{val}|\phi_{cœur}\rangle = 0$). Cette dernière est respectée pour l'équation suivante :

$$|\phi_{val}\rangle = |\chi_{val}\rangle - \sum_{i=1}^{n_c} \langle\phi_{cœur}|\chi_{val}\rangle |\phi_{cœur}\rangle \quad (13)$$

$|\phi_{val}\rangle$ sont sans nœud et sont solution de l'équation (12), l'équation (13) peut se réécrire après développement comme :

$$\left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + V_{cœur-val} + V_{PK} \right\} |\chi_{val}\rangle = E_{val} |\chi_{val}\rangle \quad (14)$$

De plus, les solutions de cette équation aux valeurs propres ont la forme suivante :

$$|\chi_{val}\rangle = a_{val}|\phi_{val}\rangle + \sum_{i=1}^{n_c} a_{cœur}|\phi_{cœur}\rangle \quad (15)$$

Où $a_{cœur}$ et a_{val} sont les coefficients associés aux orbitales de cœur et de valence. Les pseudo-orbitales prennent en compte l'information liée au cœur, puisqu'elles sont décrites comme une combinaison linéaire d'orbitales de valence et de cœur.

La condition d'orthogonalité cœur-valence conduit au remplacement des orbitales de valence ϕ_{val} par des pseudo-orbitales χ_{val} . Elles ont les mêmes énergies E_{val} que les vraies orbitales de valence. Dans l'Hamiltonien (Eq. 14), le terme additionnel V_{PK} est un potentiel répulsif qui assure l'orthogonalité cœur-valence de manière implicite. Les deux termes $V_{cœur-val}$ et V_{PK} peuvent être remplacés par un potentiel local total appelé pseudopotentiel¹²⁸.

Pseudopotentiel

Un pseudopotentiel qui remplace le terme $V_{cœur-val} + V_{PK}$ peut avoir une forme locale ou semi-locale. La différence est que, sous la forme locale, un pseudopotentiel ne dépend pas du nombre quantique l de l'électron de valence sur lequel il agit. Cette approximation est limitée dès lors que l'atome possède plus d'un électron. En effet, les électrons de symétries différentes (et donc avec des valeurs de l différentes) sont soumis à des potentiels différents. Les pseudopotentiels sous la forme semi-locale (dépendante de l) seront utilisés dans cette thèse.

L'objectif est de générer un pseudopotentiel pour chaque symétrie l des couches de valence occupées :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_{eff}}{r} + V_{val} + V_l^{eff}\right)|\chi_l\rangle = \varepsilon_l|\chi_l\rangle \quad (16)$$

Où V_{val} est le potentiel de répulsion entre électrons de valence évalué pour les pseudo-orbitales χ_l , V_l^{eff} est le potentiel effectif de cœur et Z_{eff} correspond à la charge nucléaire effective ($Z_{eff} = Z - n_c$).

On peut en tirer l'expression de V_l^{eff} , où chaque pseudo-orbitale $|\chi_l\rangle$ génère un potentiel effectif de cœur unique :

$$V^{eff} = \varepsilon_l + \frac{(\frac{1}{2}\Delta + \frac{Z_{eff}}{r} - V_{val})|\chi_l\rangle}{|\chi_l\rangle} \quad (17)$$

Le pseudopotentiel V^{eff} peut contenir des effets relativistes si la pseudo-orbitale $|\chi_l\rangle$ prend en compte la relativité. Finalement, pour un atome donné, le pseudopotentiel total V^{eff} s'écrit :

$$V^{eff} = \sum_{i=0}^{\infty} V_l^{eff} \left(\sum_m |lm\rangle\langle lm| \right) \quad (18)$$

Dans l'équation 18, le projecteur sur les harmoniques sphériques $|lm\rangle$ garantit que chaque potentiel effectif V_l^{eff} n'agit que sur les électrons de valence de même symétrie l .

La procédure consiste, pour un atome donné, à extraire le pseudopotentiel par un calcul atomique de référence ayant des pseudo-orbitales et des énergies correctes. Dans cette thèse, les pseudopotentiels utilisés sont générés à partir de la méthode appelée « *energy-consistent* ». C'est une méthode qui ignore l'information orbitalaire et se concentre sur la reproduction d'un ensemble d'observables (électroaffinité, énergies, potentiels d'ionisation, ...).

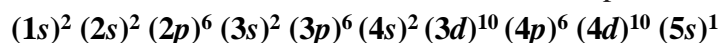
Choix de la partition cœur-valence

Pour un partitionnement cœur-valence correct, les orbitales de cœur doivent être séparées énergétiquement et spatialement de celles de valence. Il n'est pas nécessaire de se limiter à l'idée traditionnelle de couche de valence. La personne qui génère le pseudopotentiel choisit quelles seront les pseudo-orbitales de valence et celles de cœur simulées par le pseudopotentiel. Par exemple, dans les lanthanides les orbitales $4f$ font partie de la partition cœur même si elles sont formellement des orbitales de valence.

Pour illustrer différents choix de partition du cœur, prenons le cas de l'argent ($Z = 47$) qui peut être traité avec deux types distincts de pseudopotentiels :

- un pseudopotentiel à petit cœur : 19 électrons simulés explicitement
 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$
- un pseudopotentiel à grand cœur : 11 électrons simulés explicitement
 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$

Dans le cas d'un calcul tout électron, 47 électrons sont simulés explicitement :



Les deux types de pseudopotentiels sont utilisés dans le cas des lanthanides.

Traitement des lanthanides

Les effets relativistes sont à l'origine de 10 à 15% de la contraction lanthanidique^{129,130}. Il est donc primordial d'utiliser des pseudopotentiels relativistes appelés RECP (« *Relativistic Effective Core Potential* ») pour prendre en compte ces effets. Dans la littérature, des études portant sur les complexes à base de lanthanides combinent la DFT et l'utilisation de pseudopotentiels RECP¹²⁴. Les pseudopotentiels RECP dits « à petit cœur » offrent de très bons résultats¹²⁴. Dans ces derniers, les électrons des couches $n = 4, 5$ et 6 sont traités explicitement, soit 32 électrons pour le néodyme ($4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$).

Toutefois, dans le chapitre 1, nous avons pu voir que dans les lanthanides les électrons des orbitales $4f$ sont très internes et ne participent que très peu à la réactivité (section 2.3.1, chapitre 1)^{63,64}. Des études théoriques se sont intéressées à l'utilisation de pseudopotentiels RECP dits « à grand cœur », pour lesquels la configuration f est incluse dans le cœur. Elle n'est donc pas traitée explicitement. Les énergies, géométries et données spectroscopiques obtenues reproduisent celles déterminées expérimentalement ou calculées avec les pseudopotentiels à petit cœur¹³¹⁻¹³⁶. Pour reprendre les résultats de l'étude comparative des deux pseudopotentiels réalisée pour les complexes $[Ln(NH_2)_3]$ ($Ln = La-Lu$)¹²⁴, citée précédemment (section 2.1.2) :

- Lors de l'emploi de pseudopotentiels à grand cœur une surestimation de la longueur de la liaison Ln-N de 0,04 Å est observée pour toute la série de lanthanides par rapport aux calculs petit cœur. Les auteurs l'ont attribué à un mauvais traitement de la corrélation cœur-valence qui peut être améliorée avec l'utilisation d'un potentiel de polarisation de cœur.
- La valeur de l'angle N-Ln-N n'est pas affectée par le type de pseudopotentiel.
- Pour les pseudopotentiels à petit cœur, l'analyse de population NPA (« *Natural Population Analysis* ») indique que la population des orbitales $4f$ est proche de celle du cation libre. Elle n'est donc pas affectée par la coordination des ligands amidures.

Finalement, l'utilisation de pseudopotentiels à grand cœur permet d'alléger les calculs tout en gardant une précision acceptable. Les pseudopotentiels à grand cœur sont adaptés au degré d'oxydation du lanthanide dans le système étudié. Les complexes à base de lanthanides considérés dans cette thèse sont des complexes de néodyme au degré d'oxydation III ($[Xe] 4f^3$). Les pseudopotentiels à grand cœur vont donc traiter explicitement 11 électrons ($5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$). Cependant, leur utilisation est limitée à l'étude de réactions pour lesquelles le degré d'oxydation du centre métallique ne change pas, comme les réactions de type métathèse. Leur utilisation est

pleinement justifiée puisque dans cette thèse le mécanisme d'insertion des monomères (éthylène et styrène) implique la formation d'un état de transition de type métathèse. Il s'agit donc d'un état de transition à quatre centres, au sein duquel la formation et la rupture de deux liaisons se déroule selon un processus concerté. La polarisabilité des liaisons influence la barrière d'activation. La répartition des charges partielles est présentée sur la Figure 2-1.

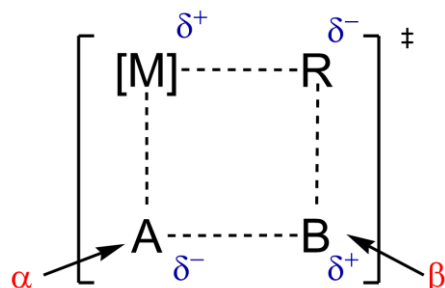


Figure 2-1 : Etat de transition de type métathèse

La théorie de l'état de transition postule l'existence d'un état intermédiaire entre l'état des réactifs et des produits lors d'une réaction chimique¹³⁷⁻¹³⁹. Cet intermédiaire est appelé état de transition (noté entre [][‡]) et représente un maximum sur la surface d'énergie potentielle (Figure 2-2). Il s'agit d'une fonction mathématique qui définit l'énergie potentielle de l'ensemble des atomes du système en fonction de tous les arrangements géométriques possibles. Cette théorie permet de réaliser des études de cinétique pour des réactions chimiques.

2.2. Etudes théoriques

2.2.1. Etude statique d'une réaction

Lors d'une étude de modélisation moléculaire, une réaction chimique peut être traitée par des approches statiques ou dynamiques. Les simulations numériques dynamiques étudient l'évolution du système au cours du temps. Les travaux présents dans la littérature et dans cette thèse examinent la réactivité selon une approche statique que nous allons détailler. Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques sont obtenues à partir des données (enthalpie, énergie de Gibbs) calculées pour les points caractéristiques de la surface d'énergie potentielle.

La nature des points caractéristiques peut être facilement identifiée par le calcul des dérivées secondes de l'énergie (appelé Hessien). En effet, les réactifs, intermédiaires et produits, ont des dérivées secondes positives dans toutes les directions puisqu'ils sont des *minima* de la surface d'énergie potentielle. Un état de transition qui connecte deux *minima* est un minimum dans toutes les directions, à l'exception de celle de la coordonnée réactionnelle, pour laquelle il est un maximum (Figure 2-2). Ainsi, il présente une seule dérivée seconde négative. Des algorithmes rendent possible la détection de ces points caractéristiques lors des optimisations des structures. La méthode de calcul utilisée dans cette thèse permet d'explorer la surface d'énergie potentielle et donne accès à l'énergie ainsi qu'au Hessien des systèmes étudiés.

Lors d'une étude mécanistique, les énergies relatives calculées pour les adduits, états de transition et produits permettent de déterminer la voie la plus favorable. Il est très important de

prendre en considération l'erreur systématique liée à la précision de la méthode de calcul. Une fois cela fait, les étapes suivantes peuvent être calculées à partir du produit le plus favorable.

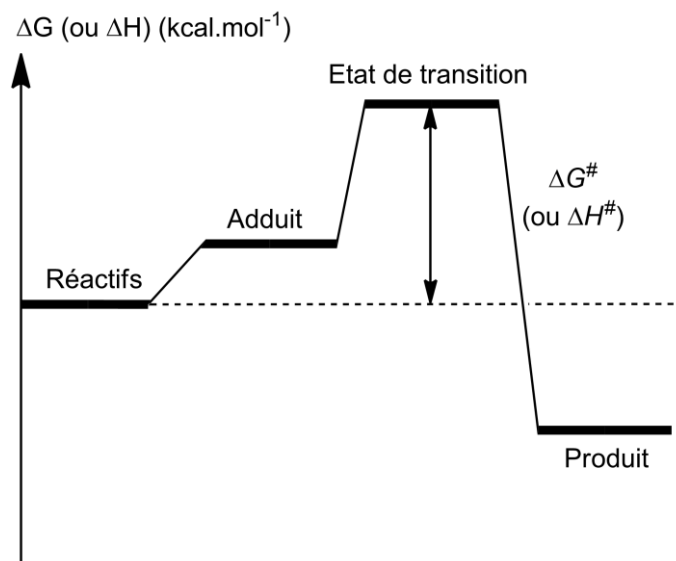


Figure 2-2 : Exemple de profil réactionnel

Le Tableau 2-1 résume les différentes études théoriques portant sur l'homopolymérisation de styrène et/ou la copolymérisation avec l'éthylène catalysée par des complexes de métaux du groupe 3. La méthode DFT(B3PW91) est majoritairement employée, ce qui est en accord avec les remarques précédentes (section 2.1.2). En effet, la fonctionnelle hybride B3PW91 offre une bonne description de la contraction lanthanidique. Les atomes les plus lourds sont traités à l'aide de pseudopotentiels. Il est à noter que dans les cas où l'espèce active pour la polymérisation est cationique, le contre-ion n'a pas été simulé pour des raisons de coût de calcul^{45,46}. Par la suite, le contre-ion n'est pas représenté sur les figures des structures des complexes catalytiques cationiques.

Tableau 2-1 : Méthodes de calcul et catalyseurs étudiés théoriquement pour l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène

Espèce active	Méthode de calcul	Base	Pseudo-potentiels ^b	Implémentation du solvant	Mono-mère ^a	Nombre d'insertions	Réf.
2d⁺, 2d^{+thf}, 3d⁺, 42⁺	DFT(B3PW91)	6-31G* (C, H, O, N)	RECP (Sc, Si)	Aucune	S	2 (3 pour 42⁺)	73
2d⁺, 3d⁺, 43⁺	DFT(B3PW91)	6-31G* (C, H, O, N)	RECP (Sc, Si)	Aucune	S E	1 (initiation)	140
2d⁺	DFT(B3LYP) QM/MM	6-31G* (C, H)	RECP (Sc, Si)	Aucune	S E	3	141
15c⁺, 15c^{+thf}	DFT(M06) QM/MM [‡]	6-31G*		Implicite	S	3	79
27a⁺-27k⁺	DFT(B3PW91)	6-31G* (C, H, O, N)	RECP (Ln, Si)	Aucune	S	1 (initiation)	89
25a⁺, 27f⁺, 28⁺, 29⁺, 44⁺	DFT(B3PW91)	6-31G* (C, H, O, N)	RECP (Y, Si)	Implicite [†]	S	3 (2 pour 44⁺)	91
41⁺	DFT(B3PW91)	6-31G* (C, H, N, Si)	RECP (Sc)	Aucune	S E	3	112
32c, 34b, 45	DFT(B3PW91)	6-31G** (C, H)	RECP (Ln, Si)	Aucune	S	1 (initiation)	142
32c	DFT(B3PW91)	6-31G** (C, H)	RECP (Ln)	Aucune	S	5	143

^a Styrène (S) et/ou éthylène (E) ; ^b RECP : pseudopotentiels relativistes « *Relativistic Effective Core Potential* »

[†] Calcul « *single-point* » : calcul d'énergie à partir d'une géométrie donnée (pas d'optimisation de la géométrie)

[‡] La méthode QM/MM a été utilisée pour les troisièmes insertions de styrène

Une étude de modélisation moléculaire appliquée à une réaction de polymérisation requiert des ressources calculatoires importantes pour être prédictive. En effet, de nombreuses voies réactionnelles doivent être prises en considération : la régiosélectivité, la stéréosélectivité et le mécanisme de contrôle de la stéréochimie (Figure 2-3). Par exemple, il existe deux mécanismes de polymérisation dans le cas d'un contrôle de bout de chaîne :

- des insertions « stationnaires » où il n'y a pas de changement de site de coordination entre les insertions.
- des insertions « migratoires » où le site de coordination est échangé à chaque étape.

Pour cette raison, il n'y a que peu d'études qui traitent de façon complète la réaction de polymérisation. Par ailleurs, les effets dus au solvant sont rarement pris en compte car cela contribue à augmenter le temps de calcul.

Nous allons maintenant présenter en détail les résultats obtenus lors des différentes études théoriques. Les structures des différents catalyseurs sont représentées en fin de chaque section.

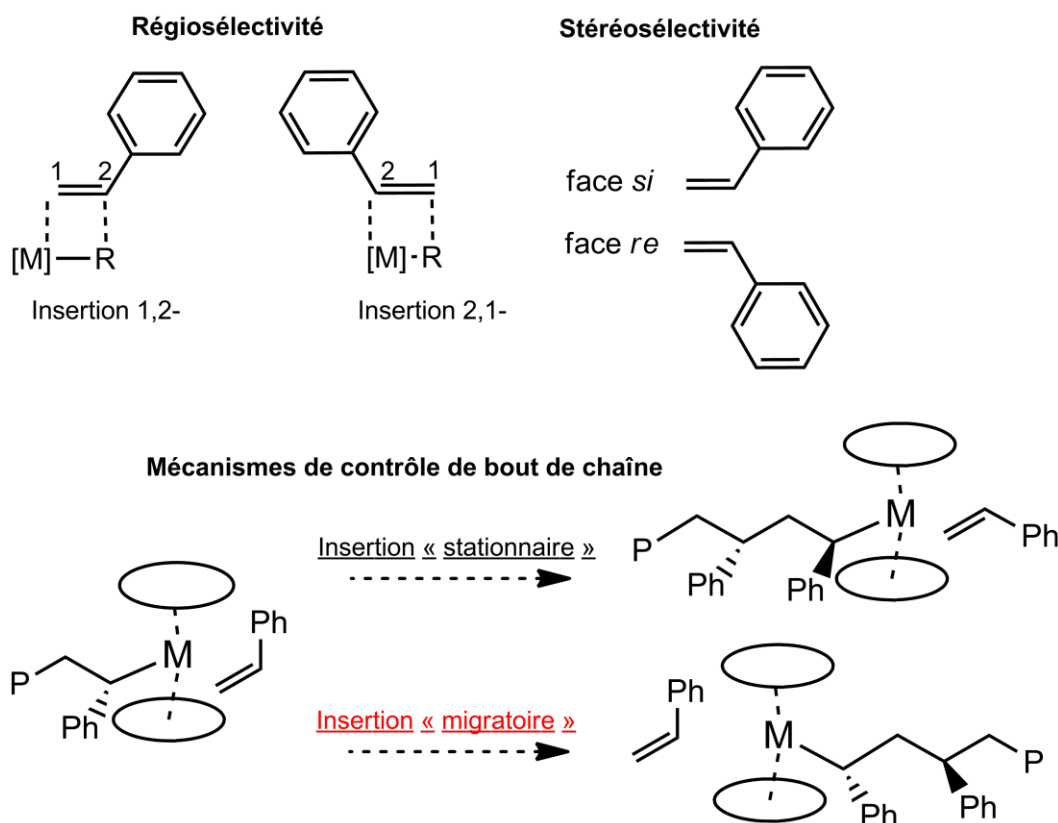


Figure 2-3 : Exemple des différentes voies réactionnelles possibles lors de l'étude théorique de la polymérisation du styrène (où R est le groupement initiateur de la polymérisation et P la chaîne de polymère en croissance)

2.2.2. Hémi-métallocènes mono-cyclopentadiényles

Une étude théorique a été menée dans le groupe de Hou⁷³ afin d'analyser les effets de la base de Lewis pour différentes espèces actives cationiques ayant un ligand Cp* (**2d**⁺, **2d**^{+thf}, **3d**⁺, **42**⁺) (Figure 2-4). Des calculs utilisant la méthode DFT(B3PW91) jusqu'aux deuxièmes insertions (troisièmes pour **42**⁺) de styrène ont été réalisés sur les espèces actives suivantes : le complexe **2d**^{+thf} avec et sans (**2d**⁺) molécule de THF coordonnée, des complexes ayant un groupement aminobenzyle (**3d**⁺) et anisyle (**42**⁺) à la place du groupement alkyle -CH₂SiMe₃. La comparaison des profils réactionnels obtenus avec les complexes **2d**⁺ et **2d**^{+thf} indique que lors de la phase d'initiation, la molécule de THF n'a pas d'influence sur la régiosélectivité. Les insertions 2,1- possèdent des barrières d'activation plus basses que les insertions 1,2-. De plus, cette différence énergétique est de 9,2 kcal.mol⁻¹ pour **2d**⁺ et de 6,9 kcal.mol⁻¹ pour **2d**^{+thf}. Ces valeurs sont supérieures à l'erreur systématique (~ 5 kcal.mol⁻¹) de la méthode DFT nécessaire pour discriminer les réactions. Les insertions 2,1- sont donc privilégiées lors de la première insertion de styrène dans les deux complexes. Toutefois, la présence de THF entraîne une augmentation des barrières d'activation, et donc, une baisse de l'activité de polymérisation ($\Delta G^\ddagger = 17,5$ kcal.mol⁻¹ pour **2d**^{+thf} comparé à 6,1 kcal.mol⁻¹ pour **2d**⁺). L'analyse des géométries des états de transition signale la présence d'une interaction agostique entre un atome de carbone du groupement SiMe₃ et le scandium dans le cas du **2d**⁺. La molécule de THF coordonnée empêche la formation d'une telle interaction ce qui entraîne une déstabilisation de la structure. Dans ce type de complexe, le scandium est fortement électrodéficient et nécessite d'être stabilisé via des

interactions agostiques. La seconde insertion de styrène a été calculée à partir de la voie la plus favorable déterminée à l'étape d'initiation. Les calculs indiquent que dans le cas où le THF est coordonné, l'enchaînement syndiotactique n'est cinétiquement pas accessible à température ambiante ($\Delta G^\ddagger = 34,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Expérimentalement, le polymère obtenu avec le complexe **2d**/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ est syndiotactique⁶⁵. L'espèce active présente durant l'étape de propagation est donc l'espèce **2d**⁺ sans THF coordonné. Dans le cas du complexe **3d**⁺ avec un groupement aminobenzyle, au niveau de l'étape d'initiation, il n'est pas possible de discriminer les insertions 1,2- des insertions 2,1- (différence énergétique de 0,2 kcal.mol⁻¹). Cette perte de sélectivité provient de la répulsion stérique entre le groupement -NMe₂ et le phényle du styrène entrant. Les auteurs signalent que la régiosélectivité s'applique au niveau de la deuxième insertion puisque les insertions 1,2- sont cinétiquement moins favorables que les 2,1-. De plus, une forte préférence cinétique pour l'enchaînement syndiotactique est observée. Toutefois, pour le complexe **42**⁺, les calculs de la deuxième insertion indiquent la formation d'un enchaînement isotactique lié à une interaction Sc...O. Les auteurs ont réalisé des calculs jusqu'à la troisième insertion pour élucider l'origine de cette différence de stéréosélectivité. Les résultats montrent une forte préférence cinétique en faveur de l'enchaînement syndiotactique au niveau de la troisième étape ($\Delta G^\ddagger = 21,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparé à 35,5 kcal.mol⁻¹ pour l'isotactique). Lors de la propagation, le groupement anisyle s'est éloigné du centre métallique et il n'y plus d'interaction Sc...O. Cette interaction est à l'origine de l'enchaînement isotactique. La différence de microstructure obtenue avec les complexes **3d**⁺ et **42**⁺ est due à l'électronégativité des atomes d'oxygène et d'azote, et leur capacité à se lier au métal. L'interaction Sc...O est conservée lors de l'insertion du second monomère alors que celle Sc...N disparaît. Finalement, la base de Lewis joue un rôle important dans le contrôle de la microstructure : une base forte semble tendre à produire une chaîne isotactique. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les observations expérimentales⁶⁶.

L'influence du groupement initiateur de la polymérisation a également été examinée dans le groupe de Hou¹⁴⁰. Des calculs DFT(B3PW91) ont été réalisés pour les premières insertions d'éthylène et de styrène dans les complexes activés [Cp*ScR]⁺ (R = CH₂SiMe₃ (**2d**⁺), *o*-CH₂C₆H₄NMe₂ (**3d**⁺) et η^3 -C₃H₅ (**43**⁺)). Dans le cas de l'éthylène, les barrières d'activation sont de 7,2 kcal.mol⁻¹ pour **2d**⁺, de 10,7 pour **43**⁺ et 16,8 pour **3d**⁺. Cette dernière est liée à l'interaction entre le groupement aminobenzyle et le scandium qui peut inhiber la coordination de l'éthylène. Cette réaction reste toutefois accessible à température ambiante. Le complexe **43**⁺ a une faible congestion stérique, la coordination de l'éthylène est plus facile. Cependant, l'insertion de ce dernier dans la liaison Sc- η^1 -alkyle (**2d**⁺) semble plus facile que dans celle Sc- π -allyle (**43**⁺). Il faut être prudent avec ce résultat puisque la différence énergétique (3,5 kcal.mol⁻¹) est dans la gamme d'erreur de la méthode DFT. Les auteurs ont également étudié l'influence d'une molécule de THF coordonnée dans le cas du complexe **2d**⁺. Les résultats confirment que la présence de cette dernière diminue l'efficacité d'initiation de la chaîne ($\Delta G^\ddagger = 15,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparé à 7,2 kcal.mol⁻¹ sans THF coordonné). En ce qui concerne l'insertion de styrène, le complexe **2d**⁺ affiche la meilleure capacité d'initiation de la chaîne. En effet, les barrières sont de 6,1 kcal.mol⁻¹ pour **2d**⁺, de 15,8 pour **43**⁺ et 22,3 pour **3d**⁺. La coordination du monomère au niveau du centre actif est très favorable dans le cas du complexe **43**⁺, il en résulte une activité modérée. Le complexe **3d**⁺ qui porte le groupement le plus encombrant a une faible efficacité

d'initiation. Contrairement à ce dernier, les deux autres complexes **2d**⁺ et **43**⁺ ont une régiosélectivité, en faveur des insertions 2,1-, durant la phase d'initiation. Finalement, l'efficacité des groupements sur l'étape d'initiation peut être classée comme suit : CH₂SiMe₃ (**2d**⁺) > η³-C₃H₅ (**43**⁺) > *o*-CH₂C₆H₄NMe₂ (**3d**⁺). De plus, la comparaison des profils réactionnels calculés pour l'éthylène et le styrène dans le complexe **2d**⁺ indique que les deux insertions sont en compétition. Les différences énergétiques des barrières d'activation et des produits d'insertion sont incluses dans l'erreur systématique de la DFT (respectivement 1,1 et 1,4 kcal.mol⁻¹).

Des calculs QM/MM ont été réalisés pour étudier la copolymérisation styrène-éthylène par le complexe **2d**⁺¹⁴¹. Ce type de calcul combine les approches statiques et dynamiques et permet l'étude de systèmes plus grands. La zone importante de la molécule est traitée avec la mécanique quantique (QM) et la partie restante avec la mécanique moléculaire (MM). Dans cette étude, les cinq groupements méthyle du ligand Cp* sont traités par MM. Les calculs ont été effectués jusqu'aux deuxièmes insertions avec, à chaque étape, une comparaison des profils réactionnels pour les deux monomères. En raison de l'électrodéficié du centre métallique, des interactions agostiques entre un atome de carbone du groupement SiMe₃ et le scandium contribuent à stabiliser les états de transition (comme observé précédemment¹⁴⁰). Les calculs suggèrent une compétition entre les deux monomères au niveau de l'étape d'initiation. En effet, les barrières d'activation sont de 9,7 kcal.mol⁻¹ pour l'éthylène et de 12,7 kcal.mol⁻¹ pour le styrène. Les produits d'insertion correspondants sont thermodynamiquement favorables de 20,0 kcal.mol⁻¹ et de 19,1 kcal.mol⁻¹, respectivement. Après pré-insertion d'éthylène, l'insertion de styrène est thermodynamiquement plus favorable (de 3,1 kcal.mol⁻¹) que celle de l'éthylène. Inversement, l'insertion d'éthylène est thermodynamiquement (de 4,8 kcal.mol⁻¹) privilégiée après pré-insertion de styrène. Il y a une alternance entre les insertions de styrène et d'éthylène conduisant à la formation de copolymères. De plus, la stéréosélectivité des insertions de styrène est déterminée par la chiralité de l'espèce active mais aussi par la répulsion stérique entre le phényle du monomère de styrène entrant et le ligand Cp*. Dans ce type de catalyseur, les substituants portés par le ligand Cp* jouent un rôle crucial pour la syndiosélectivité. Par ailleurs, il est à noter que l'insertion de styrène dans la liaison métal-alkyle conduit à un produit sous forme allylique thermodynamiquement plus favorable que le produit éthylénique (alkyle). Ce résultat est en accord avec des études théoriques (section 2.2.5) qui ont démontré que la formation d'un produit allylique à partir d'un groupement alkyle est thermodynamiquement favorable^{142,143}.

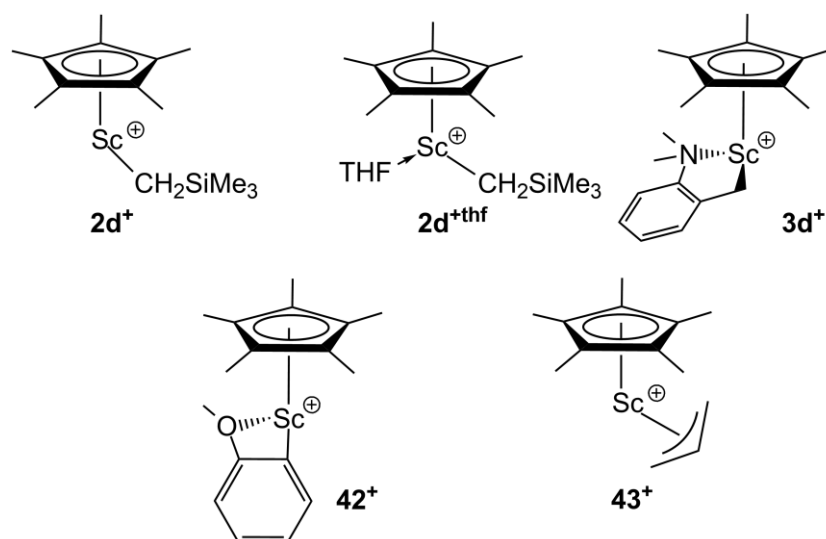


Figure 2-4 : Espèces actives des différents catalyseurs héli-métallocènes mono-cyclopentadiényles à base de métaux du groupe 3 étudiés théoriquement pour la réaction de polymérisation syndiosélective du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène^{73,140,141}

2.2.3. Héli-métallocènes mono-fluorényles

Expérimentalement, le complexe catalytique **15c**⁺/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ offre une bonne activité de polymérisation du styrène qui augmente fortement en présence de Tibal. Des calculs DFT(M06) ont été effectués dans le but de rationaliser l'influence du Tibal sur les performances catalytiques, en particulier sa capacité à accélérer la réaction. Les données ont montré que le Tibal peut réagir avec une molécule de THF du précurseur et générer une espèce active cationique (après activation) sans THF coordonné. Lors de l'initiation, la barrière d'activation pour le complexe **15c**⁺ sans THF est légèrement plus basse (8,5 kcal.mol⁻¹) que celle calculée dans le cas où une molécule de THF est coordonnée (10,2 kcal.mol⁻¹ pour **15c**⁺thf). En effet, cette différence est liée à la répulsion stérique induite par le THF. Cette interaction deviendra de plus en plus importante lors de la croissance de la chaîne de polymère. Les auteurs ont également réalisé des calculs jusqu'aux troisièmes insertions. Ces dernières ont été calculées à l'aide de la méthode QM/MM en raison d'une limitation des ressources computationnelles. En effet, les effets de solvatation sont coûteux et ont été inclus à l'aide de la fonctionnelle M06 et d'un modèle de solvant continu implicite (voir la section 3.1 pour l'implémentation du solvant). Le choix de la fonctionnelle M06 n'est peut-être pas optimal et a pour effet d'augmenter le temps de calcul sans pour autant apporter plus de précision aux résultats. Cependant, les résultats suggèrent que la formation de sPS est régulée par un mécanisme de contrôle de bout de chaîne. En effet, l'insertion d'un monomère selon la configuration opposée à celle du dernier inséré possède toujours une barrière d'activation plus basse.

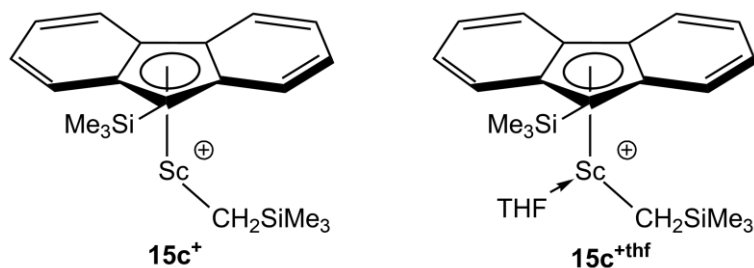


Figure 2-5 : Espèce active du catalyseur hémi-métallocènes mono-fluorényle à base de scandium étudié théoriquement pour la réaction de polymérisation syndiosélective du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène⁷⁹

2.2.4. Catalyseurs à géométrie contrainte (CGC)

Les complexes (Flu-CH₂-Py)Ln(CH₂SiMe₃)(THF)_n (**27a**–**27k**) se sont révélés hautement actifs pour la polymérisation syndiospécifique du styrène⁸⁸. Des calculs DFT(B3PW91), réalisés sur ces mêmes systèmes (Figure 2-6), ont montré que l'énergie de l'orbitale LUMO diminue proportionnellement avec la taille du métal. En se basant sur la théorie des orbitales frontières, l'activité catalytique dépend de l'écart entre l'orbitale HOMO du styrène et la LUMO de l'espèce active. Ainsi, les variations des ligands contribuent à modifier l'énergie de la LUMO de l'espèce active (à l'exception des complexes **27j**⁺ et **27k**⁺) et donc son activité. Les auteurs ont examiné un nouveau complexe (Flu^{di-benzo}-CH₂-Py)Sc(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (**31**) dont la LUMO est plus basse en énergie que celle du complexe **27a**⁺. Expérimentalement, cela se reflète par une activité légèrement supérieure (18 700 kg(sPS)·mol⁻¹·h⁻¹) à celle du complexe **27a**⁺ (15 600 kg(sPS)·mol⁻¹·h⁻¹). Ces résultats suggèrent que l'analyse de l'énergie de la LUMO des catalyseurs semble être un moyen efficace pour prédire l'activité d'un catalyseur pour la polymérisation de styrène.

Cependant, les complexes homologues avec des ligands Cp* (**28**) et Ind (**29**) apparaissent peu actifs (15 et 17 kg·mol⁻¹·h⁻¹) et ne produisent pas du sPS pur (*rrrr* = 60 et 84 %)⁸⁸. Pour essayer d'expliquer ces différences d'activité, une étude théorique a été réalisée sur les formes activées complexes pour l'homopolymérisation du styrène⁹¹. Les calculs DFT(B3PW91) indiquent une préférence pour les insertions 2,1-. Au niveau de la première insertion de styrène, les chemins réactionnels calculés pour les complexes **27f**⁺, **28**⁺ et **29**⁺ sont similaires. Ce résultat suggère qu'il n'y a pas de différence d'activité significative lors de l'initiation de la chaîne par ces complexes. Des calculs jusqu'aux troisièmes insertions confirment une préférence cinétique pour l'enchaînement syndiotactique selon un mécanisme de polymérisation migratoire. Cette tacticité correspond aux observations expérimentales⁸⁸. Toutefois, les profils réactionnels obtenus sont très proches. Les auteurs suggèrent que la coordination du monomère de styrène au niveau du centre métallique peut jouer un rôle au niveau de l'activité de polymérisation. De plus, cette dernière est proportionnelle à la charge portée par le métal. Comparés au ligand Flu (**27f**⁺), les ligands Cp (**28**⁺) et Ind (**29**⁺) sont moins électroattracteurs, ce qui diminue la charge positive sur le métal ainsi que l'activité de ces complexes. Néanmoins, la charge et les profils énergétiques calculés pour les complexes **27f**⁺ et **25a**⁺ sont très proches, alors qu'expérimentalement l'activité de ce dernier est faible. Les auteurs ont attribué cette baisse d'activité à la présence d'une molécule de THF coordonnée au centre métallique dans l'espèce active. En

effet, des études théoriques précédentes^{73,79,140} ont déterminé que le THF entraîne une augmentation des barrières d'activation, contribuant à baisser l'activité de polymérisation. Les calculs DFT(B3PW91) réalisés pour le complexe **44**⁺ indiquent que le produit issu de la première insertion de styrène est stable mais la gêne stérique autour du centre métallique est importante. Cela a pour conséquence de bloquer l'insertion du monomère suivant. Expérimentalement, les complexes **44**⁺ et **41**⁺ se sont révélés inertes pour la polymérisation du styrène en raison de l'encombrement stérique et du caractère électrodonneur du carbène N-hétérocyclique^{88,113} (Figure 2-6). Dans cette publication, les effets de solvation ont été pris en compte par le biais de calculs de « *single-point* », qui ne sont pas des optimisations de géométrie. Cela consiste à calculer l'énergie d'une géométrie donnée, ici il s'agit de la géométrie optimisée en phase gazeuse.

Le complexe **41**⁺ à base de scandium a été utilisé pour la production de copolymères éthylène-styrène composés d'unités de styrène isolées dans des séquences éthylène-éthylène¹¹². Dans lesquels la teneur en styrène varie entre 16,1 et 43,2 mol%. Des calculs DFT(B3PW91) ont été réalisés jusqu'aux troisièmes insertions dans le complexe **41**⁺. La première étape est l'insertion d'un monomère de styrène, celle de l'éthylène n'a pas été calculée. Par la suite, les profils réactionnels pour l'insertion d'éthylène et de styrène sont comparés à chaque étape. Au niveau de la seconde insertion, les barrières d'activation sont dans la même gamme : 14,2 kcal.mol⁻¹ pour l'éthylène et 17,3 kcal.mol⁻¹ pour le styrène. Cependant, l'insertion d'éthylène est thermodynamiquement plus favorable (de 4,6 kcal.mol⁻¹) que celle de styrène. Les auteurs indiquent que l'insertion d'éthylène est privilégiée lors de la troisième insertion (après insertion d'un styrène, puis d'un éthylène). Ce résultat est toutefois à prendre avec précaution puisque la différence énergétique entre les barrières d'activation et celle entre les produits d'insertion sont dans la gamme d'erreur de la méthode (respectivement 2,4 et 0,4 kcal.mol⁻¹). Les calculs DFT suggèrent la formation de séquences éthylène-styrène à enchaînement aléatoire, en accord avec les observations expérimentales. Cependant, l'étude aurait pu être plus complète. Le calcul de l'insertion d'éthylène dans la liaison métal-alkyle du complexe de départ aurait pu fournir des informations sur l'efficacité d'initiation. Il aurait également été intéressant d'étudier les profils réactionnels après deux insertions d'éthylène pour déterminer la sélectivité.

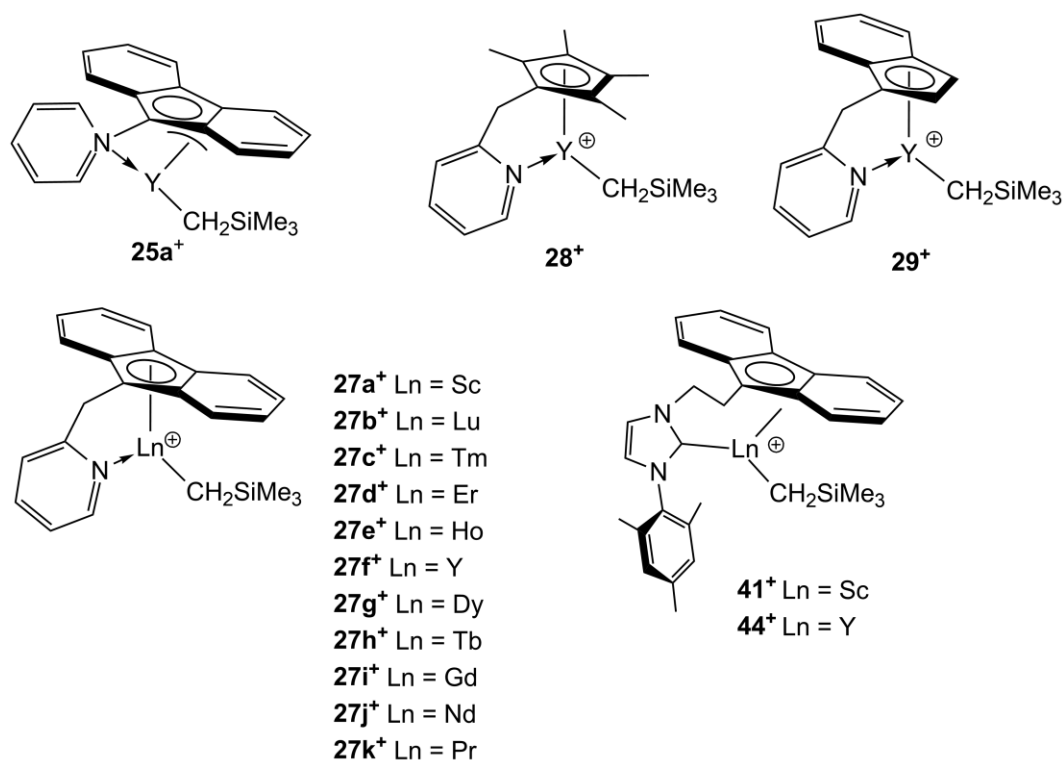


Figure 2-6 : Espèces actives des différents catalyseurs à géométrie contrainte à base de métaux du groupe 3 étudiés théoriquement pour la réaction de polymérisation syndiosélective du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène^{89,91,112}

2.2.5. Ansa-lanthanidocènes

Les complexes *ansa*-lanthanidocènes {Cp/Flu} synthétisés dans le groupe de Carpentier^{92,93}, où l'espèce active est neutre, n'ont pas besoin de co-activateur et fonctionnent dans des conditions industriellement pertinentes. La meilleure activité catalytique a été obtenue pour les complexes à base de néodyme. Le mécanisme d'insertion du styrène catalysé par différents complexes *ansa*-lanthanidocènes a été étudié par des calculs DFT(B3PW91) réalisés dans notre groupe^{142,143} (Figure 2-8). Les calculs ont été effectués sur les complexes **45**, **46**, et **47** à base d'euprium. Cela est lié à la version du code de calcul utilisée (*Gaussian 03*) qui rencontre certains problèmes lors de l'utilisation de pseudopotentiels avec un nombre pair d'électrons de cœur. Toutefois, des études antérieures^{144,145} ont montré qu'il y avait peu de différence de réactivité, en particulier pour les données thermodynamiques entre le samarium, le néodyme et l'euprium. Les auteurs ont étudié les modes d'insertion 1,2- et 2,1- du styrène et ont considéré deux orientations du groupement phényle par rapport aux ligands ancillaires Flu et Cp (Figure 2-7).

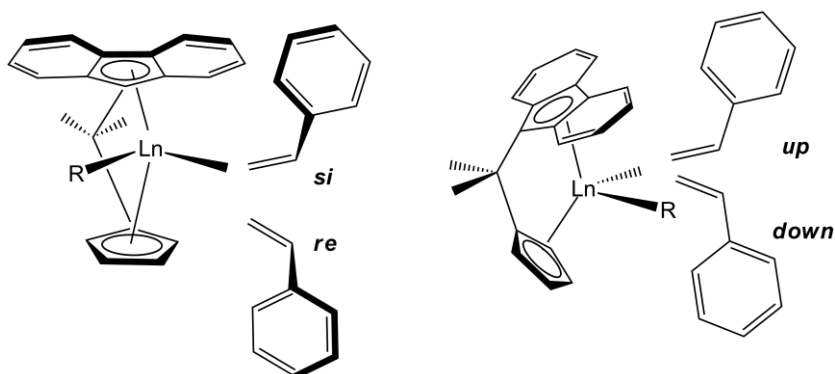


Figure 2-7 : Nomenclature utilisée pour les insertions de styrène : (i) mode « *down* » où le phényle est orienté vers le ligand Cp ; (ii) mode « *up* » où le phényle est orienté vers le ligand Flu

Premièrement, les résultats obtenus confirment que la première étape de la réaction est la dissociation de la molécule de THF lors de la coordination du styrène. Elle est suivie de l'insertion du monomère de styrène dans le ligand allyle. Par ailleurs, il n'y a pas de changement d'haptacité ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$) de ce dernier lors de l'insertion de styrène. Dans les structures des états de transition, le ligand allyle reste lié au métal avec une coordination en η^3 . L'étude des deux orientations (*up/down*) du groupement phényle du styrène inséré indique une préférence thermodynamique en faveur du mode *down*, dans lequel la répulsion stérique entre le monomère et le ligand ancillaire est minimale. Au niveau de la régiosélectivité, ces insertions se déroulent selon le mode 2,1-, les insertions 1,2- n'étant thermodynamiquement pas favorables. Ces résultats sont valables pour les trois complexes et sont corroborés par les données expérimentales. En effet, des analyses RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées sur des oligostyrènes synthétisés avec le complexe **32c**^{142,146}. Elles ont démontré la présence d'un groupement allyle en bout de chaîne et que la polymérisation du styrène se déroule selon le mode 2,1-. De plus, la stéréorégularité est contrôlée par un mécanisme de bout de chaîne.

Les auteurs ont également étudié l'influence de la nature de l'atome pontant ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (**45**) ou $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (**46**)) et du groupement initiateur de la polymérisation ($-\text{C}_3\text{H}_5$ (**45**) ou $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ (**47**)). Les calculs indiquent que la modification de l'atome pontant (**46**) augmente les barrières d'activation et les énergies relatives des produits d'insertion d'environ 1 à 2 kcal.mol⁻¹. Cette augmentation peut être attribuée à l'angle de morsure ($\text{Cp}^{\text{centre}}\text{-Eu-Flu}^{\text{centre}}$) qui est plus important dans le cas du pont $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (119,5° comparé à 108,88° pour **45**). La répulsion stérique entre le groupement phényle du styrène et les ligands Cp ou Flu est intensifiée. Celle-ci est également importante dans le complexe (**47**) avec un groupement alkyle (à nouveau associée à l'angle de morsure). D'un point de vue thermodynamique, la formation du produit allylique à partir du ligand alkyle devrait être plus favorable qu'à partir de l'allyle. Ce n'est pas le cas ici, à cause de l'importante répulsion stérique qui rend le catalyseur inactif en polymérisation du styrène. Finalement, dans ces complexes, cette dernière contrôle la réactivité en termes de thermodynamique et de cinétique. Les résultats des calculs sont en accord avec les données expérimentales et confirment que l'activité de polymérisation se classe de la façon suivante : **45** >> **46** > **47**.

Les étapes de propagation jusqu'à la quatrième insertion ont également été calculées dans notre groupe pour les insertions 2,1- du styrène¹⁴³. En effet, les résultats expérimentaux et théoriques précédents ont confirmé qu'il s'agissait du mode d'insertion préféré^{43,44,54,55,73}. De plus, deux types de mécanismes de contrôle de bout de chaîne ont été étudiés :

- des insertions « stationnaires » où il n'y a pas de changement de site de coordination entre les insertions.
- des insertions « migratoires » où le site de coordination est échangé à chaque étape.

Les calculs DFT(B3PW91) ont été réalisés en phase gazeuse et sont utilisés comme référence pour valider la méthodologie théorique mise en œuvre dans cette thèse (voir section 4.2). Les secondes insertions de styrène ont été calculées à partir du produit 2,1-*down-si*, qui est le plus favorable lors de la première étape. Les barrières d'activation augmentent en raison de l'encombrement stérique autour du centre métallique (31,8–35,4 kcal.mol⁻¹ comparé à 21,7 kcal.mol⁻¹ pour la première insertion 2,1-*down-si*). De plus, le groupement styryle du premier monomère subit un changement haptotrope ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$) permettant l'insertion de la seconde unité de styrène. Les états de transition correspondent à des insertions de styrène dans une liaison métal-alkyle plutôt que métal-allyle.

Les troisièmes insertions ont été calculées à partir du produit le plus stable issu de la deuxième (2,1-*up-re*). L'état de transition pour mode 2,1-*down-si* possède une barrière d'activation (21,4 kcal.mol⁻¹) très proche de celle trouvée lors de la première insertion (21,7 kcal.mol⁻¹ pour le mode 2,1-*down-si*). De plus, la différence énergétique entre les états de transition *down-si/up-re* est semblable pour la première et la troisième insertion, respectivement 6,9 et 5,6 kcal.mol⁻¹. Cette tendance provient du fait que les états de transition des deux étapes possèdent des similitudes structurales. Le produit d'insertion selon le mode 2,1-*down-si* est thermodynamiquement le plus stable. Le profil réactionnel de la quatrième insertion a été calculé à partir de ce produit. Les structures des états de transition sont proches de celles obtenues lors de la deuxième insertion. En effet, la différence entre les états de transition *down-si/up-re* est de 3,6 kcal.mol⁻¹ pour la seconde étape et 2,5 kcal.mol⁻¹ pour la quatrième). Le produit d'insertion 2,1-*up-re* est thermodynamiquement le plus favorable.

Les calculs indiquent une préférence pour l'enchaînement syndiotactique. Les insertions se déroulent dans la chaîne de polymère en croissance selon un mécanisme d'insertion « stationnaire ». Pour les premières et troisièmes insertions, le mode 2,1-*down-si* est cinétiquement et thermodynamiquement le plus favorable. Les géométries des états de transition sont très proches, le groupement styryle est coordonné en η^3 sur le métal. Cette coordination s'explique par la minimisation de l'interaction répulsive entre le ligand Flu et le monomère de styrène entrant. En ce qui concerne les deuxièmes et quatrièmes insertions, le mode 2,1-*up-re* est favorisé thermodynamiquement. Les barrières d'activation sont plus hautes en raison de la répulsion stérique entre le Flu et le styrène entrant. Il en résulte, au niveau de l'état de transition, une interaction du groupement styryle en η^1 avec le centre métallique, semblable à un groupe alkyle. Ces résultats montrent, qu'après la première insertion de styrène, le métal conserve sa configuration absolue au cours de la polymérisation. Il n'y a pas de migration de la chaîne de polymère en croissance. L'alternance systématique des orientations *down/up* du monomère à chaque étape d'insertion apparaît comme une conséquence directe de la configuration de la dernière unité de monomère insérée.

L'ensemble des résultats de l'étude suggère que la formation de sPS est thermodynamiquement contrôlée. Il s'agit d'une superposition de deux effets :

- la minimisation des interactions phényle-phényle entre les deux monomères de styrène lors de la croissance de la chaîne.
- la minimisation des interactions entre le groupement phényle du monomère entrant et le ligand Flu.

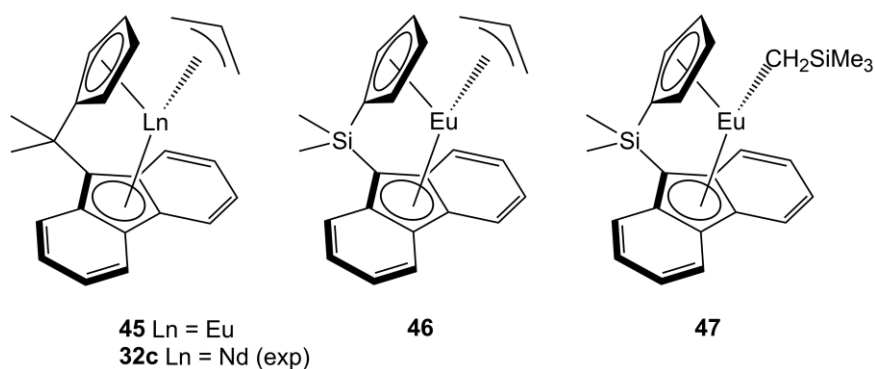


Figure 2-8 : Espèces actives des différents catalyseurs *ansa*-lanthanidocènes étudiés théoriquement pour la réaction de polymérisation syndiosélective du styrène^{142,143}

3. Méthodologie développée au laboratoire

Les études DFT présentées dans la section précédente ne prennent pas en compte les effets liés au solvant. Il existe différents modèles de solvation permettant de les inclure dans les calculs, qui sont décrits dans la section 3.1. Un stage postdoctoral visant à développer une méthodologie de calcul adaptée à l'étude de réactions de polymérisation par catalyse métallocène et qui inclue les effets de solvant, a été réalisé au sein de notre équipe de recherche. Cette méthodologie a pour intention d'améliorer la précision des résultats (géométries et énergies) pour être au plus proche des conditions expérimentales. En effet, l'exploration de la surface d'énergie potentielle se fera en tenant compte du solvant dans les optimisations.

L'implémentation du solvant implique des temps de calcul plus longs. Pour cette raison, différentes méthodologies ont été testées afin de sélectionner la plus adéquate pour l'étude de tels complexes¹⁴⁷. Elles seront présentées dans la section 3.2.

3.1. Implémentation du solvant par les méthodes théoriques

Il y a deux possibilités pour décrire le solvant en modélisation moléculaire :

- les méthodes explicites pour lesquelles des molécules de solvant sont ajoutées au système étudié. Elles représentent le solvant d'un point de vue microscopique, mais sont très coûteuses en temps de calcul.
- les méthodes implicites, qui traitent le solvant de façon macroscopique, constituent une alternative pour diminuer ce coût. Le soluté est considéré comme une cavité immergée dans le solvant (Figure 3-1). Ce dernier est modélisé comme un milieu continu possédant une constante diélectrique définie et plus élevée que celle du soluté.

Cette seconde stratégie a été choisie pour modéliser les effets de solvant par le biais du modèle de solvation implicite SMD¹⁴⁸ (« *Solvation Model Density* »). Il s'agit d'un modèle de solvation universel puisqu'il est applicable à une large gamme de soluté (chargé ou non) et de solvant ou milieu liquide. Il a été paramétré en utilisant un ensemble de 2821 données de solvation. Le modèle SMD sépare l'énergie de solvation en deux composantes¹⁴⁸ :

- la contribution électrostatique globale qui résulte d'une procédure auto-cohérente SCRF (*Self-Consistent Reaction Field*) basée sur la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann.
- la contribution dite non-électrostatique qui provient des interactions de courte portée entre le soluté et les molécules de solvant dans la première sphère de solvation. Elle est également appelée *cavity-dispersion-solvent structure term*.

Dans ce modèle, la cavité est construite à partir d'une superposition de sphères centrées sur chaque atome (forme plus réaliste) (Figure 3-1).

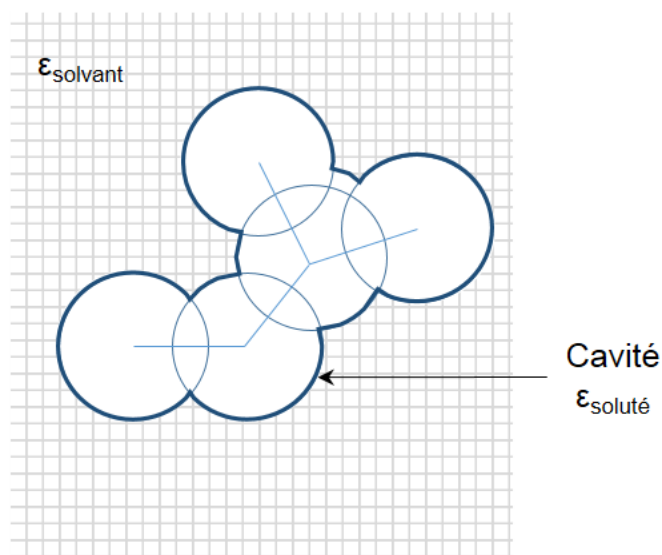


Figure 3-1 : Représentation d'un modèle de solvant implicite. Le soluté est une cavité possédant une constante diélectrique $\epsilon_{\text{soluté}}$, et le solvant est un milieu continu de constante diélectrique $\epsilon_{\text{solvant}}$

3.2. Choix de la méthode de calcul

Différentes méthodologies de calculs DFT ont été testées¹⁴⁷, dans notre équipe, pour étudier l'effet du solvant dans le cas de l'insertion de monomères de propène dans le complexe $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})_2)$ et la forme activée du complexe *ansa*-zirconocène $[\{\text{Ph}(\text{H})\text{C}-3,6-t\text{Bu}_2\text{Flu}\}(3-t\text{Bu}-5-\text{Me}-\text{C}_5\text{H}_2)\}\text{ZrMe}]^+$. Le contre-ion n'a pas été modélisé puisque l'objectif est d'obtenir un aperçu de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité du catalyseur. En effet, la prédiction de ces dernières n'est pas influencée par le contre-ion. Le solvant a été implémenté à l'aide du modèle de solvation SMD, et les effets de dispersion selon trois possibilités :

- la fonctionnelle GGA B97D
- la fonctionnelle métafonctionnelle GGA M06
- la correction de dispersion semi-empirique GD3BJ combinée à la fonctionnelle hybride B3PW91

Ces différentes méthodes présentent une gamme de combinaisons exhaustives des effets pertinents qui apparaissent dans un système moléculaire en solution.

Pour pouvoir comparer les barrières expérimentales et théoriques, ΔH^\ddagger a été calculée au lieu de ΔG^\ddagger . En effet, il est bien connu que la description de la variation d'entropie est erronée dans les calculs¹⁴⁹. Pour cette raison, il est donc préférable d'exprimer les données en enthalpie afin de minimiser les erreurs de calculs.

Les enthalpies caractéristiques de la réaction sont définies par rapport aux réactifs séparés (complexe + monomère) (Figure 3-2) :

- ΔH^\ddagger représente l'énergie de la barrière d'activation. A partir de l'état de transition, la descente de la surface d'énergie potentielle permet d'obtenir les *minima* (adduits et produits).
- ΔH_{coord} correspond à l'énergie de l'adduitⁱⁱⁱ.

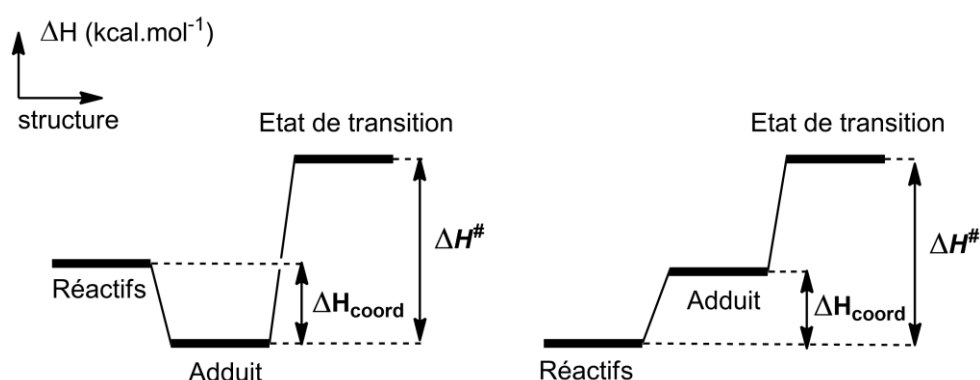


Figure 3-2 : Définition ΔH^\ddagger en fonction du signe de ΔH_{coord}

Les résultats suggèrent que l'implémentation des effets de dispersion dans les calculs tend à surestimer la stabilisation des adduits et allonge le temps de calcul d'environ 30%. Il a donc semblé plus judicieux d'utiliser une méthode sans effets de dispersion. Finalement, la méthode DFT qui emploie la fonctionnelle B3PW91 en combinaison avec le modèle SMD offre un bon compromis entre la précision des résultats et l'effort calculatoire. Sur la base de ces résultats, cette méthodologie de calcul sera utilisée dans la thèse. Elle comporte plusieurs améliorations visant à étudier les effets de solvation durant des réactions de polymérisation catalysée par des complexes à base de terres rares. De plus, l'erreur liée au nombre d'électrons de cœur lors de l'utilisation de pseudopotentiels a été corrigée dans la nouvelle version du code de calcul *Gaussian*. Nous pourrions utiliser des pseudopotentiels grand cœur pour étudier la réactivité des complexes à base de néodyme, synthétisés dans le groupe de Carpentier.

ⁱⁱⁱ La définition ΔH^\ddagger de dépend du signe de l'adduit.

4. Méthodologie générale de la thèse

4.1. Méthode de calcul utilisée dans la thèse

Tous les calculs de cette thèse ont été effectués avec le code de calcul *Gaussian 09*¹⁵⁰. La méthode utilisée est la DFT avec la fonctionnelle hybride B3PW91^{122,123}. Les atomes (légers) d'hydrogène, carbone et oxygène ont été traités avec la base de type 6-31+G(d,p)¹²⁵. Le silicium et le scandium ont été décrits avec des pseudopotentiels relativiste à petit cœur de Stuttgart (respectivement 4 et 11 électrons traités explicitement) en association avec leur base^{151,152}, augmentée d'une orbitale de polarisation de type *d* pour le silicium¹⁵³. Le néodyme a été modélisé avec un pseudopotentiel relativiste à grand cœur de Stuttgart adapté au degré d'oxydation III (11 électrons traités explicitement) en combinaison avec sa base associée¹⁵⁴. Une orbitale de polarisation de type *f* a été ajoutée à la base du pseudopotentiel grand cœur¹²⁴.

Le modèle de solvation SMD a été utilisé pour prendre en compte les effets de solvant¹⁴⁸. Le toluène a été choisi comme solvant. Les énergies électroniques et les enthalpies ont été calculées pour une température de 298 K. Les optimisations géométriques ont été effectuées sans contrainte de symétrie et des calculs de fréquence ont permis de vérifier la nature des *extremums* (*minima* de la surface d'énergie potentielle ou états de transition). Le lien entre les états de transition et les réactifs, intermédiaires réactionnels et produits a été établi par des calculs d'IRC (utilisation de l'algorithme « *Intrinsic Reaction Coordinate* »). Pour étudier la nature des liaisons, des analyses de population électronique NPA¹⁵⁵ (« *Natural Population Analysis* ») et de liaison NBO^{155,156} (« *Natural Bond Orbital* ») ont été réalisées dans certains cas.

Tous les chemins réactionnels ont été calculés en utilisant cette méthodologie. Elle comprend une erreur sur le calcul de l'énergie jusqu'à 5 kcal.mol⁻¹ pour les états de transition et jusqu'à 2 kcal.mol⁻¹ pour les produits^{120,121}.

4.2. Application et validation de la méthodologie sur le complexe de référence

La méthode décrite précédemment a été appliquée pour l'étude de la réaction d'homopolymérisation du styrène par le catalyseur *ansa*-lanthanidocène **32c**. Le mécanisme d'insertion du styrène catalysé par le complexe **32c** sera étudié par le calcul des différents chemins réactionnels.

Par souci de clarté nous allons préciser la nomenclature utilisée pour les complexes *ansa*-néodymocènes (Figure 4-1). Le complexe possède deux sites d'insertion (I/II) qui peuvent interagir avec le styrène et deux orientations du groupement phényle (*down/up*) par rapport aux ligands ancillaires. Comme nous n'étudions que les insertions 2,1-, sur le site I l'énantioface a nécessairement une configuration *re* pour le mode *up* et *si* pour le mode *down*. Les configurations opposées correspondent au site II. Par la suite, la notation générale pour les insertions sera par exemple **A1**^{I_{down}} (adduit), **TS1**^{I_{down}} (état de transition) et **P1**^{I_{down}} (produit) pour la première insertion de styrène dans le site I pour le mode *down*.

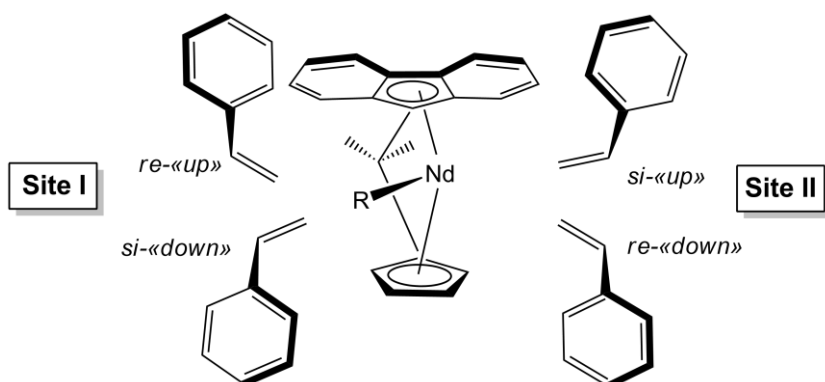


Figure 4-1 : Nomenclature utilisée dans la thèse, où R représente le ligand allyle

Le complexe étant symétrique, les premières insertions sont équivalentes et ont été étudiées sur un seul quadrant qui sera le site I. De plus, comme dans l'étude réalisée en phase gazeuse pour le complexe, quatre modes d'insertion possibles ont été considérés :

- les deux orientations du groupement phényle. Le mode « down » dans lequel le groupement phényle pointe vers le ligand Cp et le mode « up » où le phényle est orienté vers le ligand Flu (Figure 4-1).
- deux mécanismes de stéréocontrôle via l'étude des insertions stationnaires (site I) et migratoires (alternance entre site I et II) (Figure 2-3).

Le toluène a été choisi comme solvant dans les calculs DFT(B3PW91). Il a l'avantage d'être déjà implémenté dans le code de calcul de *Gaussian 09*. De plus, il est généralement utilisé expérimentalement et présente une constante diélectrique ($\epsilon_{\text{toluène}} = 2,37$) proche des autres solvants utilisés (cyclohexane et n-dodécane : $\epsilon \approx 2$).

4.2.1. Modélisation du catalyseur

L'optimisation de la géométrie du catalyseur a été réalisée en phase gazeuse et en solvant (Figure 4-2). Les paramètres géométriques calculés sont indiqués dans le Tableau 4-1. Une comparaison de ceux-ci indique des interactions spécifiques avec le solvant. En effet, les liaisons entre les atomes de carbone du ligand Flu et le néodyme sont allongées de 0,09 Å, et celles du ligand allyle de 0,04 Å. Toutefois, il n'y a pas de changement d'haptacité puisque les ligands Flu et allyle restent coordonnés en η^3 sur le centre métallique. De plus, l'angle de morsure diminue (de 109° à 107°) et la charge du métal augmente (de +1,7 à +1,8) pour la géométrie optimisée en solvant. Cette modification de l'angle de morsure permet un environnement moins encombré autour du centre métallique. La géométrie du catalyseur calculée en solvant est en bon accord avec les résultats théoriques en phase gazeuse et les données expérimentales.

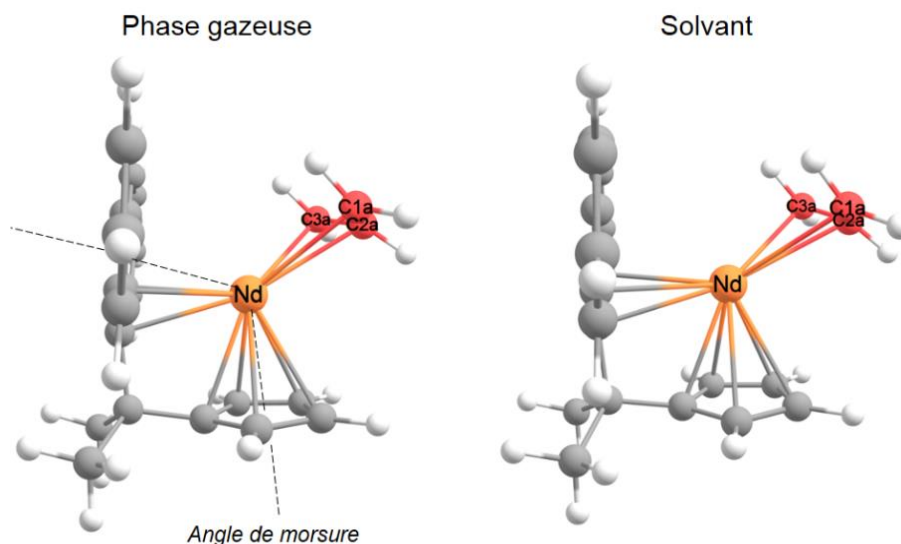


Figure 4-2 : Géométries du catalyseur 32c optimisées par des calculs en phase gazeuse (à droite) et en solvant (à gauche). Le ligand allyle, qui est le groupement initiateur de la polymérisation, est représenté en rouge

Tableau 4-1 : Paramètres géométriques des structures en phase gazeuse et toluène obtenues par calcul pour le complexe 32c et données expérimentales issues de la littérature. Les distances sont en Å et les angles en degrés

	Phase gazeuse	Toluène	Exp. ⁹³
constante diélectrique du solvant ($\epsilon_{\text{solvant}}$)		2,37	
δ_{Nd}	1,70	1,80	
$\text{Cp}^{\text{cent}}\text{-Nd-Flu}^{\text{cent}}$	109	107	93,88(5)
Moyenne Nd-C _{Cp}	2,73	2,75	2,738
Nd-Cp _{Centre}	2,45	2,47	2,464(9)
Moyenne Nd-C _{Flu}	2,82	2,91	2,836
Nd-Flu _{Centre}	2,54	2,64	2,559(9)
Nd-C ₁ ^{allyle}	2,70	2,76	2,656(12)
Nd-C ₂ ^{allyle}	2,75	2,79	2,700(11)
Nd-C ₃ ^{allyle}	2,70	2,74	2,725(9)

4.2.2. Homopolymérisation du styrène

4.2.2.1. Premières insertions

L'étape d'initiation du mécanisme de polymérisation est la première insertion de styrène dans la liaison Nd-allyle. Dans premier temps, nous avons comparé les résultats obtenus en phase gazeuse et en solvant. Les profils réactionnels sont présentés sur la Figure 4-3 et les paramètres géométriques des complexes aux différentes étapes de la réaction dans le Tableau 4-2.

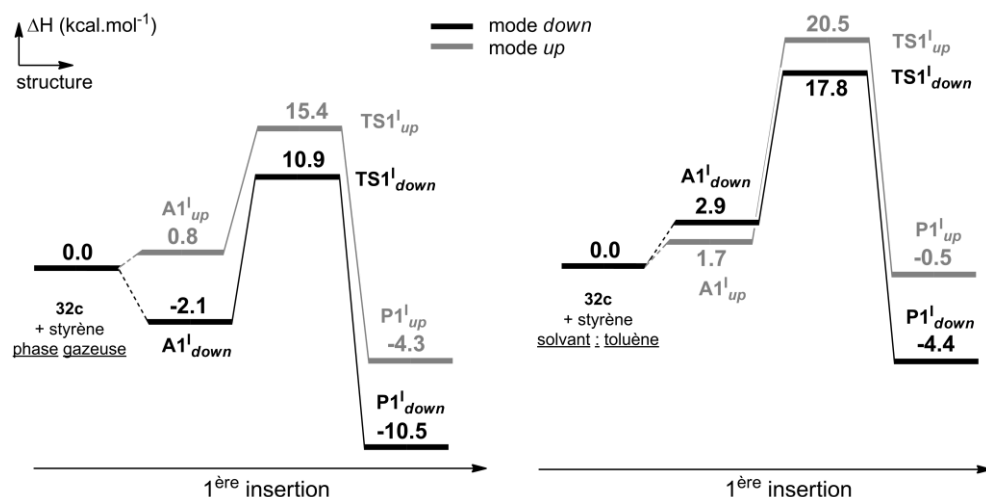


Figure 4-3 : Profils énergétiques calculés en phase gazeuse (à gauche) et en solvant (à droite) pour les premières insertions de styrène dans le complexe 32c

Compte tenu de la précision de la méthode, d'un point de vue cinétique, il est impossible de discriminer une voie réactionnelle de l'autre. En effet, il n'y a pas de sélectivité cinétique puisque la différence énergétique entre les barrières d'activation est de $2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en solvant et de $4,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en phase gazeuse. De plus, le produit d'insertion *down* est thermodynamiquement privilégié de $3,9 \text{ kcal/mol}^{-1}$ et de $6,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette différence entre les deux modes peut être attribuée à la gêne stérique liée à l'orientation du groupement phényle (vers le ligand Cp ou Flu) (Figure 4-4). Ce résultat est en accord avec les calculs réalisés en phase gazeuse. En effet, les deux études indiquent une préférence pour l'insertion de styrène où le groupement phényle est orienté vers le ligand le moins encombré. Toutefois, une augmentation des barrières énergétiques est observée en solvant ($\Delta H^\ddagger = 17,8$ comparé à $13,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le mode *down* et $20,5$ à $15,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le mode *up*).

Tableau 4-2 : Paramètres géométriques des structures obtenues en phase gaz et en solvant aux différentes étapes de la réaction d'insertion du styrène selon le mode 2,1-. Les distances sont en Å et les angles en degrés

			Nd– C ₁ ^{allyle}	Nd– C ₂ ^{allyle}	Nd– C ₃ ^{allyle}	Nd– Cp _{Centre}	Nd– C ₁ ^{Flu}	Nd– C ₂ ^{Flu}	Nd– C ₅ ^{Flu}	Cp ^{cent} -Nd- Flu ^{cent}
Phase gazeuse	insertion <i>down</i>	A	2,83	2,76	2,65	2,47	2,83	2,70	2,82	107
		TS	2,88	2,80	2,78	2,48	2,82	2,69	2,83	107
		P	3,86	3,15	3,01	2,46	2,71	2,83	2,83	107
	insertion <i>up</i>	A	2,65	2,76	2,82	2,47	2,78	2,68	2,84	107
		TS	2,92	2,81	2,75	2,47	2,71	2,79	2,87	107
		P	3,80	3,16	2,98	2,49	2,78	2,80	2,97	105
solvant	insertion <i>down</i>	A	2,90	2,80	2,68	2,49	2,72	2,86	2,89	106
		TS	2,91	2,84	2,82	2,50	2,72	2,89	2,86	107
		P	3,93	3,30	3,18	2,49	2,73	2,90	2,88	106
	insertion <i>up</i>	A	2,79	2,78	2,70	2,49	2,71	2,82	2,83	107
		TS	3,00	2,85	2,78	2,49	2,74	2,88	2,94	106
		P	3,88	3,34	3,20	2,49	2,80	2,83	3,12	106

Les modifications géométriques le long du chemin réactionnel sont semblables à celle obtenues en phase gazeuse. Au niveau des adduits, la double liaison $C_{1s}=C_{2s}$ du styrène est légèrement allongée (+ 0,01 Å) et le ligand allyle reste coordonné en η^3 sur le métal. Ces adduits conduisent aux états de transition, en solvant, le ligand allyle subit un changement d'haptacité ($\eta^3 \rightarrow \eta^2$) lors de l'insertion de styrène. L'atome de carbone qui interagit avec le monomère se décoordonne du métal (Figure 4-4). Toutefois, l'insertion directe dans la coordination en η^2 indique un faible encombrement stérique et une forte acidité du métal. De plus, la double liaison du styrène est presque cassée (1,42 Å) et la liaison entre le C_2 du styrène et le néodyme est formée (2,63–2,73 Å). La liaison $C_1^{allyle}-C_{1s}$ n'est pas encore formée (2,09 Å) et le ligand allyle a relocalisé la double liaison $C_2^{allyle}-C_3^{allyle}$ (1,37 Å). Dans les produits d'insertion obtenus, cette dernière reste en interaction avec le centre métallique. Une interaction de type allylique est observée entre les C_{2s} , C_{ipso} , C_{ortho} du styrène et le néodyme.

À l'issue de la première insertion, la préférence chimique obtenue pour les calculs en phase gazeuse est conservée lors de l'implémentation du solvant. En effet, les géométries et les différences énergétiques obtenues sont similaires. Les calculs en solvant ont été réalisés sur les étapes de propagation pour vérifier la bonne cohérence des résultats. Le profil réactionnel global est présenté en fin de section.

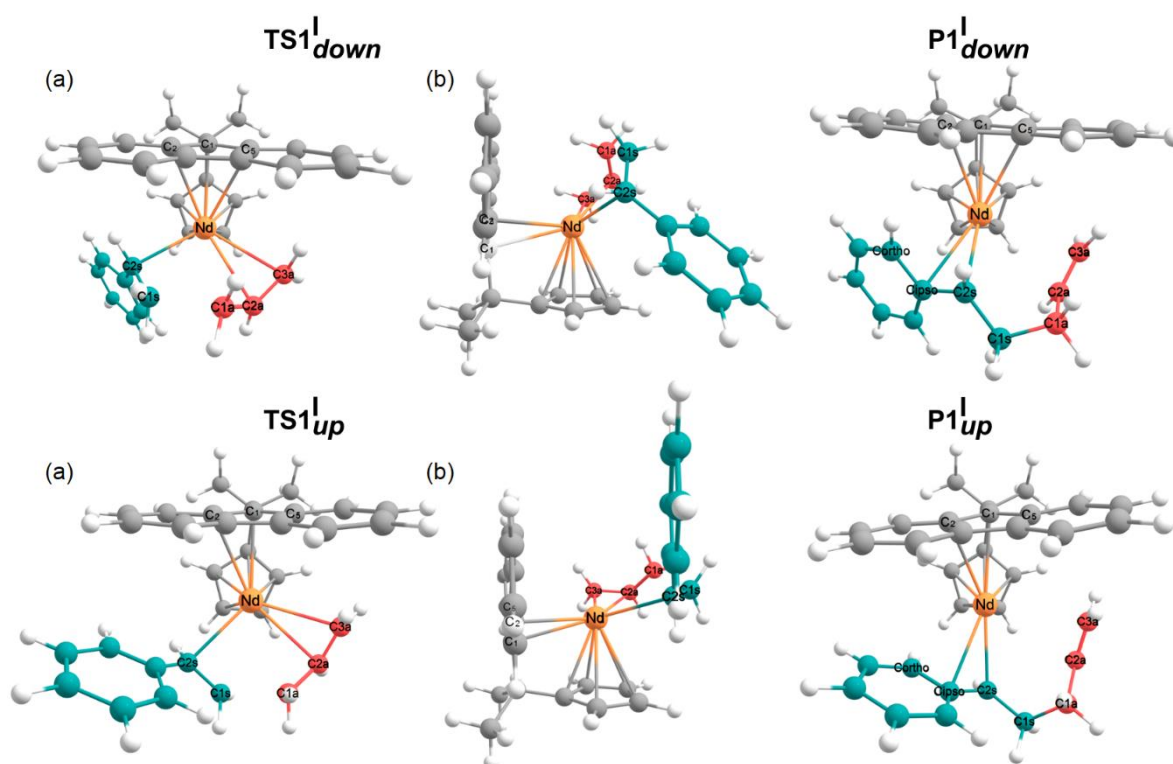


Figure 4-4 : Géométries optimisées en solvant des états de transition (a : vue de face, b : vue de côté) et des produits pour les premières insertions 2,1- de styrène dans le catalyseur 32c

4.2.2.2. Secondes et troisièmes insertions

Les profils réactionnels ont été calculés pour les secondes insertions du styrène 2,1-*down* et 2,1-*up* stationnaires (site I) et migratoires (site II), à partir du produit le plus stable issu de la première insertion ($P1^I_{down}$) (Figure 4-5). Toutes les barrières sont accessibles d'un point de

vue cinétique et incluses dans la gamme d'erreur de la méthode (ΔH^\ddagger de 17,2 à 22,5 kcal.mol⁻¹). Comme observé pour les calculs en phase gazeuse, l'augmentation des barrières par rapport à la première insertion provient de l'encombrement stérique autour du centre métallique. En effet, dans la structure des états de transition $TS2^I_{down}$ et $TS2^I_{up}$, le groupement styryle du premier styrène inséré a une coordination avec le métal en η^1 de façon à faciliter l'insertion suivante. Thermodynamiquement, le produit d'insertion $P2^I_{up}$ est le plus stable, mais la différence de 1,6 kcal.mol⁻¹ avec le produit $P2^{II}_{down}$ est plutôt faible et dans la précision de la méthode. Le produit $P2^I_{up}$ correspond à un enchaînement syndiotactique.

Les troisièmes insertions ont été calculées à partir de ce produit. La différence énergétique entre les barrières est proche (2,0 kcal.mol⁻¹) de celle calculée pour la première insertion (2,7 kcal.mol⁻¹). En effet, les états de transition possèdent des similitudes structurales (Figure 4-6). Le produit d'insertion reste de type allylique, ce qui est thermodynamiquement favorable. Le produit le plus stable $P3^I_{down}$ correspond à la configuration syndiotactique.

Les études en phase gazeuse et en solvant suggèrent que des calculs jusqu'aux troisièmes insertions sont suffisants pour évaluer la tacticité du polymère. En effet, il y a une périodicité des insertions.

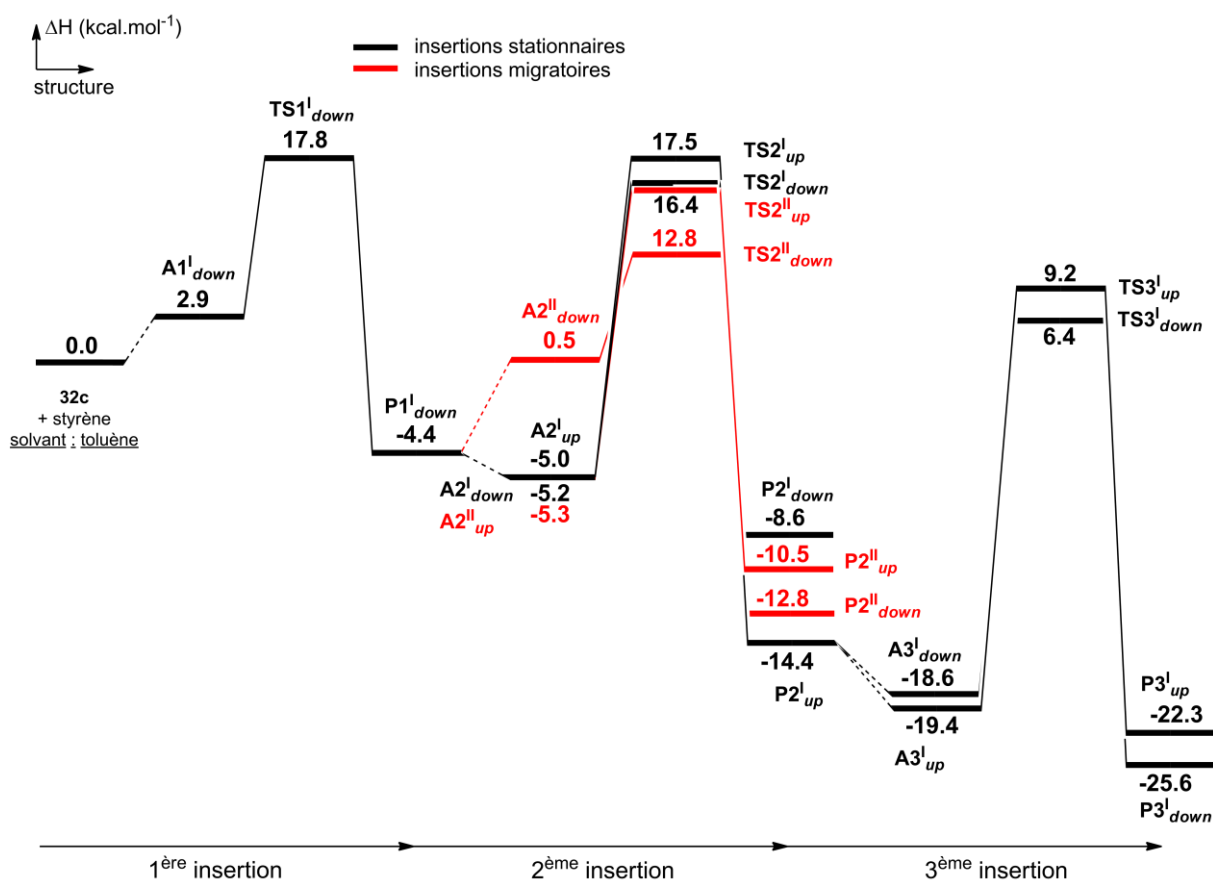


Figure 4-5 : Profil réactionnel des trois premières insertions de styrène dans le catalyseur 32c

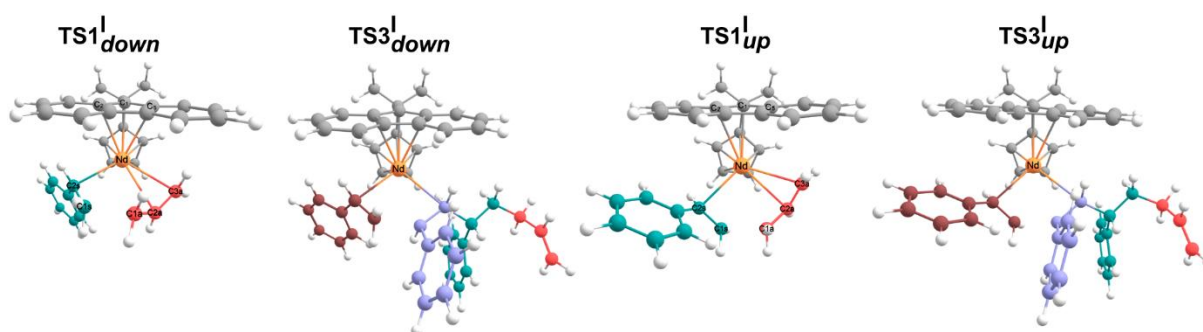


Figure 4-6 : Géométries optimisées des états de transition pour les premières et troisièmes insertions du styrène dans le catalyseur 32c

4.2.2.3. Bilan

L'ensemble de ces résultats est en accord avec ceux obtenus lors de l'étude en phase gazeuse^{142,143}, la méthode de calcul ainsi que la tacticité du polymère sont validées. En effet, l'implémentation du solvant dans les calculs n'a pas d'influence sur la chimie obtenue :

- la polymérisation du styrène s'effectue selon un mécanisme stationnaire, où le monomère entrant se coordonne sur le même site que lors de l'insertion précédente.
- l'enchaînement syndiotactique est assuré par l'insertion en alternance des énantiomères du styrène.

La production de sPS est thermodynamiquement contrôlée. En effet, l'orientation du groupement phényle a une influence sur la sélectivité des insertions de styrène, le mode *down* est préféré au niveau de la première et de la troisième étape. Les secondes insertions se déroulent selon le mode *up* pour lequel l'unité de styrène entrante tend à minimiser la répulsion stérique entre son groupement phényle et le ligand Flu.

La méthodologie de calcul développée dans le laboratoire semble donc appropriée pour l'étude de l'homopolymérisation stéréosélective du styrène et de la copolymérisation avec l'éthylène. Elle permet d'être au plus proche des conditions de synthèse en tenant compte des effets de solvation.

**Chapitre 3 : Etude théorique de
nouveaux complexes catalytiques de
type {Cp/Flu} pour l'homo- et la
copolymérisation stéréosélective du
styrène avec l'éthylène**

1. Introduction

L'incorporation d'un second monomère lors de la polymérisation stéréosélective du styrène est couramment employée pour améliorer les propriétés du sPS. Nous nous intéresserons en particulier à l'éthylène comme co-monomère qui a l'avantage d'être accessible et relativement bon marché. Dans l'introduction bibliographique, deux systèmes catalytiques efficaces pour une telle copolymérisation ont été présentés (Figure 1-1) :

- le complexe $(\text{CpMe}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$ (**1a**) développé dans le groupe de Hou⁶⁵.
- le complexe $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$ *ansa*-lanthanidocène $\{\text{Me}_2\text{C}-(\text{Cp})(\text{Flu})\}\text{Nd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{THF}$ (**32c**) synthétisé dans le groupe de Carpentier⁹².

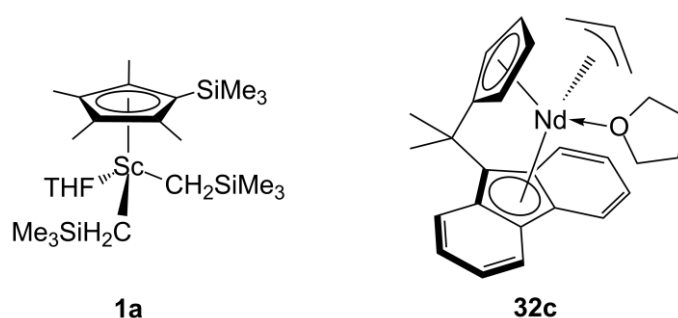


Figure 1-1 : Structures des deux complexes catalytiques efficaces pour la copolymérisation syndiosélective du styrène avec l'éthylène

Expérimentalement, le complexe **32c** produit des copolymères sPS-*co*-PE à enchaînement aléatoire avec une large gamme de composition (teneurs en styrène jusqu'à 97%). Les complexes $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$ sont attractifs au niveau industriel, par rapport aux complexes cationiques à base de scandium : ils offrent une meilleure résistance thermique ($T_{\text{polymérisation}} > 100^\circ\text{C}$) et ils sont à base de terres rares moins coûteuses. Néanmoins, pour répondre aux attentes industrielles, les performances catalytiques doivent être améliorées. C'est dans cette optique que nous avons étudié l'influence des modifications de la structure des ligands sur la réactivité.

Ce chapitre s'organise en quatre parties. L'étude de la copolymérisation styrène-éthylène par le complexe $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$ de référence (**32c**) sera présentée dans un premier temps. Dans une seconde partie, nous discuterons de l'influence des substituants sur le ligand allyle sur l'homopolymérisation du styrène et la copolymérisation avec l'éthylène. Les variations des substituants sur le ligand Flu seront présentées dans une troisième partie. Le chapitre sera clôt par l'étude de l'étape de terminaison et des réactions secondaires pour le complexe le plus actif en copolymérisation styrène-éthylène.

Les différents complexes $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$ étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés et testés en (co)polymérisation lors d'un travail de thèse réalisé dans le groupe de Carpentier. Nous pourrions donc comparer nos résultats théoriques avec les observations expérimentales.

2. Etude de la copolymérisation du styrène avec l'éthylène pour le complexe de référence

Pour étudier le mécanisme de copolymérisation du styrène avec l'éthylène, les calculs ont été réalisés selon les chemins réactionnels représentés sur la Figure 2-1. Le complexe **32c** a été choisi comme référence pour notre étude théorique. Par la suite, cela nous permettra de mettre en évidence l'influence des substituants sur les ligands allyle et Flu sur la réaction de polymérisation.

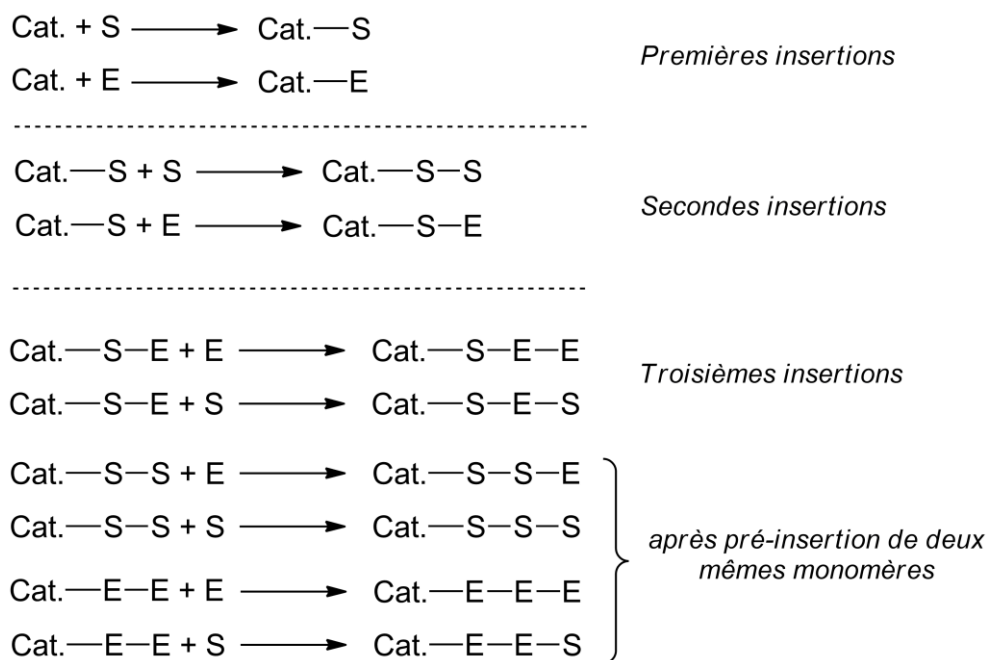


Figure 2-1 : Différentes insertions d'éthylène (E) et de styrène (S) dans le complexe catalytique (Cat.) étudiées théoriquement

2.1. Premières insertions

Les profils énergétiques ont été calculés pour l'étape d'initiation du mécanisme de copolymérisation avec l'insertion de styrène et d'éthylène dans la liaison métal-allyle (Figure 2-2). D'un point de vue cinétique, l'état de transition $TS1^I_E$ est plus stable de 3,3 kcal.mol⁻¹ comparé au $TS1^I_{down}$ mais cette différence est incluse dans la gamme d'erreur de la méthode. Elle est principalement due à l'encombrement stérique autour du centre métallique qui est plus important dans le cas de l'insertion de styrène. En effet, dans la structure des états de transition, le ligand allyle est coordonné en η^3 sur le métal pour $TS1^I_E$ et η^2 pour $TS1^I_{down}$ (Figure 2-3).

La première insertion est contrôlée par la thermodynamique, et favorise l'insertion de styrène de 4,6 kcal.mol⁻¹ ($P1^I_{down}$). Le produit $P1^I_E$ obtenu avec l'algorithme suivant la coordonnée réactionnelle (IRC) est thermodynamiquement favorable (de -5,4 kcal.mol⁻¹) en raison d'une interaction résiduelle stabilisante entre la double liaison terminale du ligand allyle et le centre métallique (Figure 2-4). La relaxation de la chaîne conduit à un produit $P1^I_{E-relax}$ endothermique de 0,2 kcal.mol⁻¹. Ce résultat confirme que la formation d'un produit alkyle à partir d'un composé allylique n'est thermodynamiquement pas favorable^{142,143}.

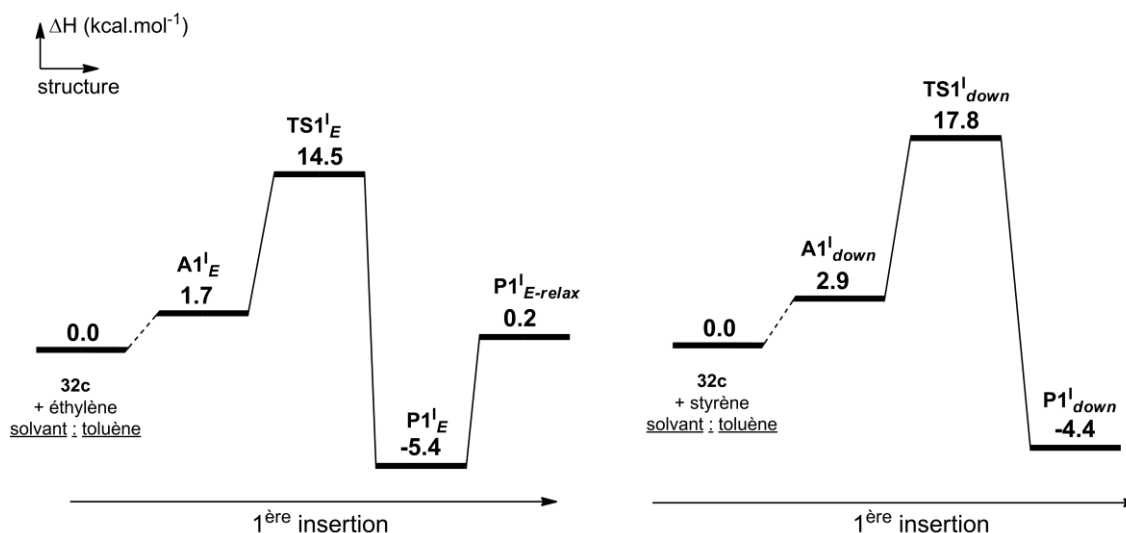


Figure 2-2 : Profils énergétiques pour les premières insertions d'éthylène (à gauche) et de styrène (à droite) dans le complexe 32c

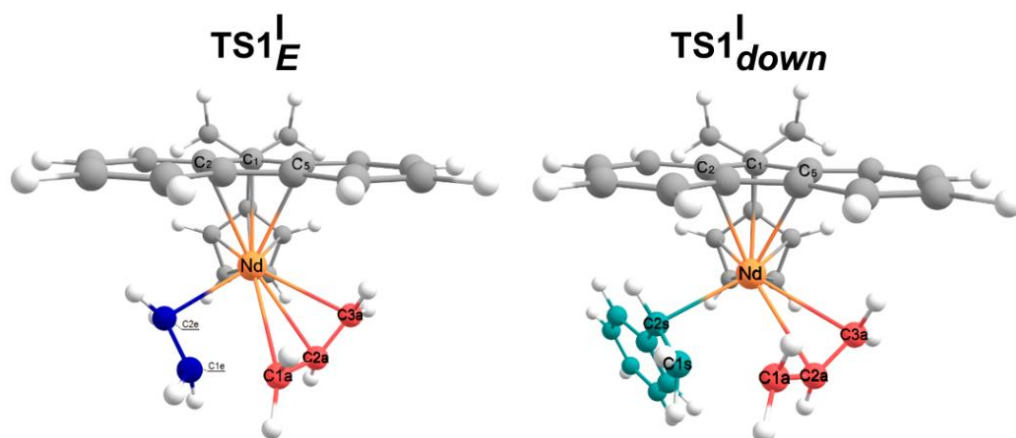


Figure 2-3 : Géométries optimisées des états de transition pour les premières insertions d'éthylène (à gauche) et de styrène (à droite) dans le complexe 32c

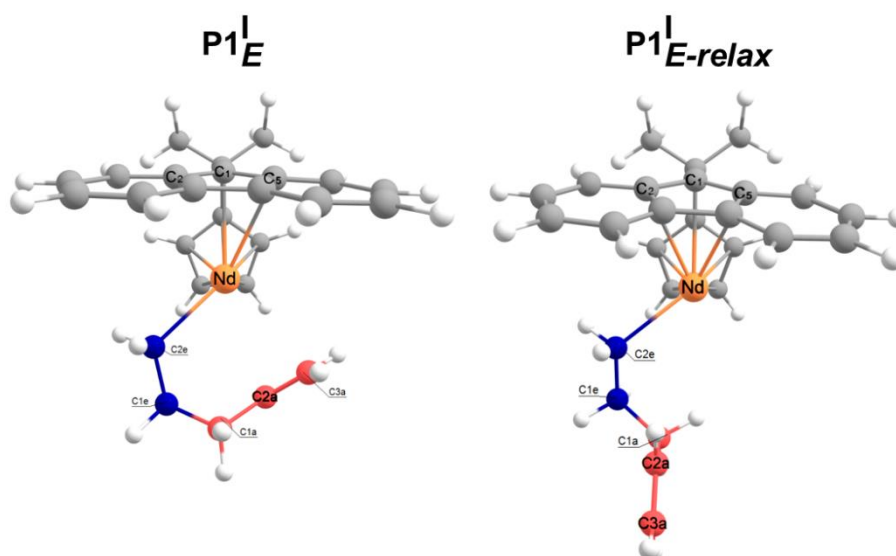


Figure 2-4 : Géométries optimisées du produit d'insertion de l'éthylène dans le complexe 32c. Le produit issu du calcul d'IRC est présenté à gauche et son isomère relaxé à droite

2.2. Secondes insertions après pré-insertion de styrène

Comme l'insertion de styrène est thermodynamiquement favorisée à la première étape, les secondes insertions ont été étudiées à partir du produit $P1^{I}_{down}$ (Figure 2-5). Les profils réactionnels ont été calculés, comme dans le cas de l'homopolymérisation du styrène, pour deux mécanismes de contrôle de bout de chaîne (insertions stationnaires et migratoires).

D'un point de vue cinétique, il existe une préférence pour l'insertion d'éthylène selon un mécanisme de polymérisation migratoire (insertions en alternance entre site I et II). En effet, $TS2^{II}_E$ est plus stable de 8,8 kcal.mol⁻¹ comparé à $TS2^{I}_{up}$ et de 4,8 kcal.mol⁻¹ comparé à $TS2^{I}_E$. Cette différence peut être expliquée par l'analyse des géométries (Figure 2-6). Le groupement styryle du premier styrène inséré reste coordonné en η^2 sur le métal dans la structure $TS2^{II}_E$ (Nd-C_{2s} = 2,97 Å, Nd-C_{ipso} = 2,91 Å, Nd-C_{ortho} = 2,87 Å). Cependant, dans les deux autres structures, ce groupement est coordonné η^1 assimilable à un groupe alkyle (Nd-C_{2s} = 2,84 Å, Nd-C_{ipso} = 3,67 Å, Nd-C_{ortho} = 3,85 Å pour $TS2^{I}_{up}$ et Nd-C_{2s} = 2,81 Å, C_{ipso} = 4,11 Å, Nd-C_{ortho} = 4,62 Å pour $TS2^{I}_E$).

En ce qui concerne les produits de la deuxième insertion, la présence d'une interaction π entre le groupement phényle du premier styrène inséré et le métal tend à stabiliser de 5,0 kcal.mol⁻¹ le produit $P2^{II}_E$ par rapport à $P2^{I}_E$ (Figure 2-7). Par conséquent, à cette étape, le monomère d'éthylène sera préférentiellement inséré selon le mécanisme migratoire.

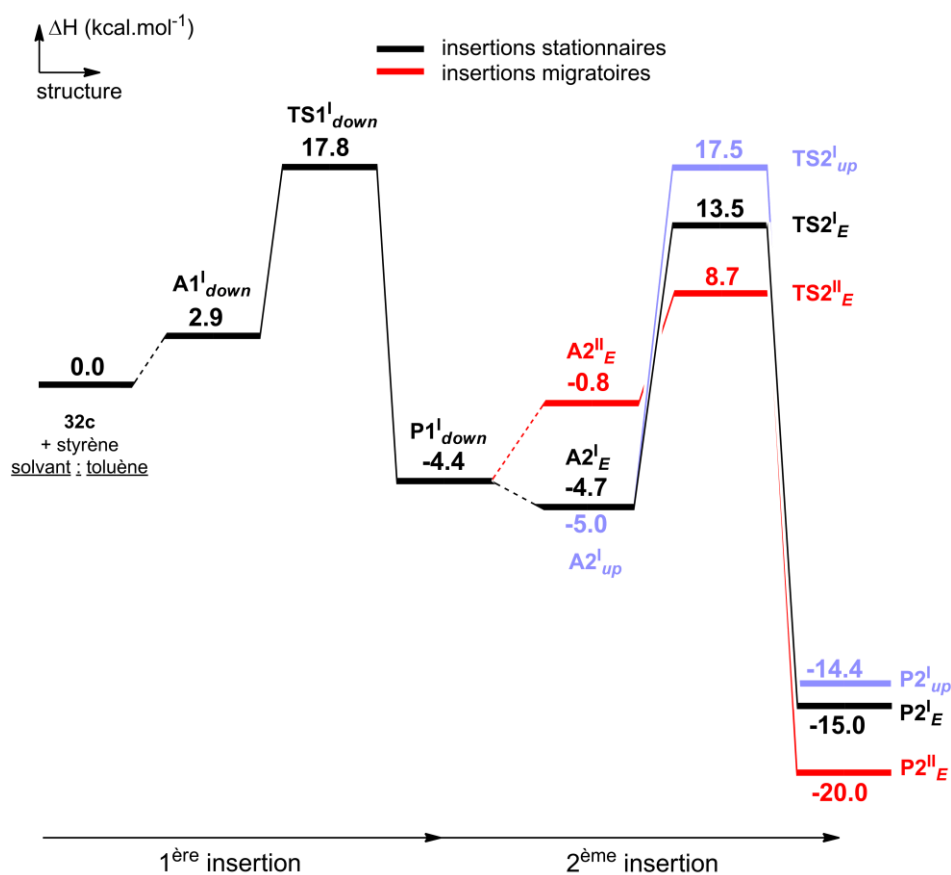


Figure 2-5 : Profils énergétiques pour la seconde insertion d'éthylène stationnaire (site I) et migratoire (site II) dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène selon le mode 2,1-down. La deuxième insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

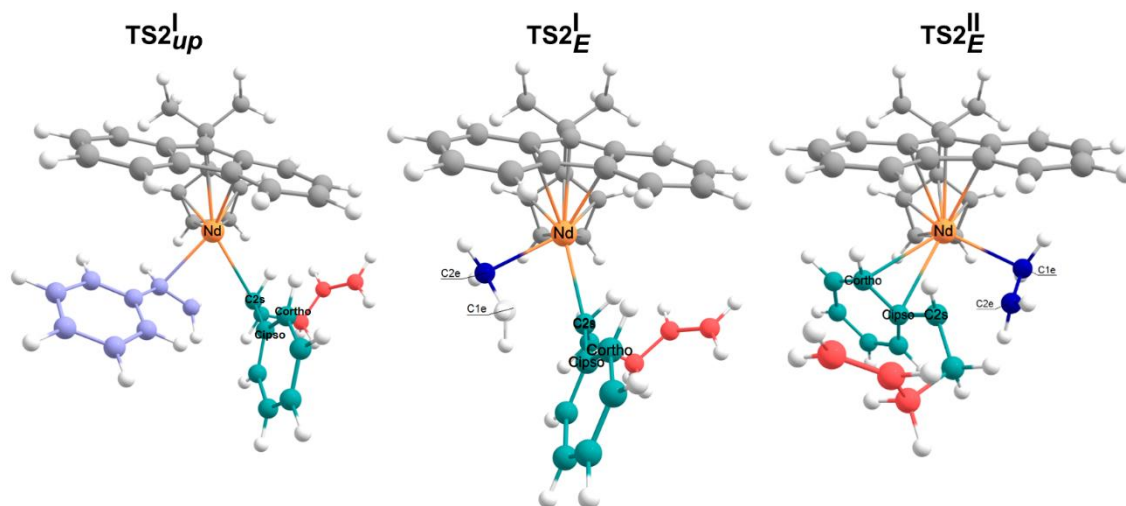


Figure 2-6 : Géométries optimisées des états de transition pour les secondes insertions dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène

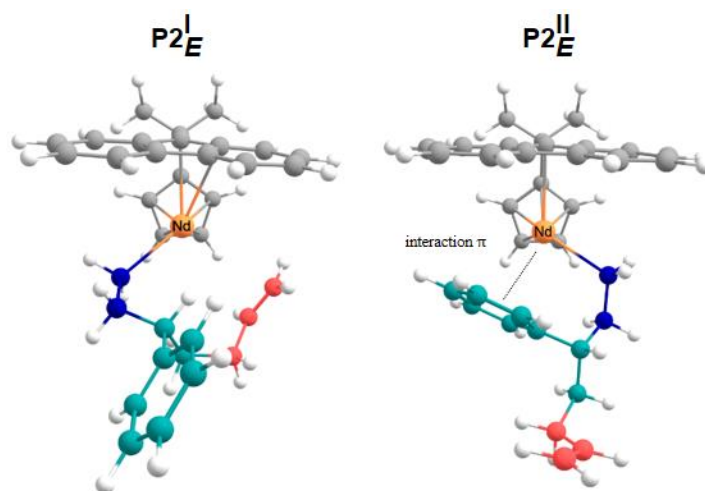


Figure 2-7 : Géométries optimisées des produits issus de la seconde insertion d'éthylène (stationnaire à gauche et migratoire à droite) dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène

2.3. Troisièmes insertions

Compte tenu des résultats précédents, les troisièmes insertions ont été calculées dans le cas d'une insertion d'un monomère de styrène puis d'un éthylène (Figure 2-8). Les profils réactionnels indiquent une compétition cinétique et que l'état de transition pour l'insertion d'éthylène est plus stable que celui du styrène ($TS3^I_E/TS3^I_{down} = 4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ce résultat est probablement lié à la diminution de la gêne stérique autour du métal (Figure 2-9). De plus, les deux produits d'insertion sont dans la même gamme d'énergie ($P3^I_E/P3^I_{down} = 1,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$). En tenant compte de la précision de la méthode, il n'est donc pas possible de discriminer une voie réactionnelle de l'autre. L'analyse des géométries signale que les chaînes en croissance sont similaires dans les deux produits (Figure 2-10). Le produit $P3^I_{down}$ est de type allylique et légèrement plus stable que $P3^I_E$.

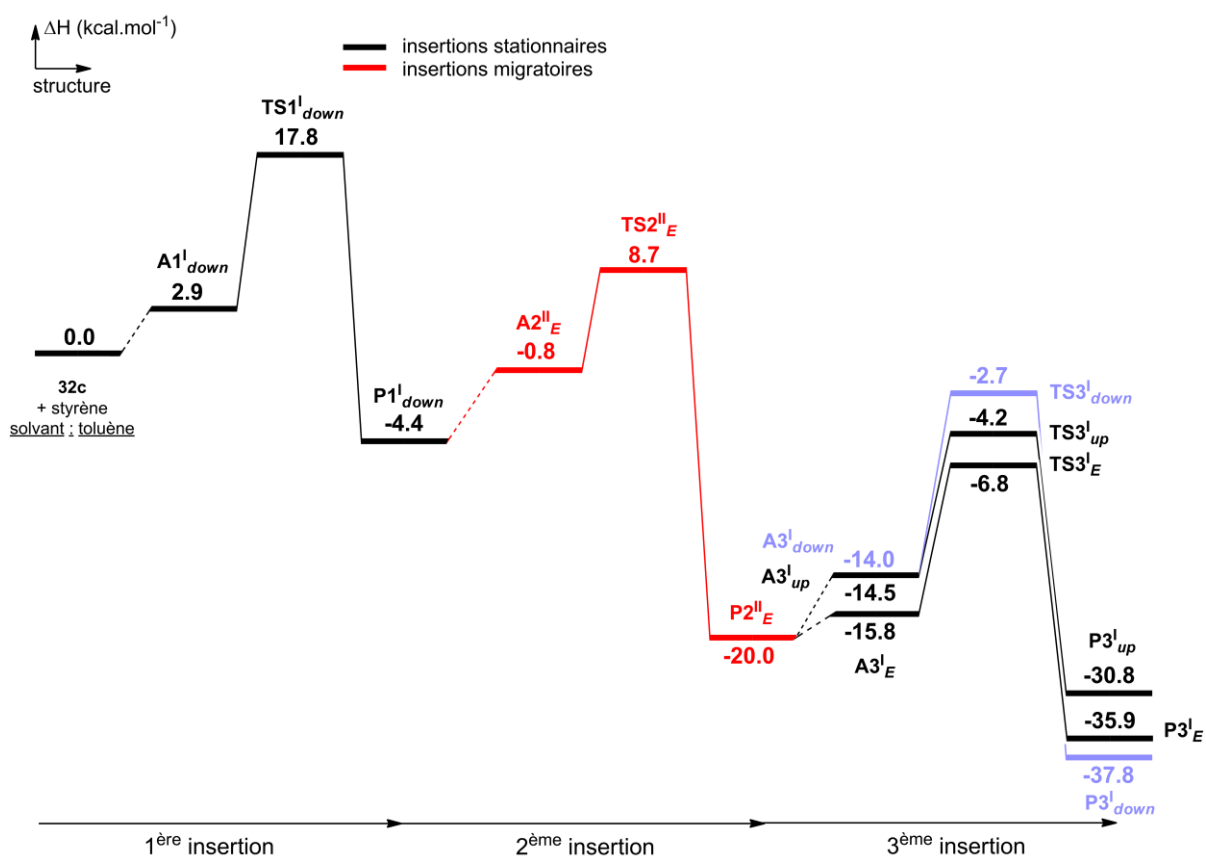


Figure 2-8 : Profils énergétiques pour les troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène selon le mode 2,1-down et une seconde insertion d'éthylène selon le mode migratoire. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

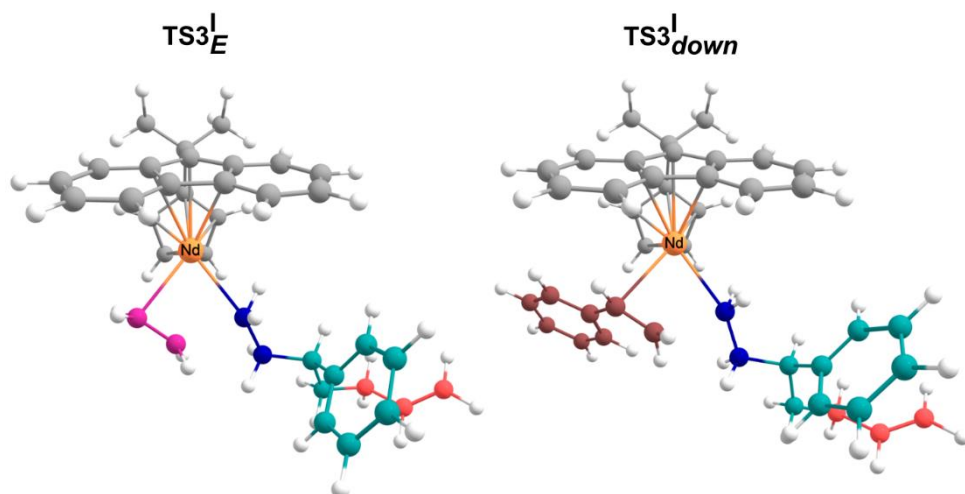


Figure 2-9 : Géométries optimisées des états de transition pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène selon le mode 2,1-down et une seconde insertion d'éthylène selon le mode migratoire

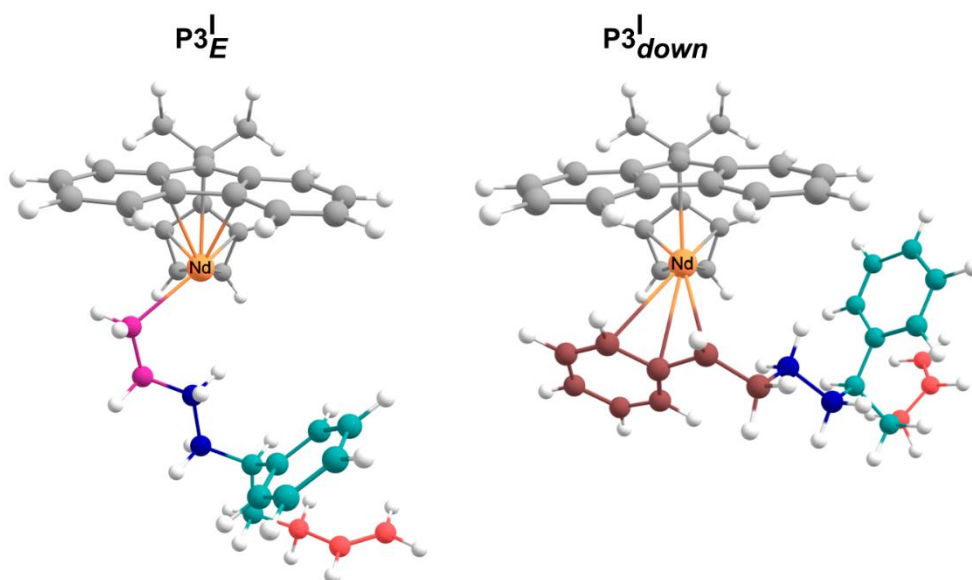


Figure 2-10 : Géométries optimisées des produits pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après une première insertion de styrène selon le mode 2,1-down et une seconde insertion d'éthylène selon le mode migratoire

2.4. Troisièmes insertions après pré-insertion de deux monomères d'éthylène ou de styrène

La réactivité après deux insertions consécutives du même monomère a été étudiée pour obtenir de plus amples informations sur la nature du copolymère. Les calculs de la seconde étape ont mis en évidence que la polymérisation de l'éthylène se déroule préférentiellement selon un mécanisme migratoire ($P2^{II}_E$). A l'étape suivante, il n'y a plus de sélectivité cinétique entre les deux monomères de styrène et d'éthylène ($TS3^I_E/TS3^I_{down} = 3,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Thermodynamiquement, le produit d'insertion $P3^I_{down}$ est le plus stable. Cependant, la différence énergétique avec le produit $P3^I_E$ est comprise dans la gamme haute d'erreur de la méthode ($2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette différence se reflète dans les géométries qui présentent des chaînes en croissances similaires (Figure 2-12 et Figure 2-13).

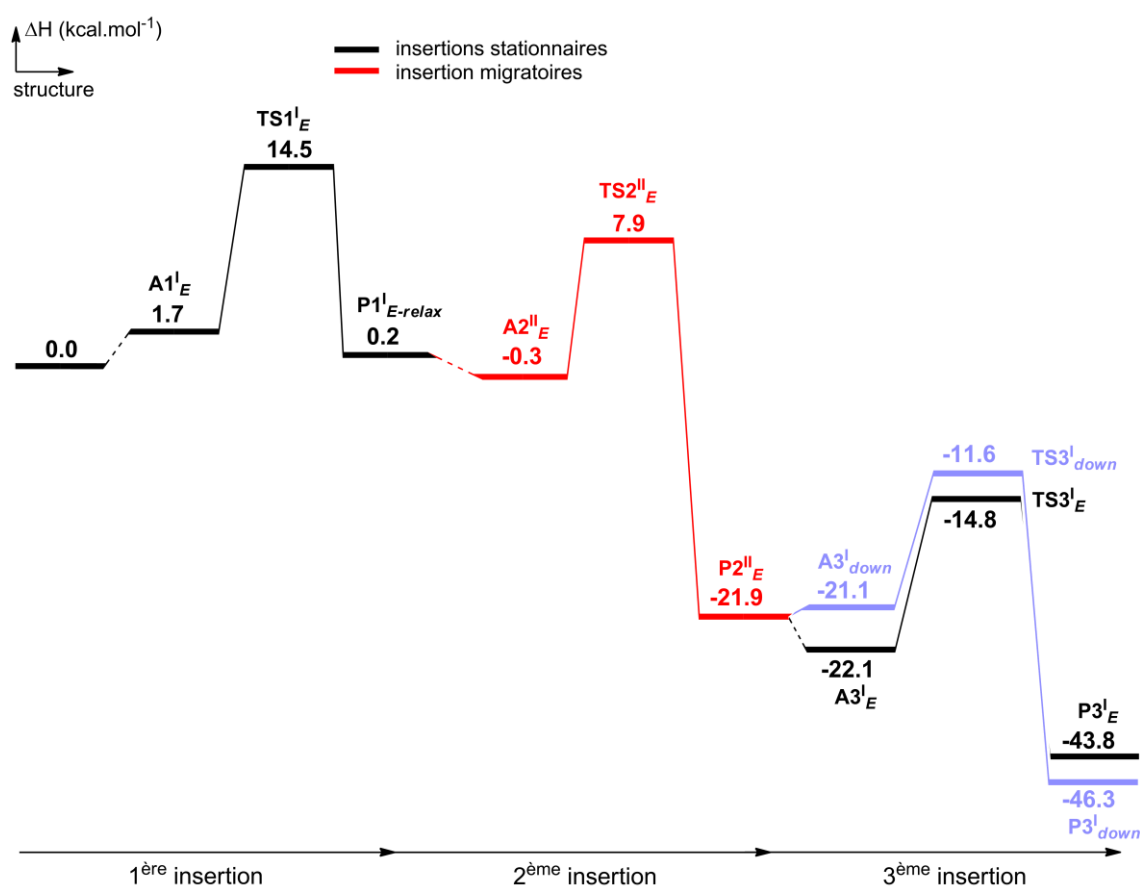


Figure 2-11 : Profils énergétiques pour les troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères d'éthylène selon le mode migratoire. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

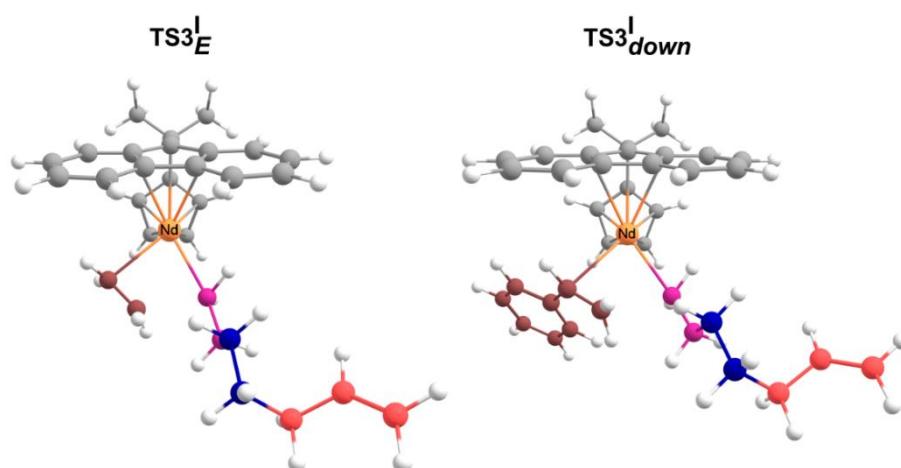


Figure 2-12 : Géométries optimisées des états de transition pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères d'éthylène selon le mode migratoire

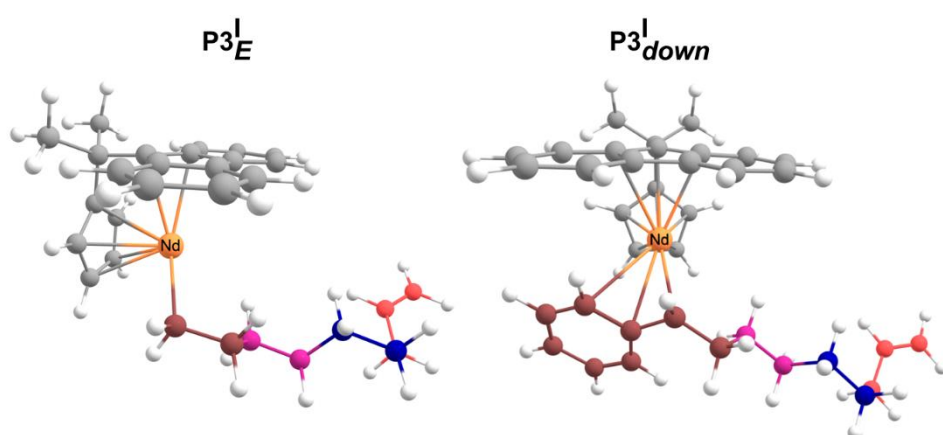


Figure 2-13 : Géométries optimisées des produits pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères d'éthylène selon le mode migratoire

De la même manière, les calculs ont été effectués pour les troisièmes insertions après pré-insertion de deux monomères de styrène. La différence $TS3^I_E/TS3^I_{down}$ est de 1,3 kcal.mol⁻¹ ce qui est à nouveau inclus dans la précision de la méthode. D'un point de vue géométrique, les chaînes en croissance sont similaires dans les structures des états de transition ainsi que dans celles des produits (Figure 2-15 et Figure 2-16). Au niveau de la thermodynamique, cela entraîne une compétition entre les deux monomères puisque la différence énergétique (0,5 kcal.mol⁻¹) est incluse dans la gamme d'erreur de la méthode de calcul. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment.

Les calculs indiquent que lorsque deux unités du même monomère sont insérées consécutivement, il ne semble pas avoir de sélectivité à l'étape suivante.

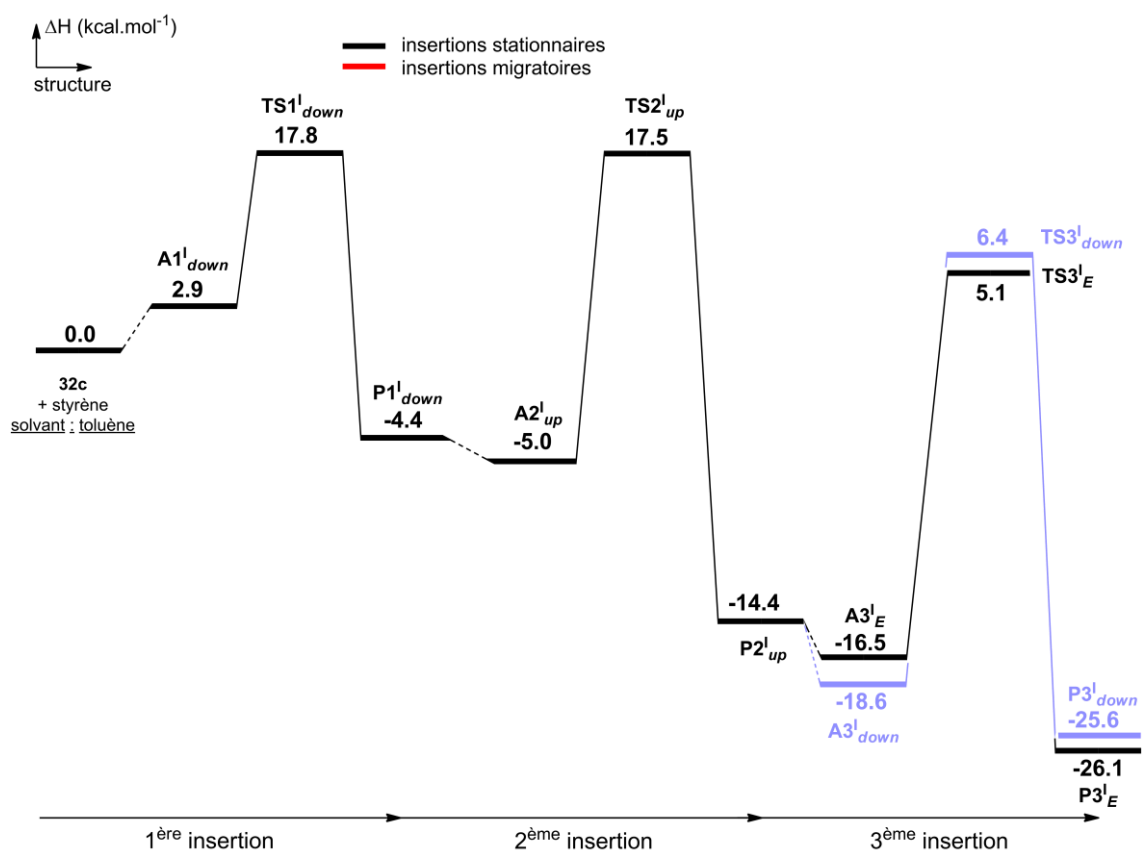


Figure 2-14 : Profils énergétiques pour les troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères de styrène selon le mode stationnaire. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

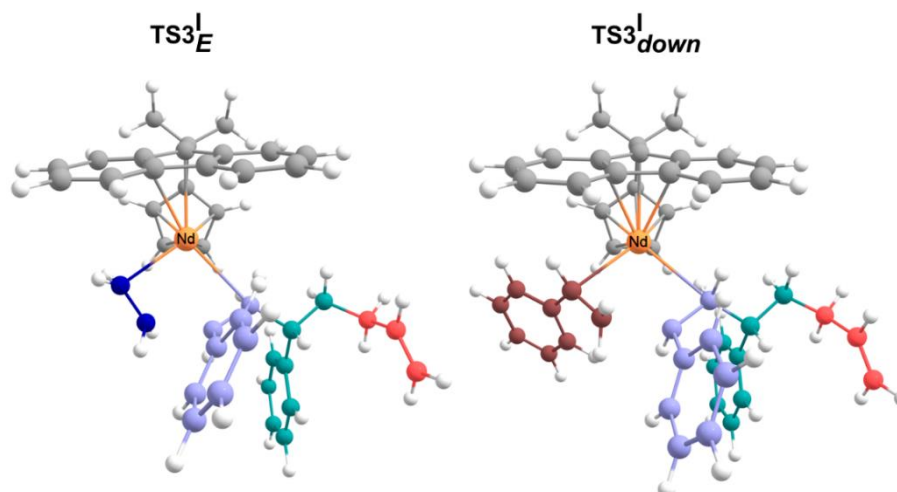


Figure 2-15 : Géométries optimisées des états de transition pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères de styrène selon le mode stationnaire

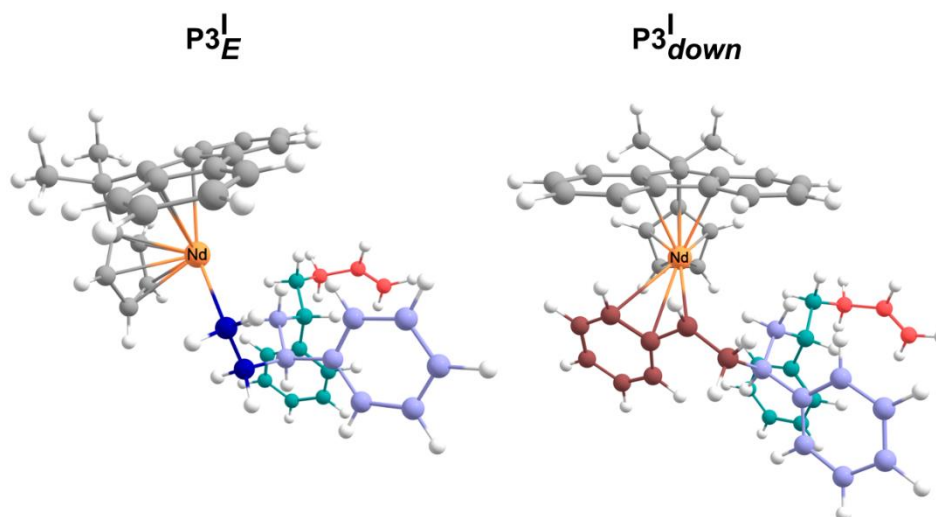


Figure 2-16 : Géométries optimisées des produits pour les troisièmes insertions dans le complexe 32c, après insertion de deux monomères de styrène selon le mode stationnaire

2.5. Bilan

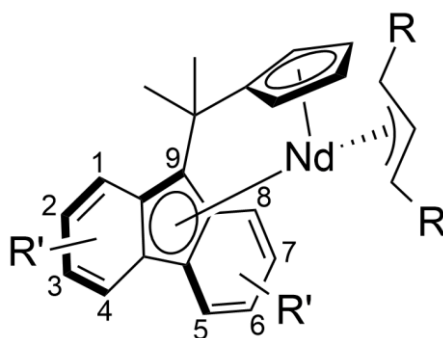
Nous avons réalisé la première étude théorique qui traite de façon exhaustive, jusqu'aux troisièmes insertions, la copolymérisation styrène-éthylène catalysée par le complexe **32c**. L'ensemble des résultats suggèrent la production de copolymères sPS-*co*-PE à enchaînement aléatoire, en accord avec les observations expérimentales.

Le complexe **32c** a été choisi comme référence pour notre étude théorique. Nous allons maintenant étudier les performances catalytiques de nouveaux systèmes {Cp/Flu}, variantes du complexe **32c**, pour l'homopolymérisation syndiosélective du styrène et sa copolymérisation avec l'éthylène. Afin d'éviter les redondances nous ne mettrons l'accent que sur les différences de réactivité avec le complexe **32c**.

3. Etude de l'influence des substituants sur le ligand allyle

Dans un premier temps, nous avons modélisé un nouveau complexe {Cp/Flu} dans lequel le ligand allyle porte des substituants encombrants triméthylsilyle en position 1 et 3 [{CMe₂(Cp)(Flu)}Nd(1,3-C₃H₃(SiMe₃)₂)] (**1-Nd**) (Figure 3-1). Cette étude vise à identifier l'influence de ces substituants sur la réactivité. Les chemins réactionnels ont été calculés dans le cas de l'homopolymérisation du styrène et sa copolymérisation avec l'éthylène par le complexe **1-Nd**.

Bien que ce complexe ne soit pas étudié expérimentalement, une série de différents complexes {Me₂C(Cp)(R₂Flu)}Nd(1,3-C₃H₃(SiMe₃)₂) (Figure 3-1) portant des groupements triméthylsilyle sur le ligand allyle a été synthétisée dans le groupe de Carpentier¹⁵⁷. Par rapport au complexe de référence (**32c**), les complexes **2-Nd** et **5-Nd** ont leurs ligands allyle et Flu substitués. Il nous a donc semblé nécessaire de réaliser deux études pour discerner l'influence des substituants sur le ligand allyle (**1-Nd**) de celle sur le ligand fluorényle (**2-Nd**, **5-Nd**) sur la réaction de (co)polymérisation. Ce dernier point fera l'objet de la section 4.



1-Nd (R= SiMe₃, R'= H)
2-Nd (R= SiMe₃, R'= 2,7-*t*Bu₂)
5-Nd (R= SiMe₃, R'= 3,6-*t*Bu₂)

Figure 3-1 : Structure des différents complexes de type {Cp/Flu} étudiés

3.1. Homopolymérisation du styrène

3.1.1. Modélisation du catalyseur

L'optimisation de la géométrie du catalyseur indique un environnement plus encombré autour du centre métallique (Figure 3-2). Les paramètres géométriques calculés (Tableau 3-1) signalent un changement d'haptacité ($\eta^3 \rightarrow \eta^2$) des ligands allyle et Flu par rapport au complexe non-substitué **32c**. Ces modifications entraînent une augmentation de la charge du métal (de +1,8 à +2,0). De plus, l'angle de morsure diminue (de 107° à 105°) pour minimiser la répulsion stérique entre les groupements SiMe₃ présents sur l'allyle et le ligand Flu.

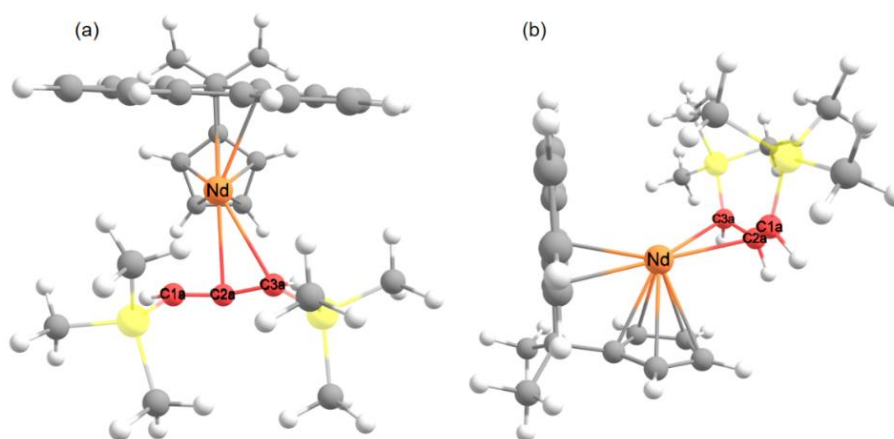


Figure 3-2 : Géométrie optimisée du catalyseur 1-Nd (a : vue de face, b : vue de côté)

Tableau 3-1 : Paramètres géométriques et charges des complexes 1-Nd et 32c. Les distances sont en Å et les angles en degrés

	1-Nd	32c
δ_{Nd}	2,00	1,80
$\delta_{C_1^{allyle}}$	-1,05	-0,79
$\delta_{C_2^{allyle}}$	-0,23	-0,26
$\delta_{C_3^{allyle}}$	-1,11	-0,81
$Cp^{cent}-Nd-Flu^{cent}$	105	107
Moyenne Nd-C _{Cp}	2,75	2,75
Nd-C _{CpCentre}	2,46	2,47
Moyenne Nd-C _{Flu}	3,01	2,91
Nd-Flu _{Centre}	2,64	2,64
Nd-C _{1^{allyle}}	2,94	2,76
Nd-C _{2^{allyle}}	2,79	2,79
Nd-C _{3^{allyle}}	2,85	2,74

3.1.2. Premières insertions

Comme lors de l'étude réalisée pour le complexe 32c, quatre modes d'insertion ont été calculés (Figure 3-3).

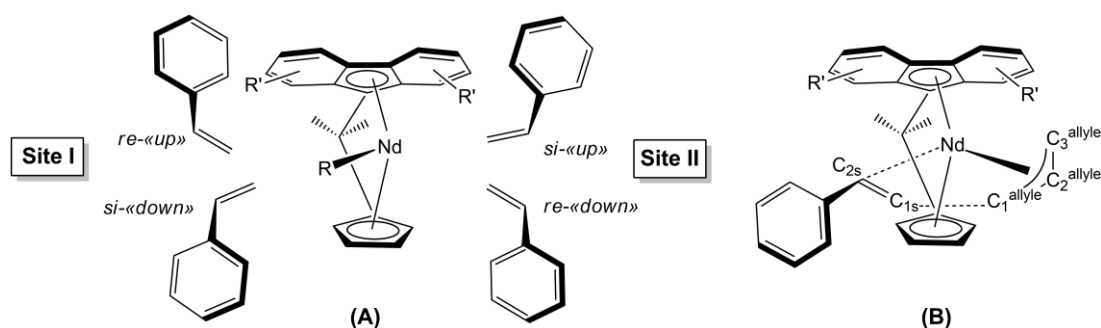


Figure 3-3 : (A) Nomenclature utilisée dans la thèse où R représente le ligand allyle et R' les substitutions sur le ligand Flu ; (B) Numérotation utilisée pour les atomes de carbone du ligand allyle

Les profils énergétiques ont été calculés pour les insertions du styrène 2,1-*down* et 2,1-*up* dans la liaison Nd–allyle (Figure 3-4). Il y a une préférence cinétique pour le mode *down*. En effet, la différence énergétique entre les barrières TS1_{up}^I et TS1_{down}^I est de 5,9 kcal.mol⁻¹ ce qui est inclus dans la gamme haute d'erreur de la méthode. Cette différence, comme pour le complexe **32c**, peut être liée à la gêne stérique. En effet, dans l'état de transition TS1_{up}^I , le groupement phényle est orienté en direction du ligand Flu qui est le plus encombrant.

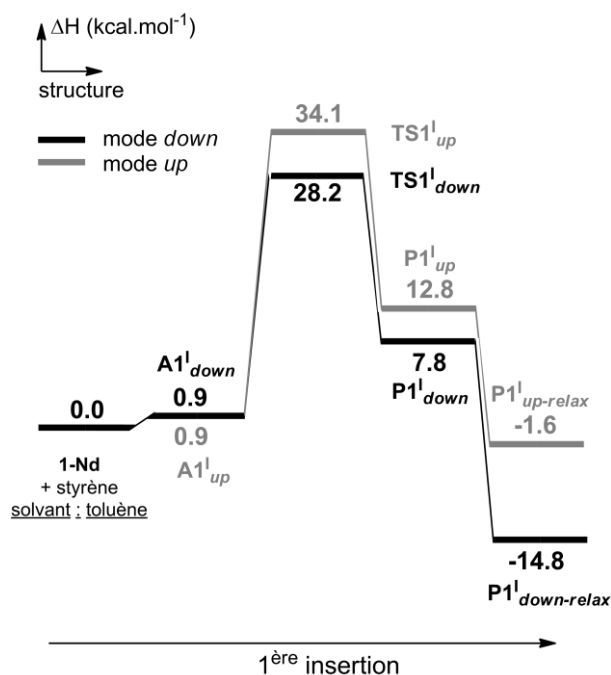


Figure 3-4 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène dans le complexe 1-Nd

Une analyse des géométries indique que, comme dans l'adduit A1_{up}^I ($\text{Nd}-\text{C}_1^{\text{allyle}} = 2,92 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_2^{\text{allyle}} = 2,76 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_3^{\text{allyle}} = 2,74 \text{ \AA}$), l'allyle reste coordonné en η^2 sur le métal dans la structure de TS1_{up}^I ($\text{Nd}-\text{C}_1^{\text{allyle}} = 3,14 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_2^{\text{allyle}} = 2,84 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_3^{\text{allyle}} = 2,90 \text{ \AA}$) (Figure 3-3). Cette coordination est maintenue grâce à une modification dans le mode de coordination du ligand Flu sur le métal (Figure 3-5). Le ligand Flu peut facilement adopter différentes hapticités ($\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$). En effet, ce dernier est maintenant coordonné via son cycle à 6 atomes de carbone qui est le moins nucléophile. Ce phénomène (appelé « *ring slippage* ») est caractéristique de tels complexes catalytiques lors de la polymérisation d'oléfines^{142,158}.

Un tel glissement de coordination du ligand Flu n'est pas observé dans la structure du TS1_{down}^I (Figure 3-5). Toutefois, dans ce dernier, le ligand allyle adopte une coordination réduite en η^1 ($\text{Nd}-\text{C}_1^{\text{allyle}} = 3,27 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_2^{\text{allyle}} = 2,79 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_3^{\text{allyle}} = 2,97 \text{ \AA}$) sur le métal comparé à η^3 dans l'adduit ($\text{Nd}-\text{C}_1^{\text{allyle}} = 2,86 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_2^{\text{allyle}} = 2,75 \text{ \AA}$, $\text{Nd}-\text{C}_3^{\text{allyle}} = 2,78 \text{ \AA}$). Cette modification de coordination est à l'origine de l'augmentation de la barrière d'activation (28,2 kcal.mol⁻¹) par rapport au complexe non-substitué **32c** (17,8 kcal.mol⁻¹).

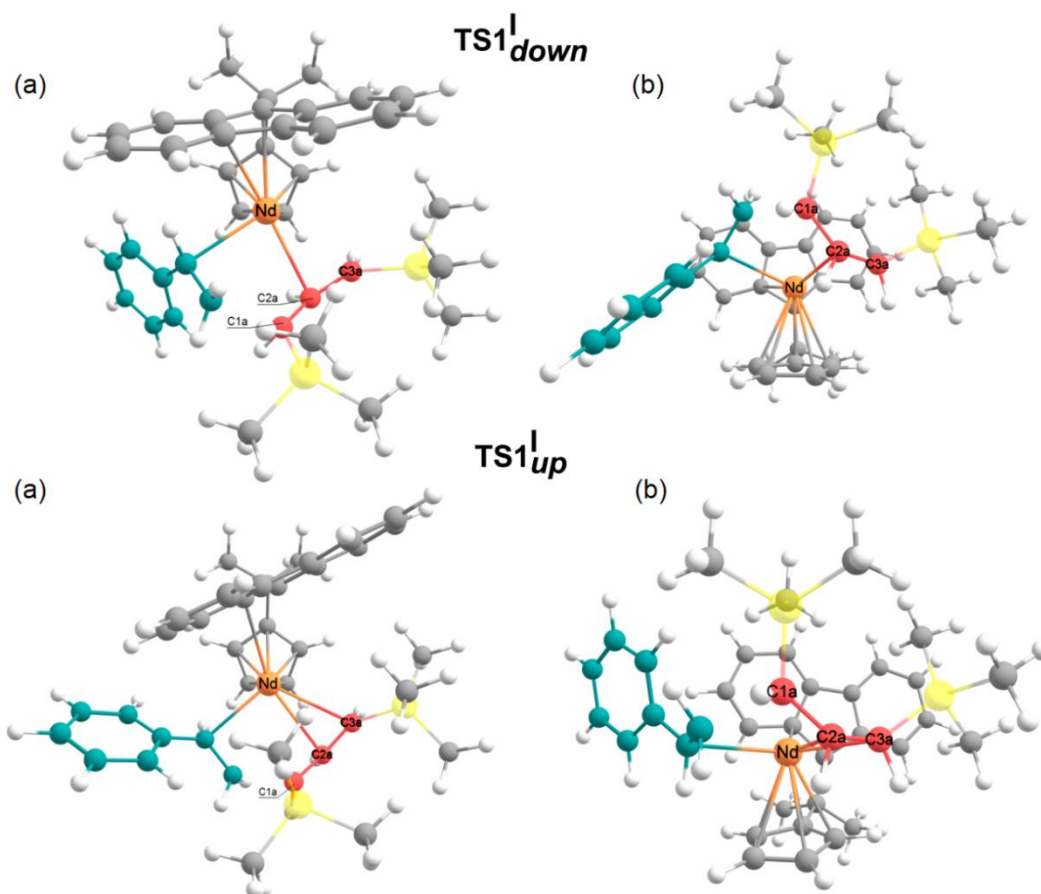


Figure 3-5 : Géométries optimisées des états de transition (a : vue de face, b : vue de dessous) pour les premières insertions de styrène dans le catalyseur 1-Nd

L'analyse NBO des charges donne des informations supplémentaires sur la hauteur des barrières d'activation (Tableau 3-2). Lors de cette insertion, l'atome C_3^{allyle} doit jouer le rôle d'assistant nucléophile en maintenant l'interaction avec le centre métallique. L'atome C_1^{allyle} doit être le plus nucléophile afin d'assurer le couplage C-C. Cependant, l'étude NBO indique une relocalisation de la charge sur l'atome C_3^{allyle} qui ne peut plus assurer l'assistance nucléophile. Cette relocalisation, liée à l'encombrement stérique de l'allyle, induit une augmentation des barrières d'activation par rapport au complexe **32c** ($\Delta H^\ddagger = 28,2$ comparé à $17,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $TS1^I_{down}$ et $\Delta H^\ddagger = 34,1$ comparé à $20,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $TS1^I_{up}$).

Tableau 3-2 : Charges des atomes de carbone de l'allyle dans les états de transition $TS1^I_{down}$ et $TS1^I_{up}$ pour le complexe 1-Nd

Structure	$\delta C_1^{\text{allyle}}$	$\delta C_2^{\text{allyle}}$	$\delta C_3^{\text{allyle}}$
$TS1^I_{down}$	-0,88	-0,28	-0,89
$TS1^I_{up}$	-0,90	-0,24	-0,92

Les produits obtenus à partir des calculs d'IRC présentent une interaction résiduelle entre la double liaison terminale de l'allyle et le centre métallique, qui force le groupement styryle à être coordonné η^1 sur le métal (complexe alkyle). Comme pour le complexe **32c**, la formation de ces produits est endothermique. En effet, la formation d'un alkyle à partir d'un

composé allylique n'est thermodynamiquement pas favorable^{142,143}. Une relaxation supplémentaire de la chaîne de polymère permet d'obtenir les produits sous forme allylique qui sont stabilisés de 22,6 kcal.mol⁻¹ pour **P1^I_{down-relax}** et de 14,4 kcal.mol⁻¹ pour **P1^I_{up-relax}** (Figure 3-6).

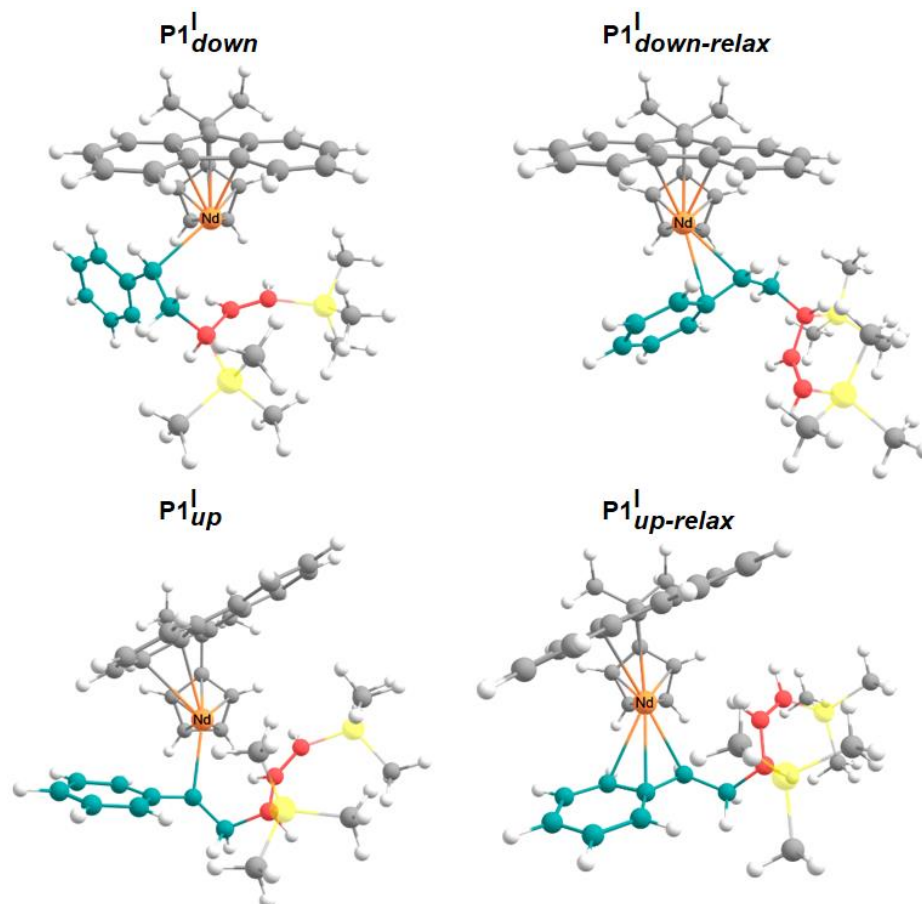


Figure 3-6 : Géométries optimisées des produits d'insertions du styrène dans le complexe 1-Nd. Les produits issus du calcul d'IRC sont présentés à gauche et leurs isomères relaxés à droite

Thermodynamiquement, le produit **P1^I_{down-relax}** est plus stable de 13,2 kcal.mol⁻¹ comparé au produit **P1^I_{up-relax}**. Cette différence de stabilité est toujours liée au fait que le groupement phényle du styrène pointe vers un espace plus (ligand Flu) ou moins encombré (ligand Cp).

Pour la première insertion, les calculs confirment le fait que le mode *down* est plus stable d'un point de vue thermodynamique.

3.1.3. Secondes et troisièmes insertions

Les secondes insertions ont été calculées à partir du produit le plus stable issu de la première insertion (**P1^I_{down-relax}**) (Figure 3-8).

Un changement de mode de polymérisation est observé au niveau de la seconde insertion. D'un point de vue cinétique, le mécanisme migratoire est préféré. En effet, les barrières des insertions stationnaires sont nettement plus élevées ($\Delta H^\ddagger = 34,1$ et $38,7$ kcal.mol⁻¹) que celles des migratoires ($\Delta H^\ddagger = 19,9$ et $24,2$ kcal.mol⁻¹). Ce résultat provient de la gêne stérique de la chaîne de

polymère en croissance dans le cas d'une insertion stationnaire. Les structures des états de transition $\text{TS2}^{\text{I}}_{up}$ et $\text{TS2}^{\text{I}}_{down}$ indiquent une répulsion stérique entre le ligand Flu et les groupements SiMe_3 du ligand allyle qui est absente dans $\text{TS2}^{\text{II}}_{up}$ et $\text{TS2}^{\text{II}}_{down}$ (Figure 3-7).

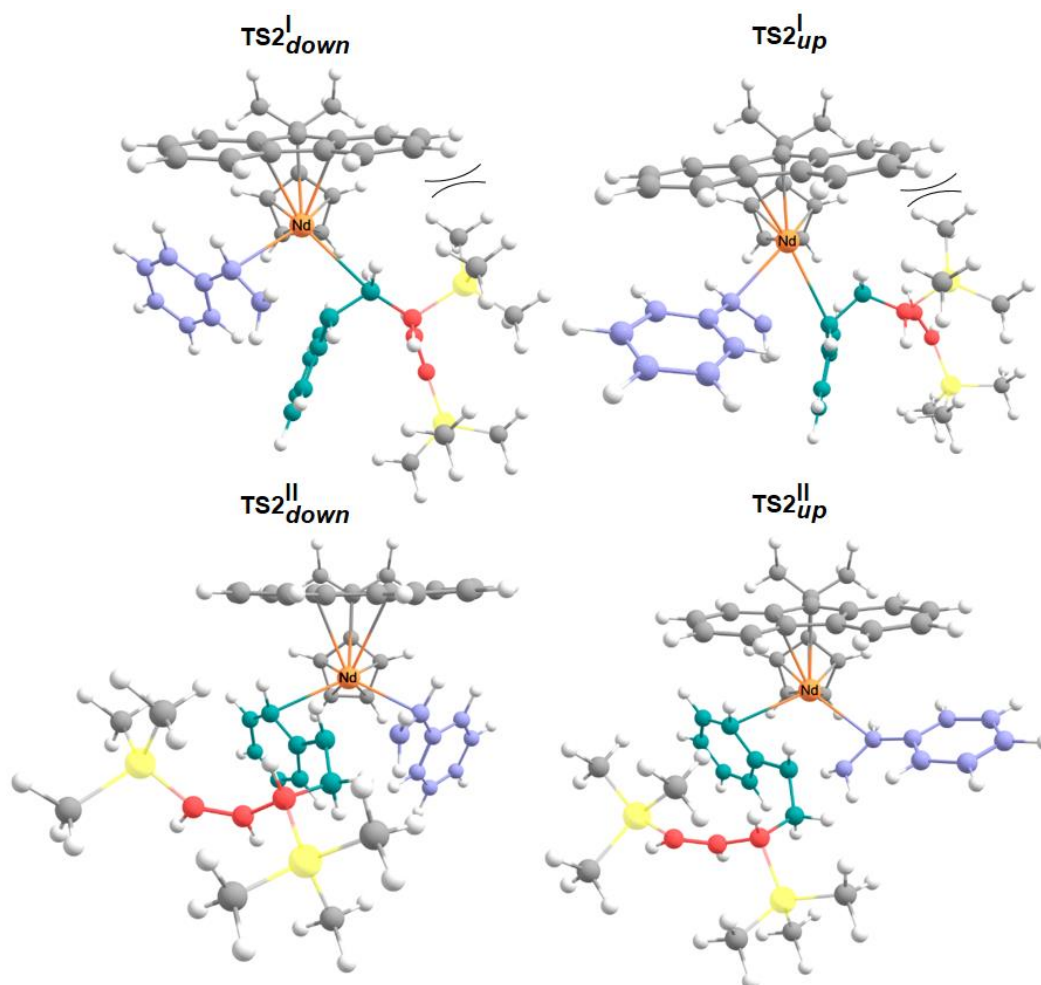


Figure 3-7 : Géométries optimisées des états de transition pour les secondes insertions de styrène dans le complexe 1-Nd

En raison de la répulsion entre le groupement phényle du dernier styrène inséré et le ligand Flu, l'état de transition $\text{TS2}^{\text{II}}_{up}$ est moins stable de $4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au $\text{TS2}^{\text{II}}_{down}$. De plus, on peut noter que dans les structures des états de transition le groupement styryle est coordonné en η^1 sur le métal (et non plus η^2) de façon à faciliter l'insertion suivante (Figure 3-7). La différence énergétique entre les deux états de transition migratoires $\text{TS2}^{\text{II}}_{up}$ et $\text{TS2}^{\text{II}}_{down}$ étant incluse dans la gamme d'erreur de la méthode ($4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la réaction est donc sous contrôle thermodynamique. Le produit $\text{P2}^{\text{II}}_{up-relax}$, correspondant à la configuration syndiotactique, est plus stable de $3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au produit $\text{P2}^{\text{II}}_{down}$. Ce résultat peut être attribué à la répulsion stérique entre le ligand Flu et le groupement phényle du dernier styrène inséré qui conduit à une déstabilisation du produit $\text{P2}^{\text{II}}_{up}$.

Les calculs soulignent l'importance du changement haptotropique du mode de coordination η^3 à η^1 du premier monomère de styrène inséré pour assurer l'insertion des monomères suivants. De plus, les différences d'énergie des barrières d'insertions entre les modes *down* et *up* sont similaires et comprises dans l'incertitude de la méthode ($\text{TS2}^{\text{I}}_{up} / \text{TS2}^{\text{I}}_{down} = 4,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et

$\text{TS2}^{\text{II}}_{\text{down}} / \text{TS2}^{\text{II}}_{\text{up}} = 4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Par conséquent, jusqu'à présent les résultats suggèrent que l'insertion de styrène est régie par la thermodynamique (formation du produit le plus favorable), comme observé dans le cas du complexe **32c**.

Les résultats des premières et secondes insertions suggèrent que la polymérisation du styrène par **1-Nd** s'effectue selon un mécanisme migratoire. Ceci contraste avec le mécanisme d'insertion identifié pour le complexe **32c**, pour lequel les insertions stationnaires sont plus favorables. Cette modification du mode d'insertion au niveau des premières étapes de la polymérisation résulte directement de l'encombrement de l'allyle, qui vise à minimiser la répulsion stérique causée par les groupements SiMe_3 .

Les profils énergétiques ont été calculés à partir du produit $\text{P2}^{\text{II}}_{\text{up-relax}}$ suivant un mode d'insertion migratoire. Les barrières sont de $21,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{down}}$ et de $24,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{up}}$. La différence d'énergie de $3,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dépend de l'orientation du phényle. Cette différence est plus petite que celles observées précédemment pour les première et seconde insertions (respectivement, $\text{TS1}^{\text{I}}_{\text{up}} / \text{TS1}^{\text{I}}_{\text{down}} = 5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\text{TS2}^{\text{II}}_{\text{down}} / \text{TS2}^{\text{II}}_{\text{up}} = 4,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La polymérisation syndiotactique du styrène est donc régie par un contrôle thermodynamique. De plus, les barrières de la troisième étape sont plus basses que celles de la première ($\Delta H^\ddagger = 21,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{down}}$ comparé à $\Delta H^\ddagger = 28,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS1}^{\text{I}}_{\text{down}}$, et $\Delta H^\ddagger = 24,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{up}}$ comparé à $\Delta H^\ddagger = 34,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{up}}$) et proches de celles obtenues pour la seconde ($19,9$ et $24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette variation est liée à la diminution de la gêne stérique autour du centre métallique lorsque la longueur de la chaîne de polymère en croissance augmente.

L'analyse de la population électronique (NBO) a été réalisée afin d'obtenir des informations supplémentaires sur cette différence de barrière. Les résultats montrent une relocalisation de la charge sur l'atome de carbone C_{2s} qui va réaliser le couplage C-C (Tableau 3-3). La variation de barrière est donc liée à un effet de localisation de la charge qui est implicitement associé à la gêne stérique.

En ce qui concerne les produits, le produit $\text{P3}^{\text{I}}_{\text{down-relax}}$ est plus stable de $5,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que le produit $\text{P3}^{\text{I}}_{\text{up-relax}}$. Cette différence de stabilité s'explique par la présence d'une interaction π stabilisante dans $\text{P3}^{\text{I}}_{\text{down-relax}}$.

Tableau 3-3 : Charges des atomes de carbone du second styrène inséré dans les états de transition $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{down}}$ et $\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{up}}$ pour le complexe 1-Nd

Structure	δC_{2s}	$\delta\text{C}_{\text{ipso}}$	$\delta\text{C}_{\text{ortho}}$
$\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{down}}$	-0,40	-0,13	-0,35
$\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{up}}$	-0,41	-0,10	-0,37

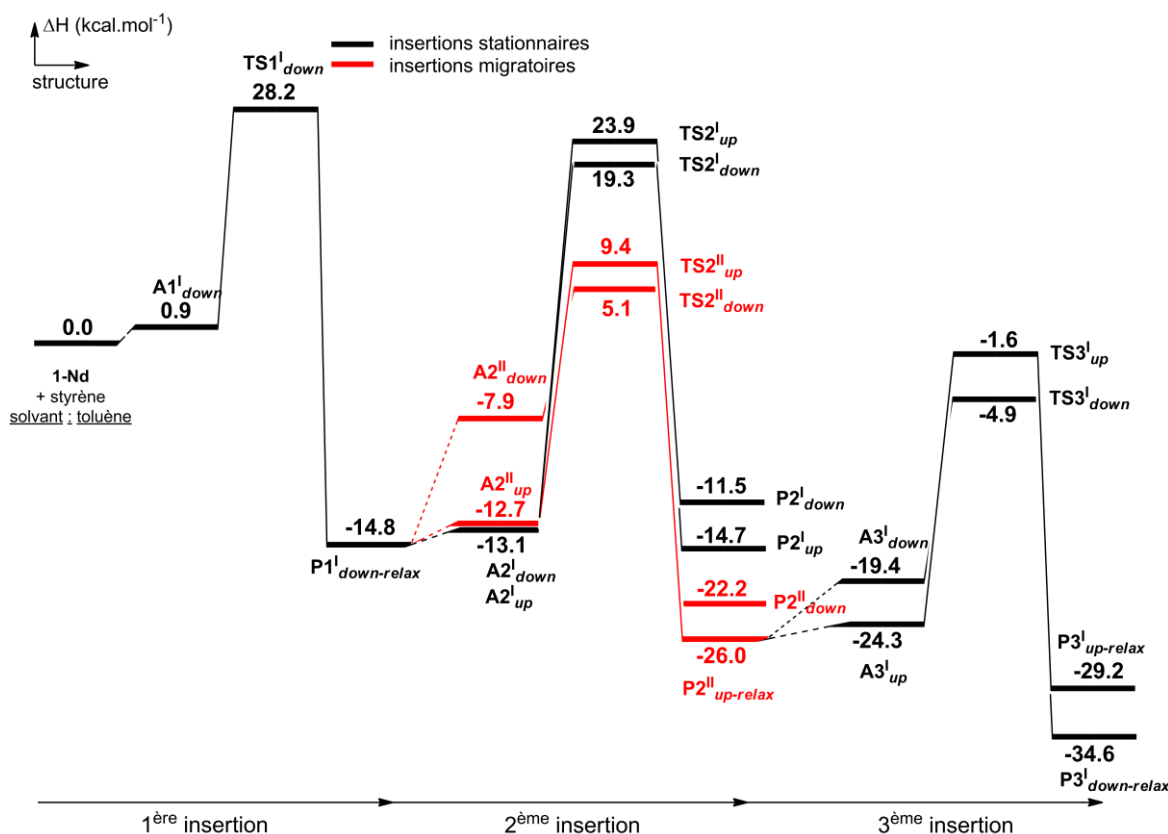


Figure 3-8 : Profils réactionnels des trois premières insertions de styrène dans le catalyseur 1-Nd

3.1.4. Bilan

Comme dans le cas de l'allyle non-substitué **32c**, la tacticité est principalement contrôlée par la thermodynamique. Les différences énergétiques entre les barrières d'activation sont comprises dans la précision de la méthode. Deux facteurs contrôlent la formation de l'enchaînement syndiotactique. D'une part, il s'agit de la minimisation de la répulsion stérique entre le ligand Flu et le groupement phényle du styrène entrant à travers le mode *down*. D'autre part, le mécanisme de polymérisation migratoire permet de minimiser la répulsion entre le ligand Flu et les groupements SiMe₃ présents sur le ligand allyle.

Comme le groupement initiateur de la polymérisation est au bout de la chaîne de polymère en croissance, il s'éloigne progressivement du centre métallique. Son influence diminue au fil des insertions, et la réactivité est comparable à celle du complexe **32c**. L'étape d'initiation semble un peu plus lente en raison d'une barrière plus élevée (28,2 comparé à 17,8 kcal.mol⁻¹ pour **32c** pour TS1^I_{down}), mais à la troisième étape cet effet s'est déjà dissipé (21,1 comparé à 25,0 kcal.mol⁻¹ pour **32c** pour TS3^I_{down}).

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des substituants volumineux portés par le ligand allyle sur la réaction de copolymérisation styrène-éthylène.

3.2. Copolymérisation du styrène avec l'éthylène

Les profils réactionnels ont été calculés pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène pour le complexe **1-Nd** (annexe 1). Afin d'évaluer l'influence des substituants portés par le ligand allyle sur la copolymérisation, nous avons réalisé la même étude que celle effectuée pour le complexe **32c**. Les résultats des calculs sont similaires à ceux obtenus avec le catalyseur où le ligand allyle n'est pas substitué **32c**. En effet, l'insertion de styrène selon le mode *down* est préférée à la première étape, puis celle de l'éthylène selon un mécanisme migratoire. Lors de la troisième étape, il y a une légère préférence pour l'insertion d'éthylène. De plus, dès lors que deux mêmes monomères sont insérés consécutivement, il n'y a plus de sélectivité à l'étape suivante.

Finalement, l'ensemble des résultats suggère que la présence de substituants encombrants SiMe₃ sur le ligand allyle n'affecte pas la réactivité et la nature des copolymères qui sont similaires à celles du complexe **32c**. Le catalyseur **1-Nd** tend donc aussi à former des copolymères sPS-*co*-PE à enchaînement aléatoire. Comme le groupement initiateur de la polymérisation est en bout de chaîne de polymère en croissance, il s'éloigne progressivement du centre métallique. Son influence se dissipe au cours des insertions, et la réactivité est comparable à celle du complexe **32c**.

Il convient toutefois de noter que les substituants volumineux entraînent une augmentation de la barrière d'activation de la première insertion d'éthylène (24,5 comparé à 14,5 kcal.mol⁻¹ pour **TS1^I_E** avec le complexe **32c**) (Figure 3-9). Ce résultat a précédemment été observé lors de l'étude sur l'homopolymérisation du styrène (section 4.1). L'augmentation de la barrière d'activation est, à nouveau, liée à la localisation de la charge sur l'atome de carbone de l'allyle qui doit assurer l'assistance nucléophile et non sur celui qui doit réaliser le couplage (Tableau 3-4). De plus, le produit alkyle **P1^I_{E-relax}** est thermodynamiquement favorable (de -10,3 kcal.mol⁻¹). Ce résultat est en contradiction avec le fait que la formation d'un alkyle à partir d'un composé allylique n'est pas thermodynamiquement favorable.

L'analyse NBO des charges des atomes de carbone de l'allyle dans la structure de départ des catalyseurs a permis d'expliquer ce résultat (Tableau 3-4). En effet, l'encombrement stérique de l'allyle conduit à une relocalisation de la charge sur le C₃^{allyle} (-1,11). Finalement, il ne s'agit plus d'un allyle standard dans le complexe **1-Nd**, mais plutôt un groupement alkyle « masqué ». C'est pour cette raison que la formation d'un alkyle est thermodynamiquement favorable (-10,3 kcal.mol⁻¹ comparé à +0,2 kcal.mol⁻¹ dans le cas de l'allyle C₃H₅⁻ non-substitué **32c**).

Tableau 3-4 : Charges des atomes de carbone de l'allyle dans l'état de transition **TS1^I_E** et dans les complexes **1-Nd** et **32c**

Structure	$\delta C_1^{\text{allyle}}$	$\delta C_2^{\text{allyle}}$	$\delta C_3^{\text{allyle}}$
TS1^I_E (1-Nd)	-0,89	-0,23	-0,95
1-Nd	-1,05	-0,23	-1,11
TS1^I_E (32c)	-0,66	-0,23	-0,61
32c	-0,79	-0,26	-0,81

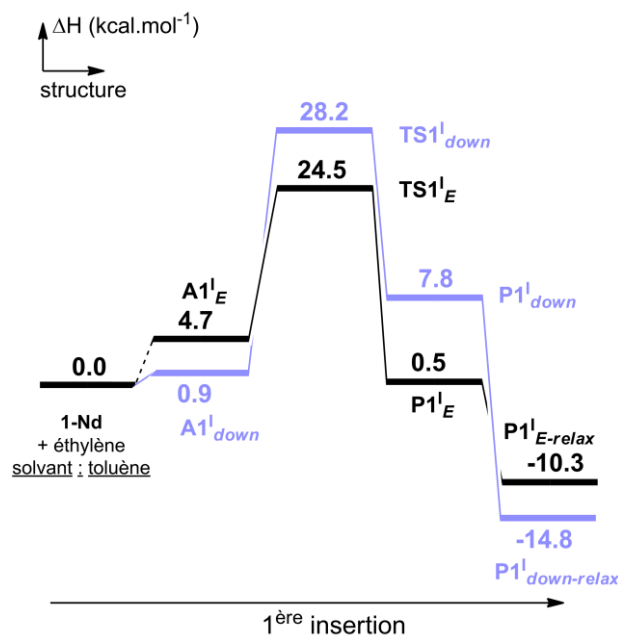


Figure 3-9 : Profils énergétiques pour la première insertion d'éthylène dans le complexe 1-Nd. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

4. Etude de l'influence des substituants sur le ligand fluorényl

Les complexes **2-Nd** et **5-Nd** ont été synthétisés dans le groupe de Carpentier et testés en homopolymérisation du styrène¹⁵⁷. Les résultats expérimentaux ont indiqué que la nature de la substitution du ligand Flu a un effet majeur sur la réactivité. En effet, le complexe **2-Nd** (2,7-*t*Bu₂) présente une bonne productivité et une bonne activité pour la polymérisation du styrène, alors que le **5-Nd** (3,6-*t*Bu₂) est totalement inactif (Tableau 4-1).

Par ailleurs, durant les tests réalisés à l'échelle industrielle, le complexe **2-Nd** s'est révélé hautement productif et stéréosélectif ($[r]^5 = 71-78\%$ ^{iv}) malgré une température de polymérisation élevée ($T_{\text{polymérisation}} = 120\text{ °C}$)¹⁵⁷. L'activité peut aller jusqu'à $4500\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, dans le cas d'une polymérisation en masse (sans solvant) avec un ratio $[\text{St}]/[\text{Nd}]$ de 75000. L'ajout de di(*n*-butyl)magnésium est nécessaire pour maintenir la stabilité de l'espèce active avec des conditions de polymérisation aussi rudes. De plus, la formation de polystyrène atactique a été observée en l'absence de ce dernier.

Pour étudier l'influence des substituants du ligand Flu, nous avons calculé la première insertion de styrène dans la liaison métal–allyle des complexes **2-Nd** et **5-Nd**.

Tableau 4-1 : Homopolymérisation du styrène catalysée par les complexes 2-Nd et 5-Nd

Complexe catalytique	[Sty]/[Ln]	$T_{\text{polymérisation}}$ (°C)	Activité ^a	M_n^b (10 ³)	M_w/M_n	Syndiosélectivité ($[r]^5$) (%)	Réf.
2-Nd	2300	60	284	20,0	2,5	88	157
5-Nd	2300	60	0				

^{iv} Hexade

4.1. Homopolymérisation du styrène

4.1.1. Modélisation des catalyseurs

Les paramètres géométriques pour les complexes **2-Nd**, **5-Nd** et **1-Nd** sont donnés dans le Tableau 4-2. La géométrie calculée pour le complexe **2-Nd** est en bon accord avec les données expérimentales, à l'exception de la valeur de l'angle de morsure Cp^{cent}-Nd-Flu^{cent} (106° comparé à 92°). Ce résultat peut provenir de la présence d'une molécule de THF coordonnée au métal dans la structure expérimentale¹⁵⁷. Les précédentes études théoriques ont confirmé la dissociation de cette molécule lors de la coordination du monomère^{142,143}. Pour cette raison, nous avons modélisé les catalyseurs sans molécule de THF coordonnée (Figure 4-1). Pour le complexe **5-Nd**, la longueur moyenne des liaisons Nd-C_{Flu} est allongée de 0,05 Å par rapport à **2-Nd** et de 0,06 Å par rapport à **1-Nd**. Cette modification est liée à la répulsion stérique entre les substituants *t*Bu en position 3 et 6 et les groupements SiMe₃ sur le ligand allyle.

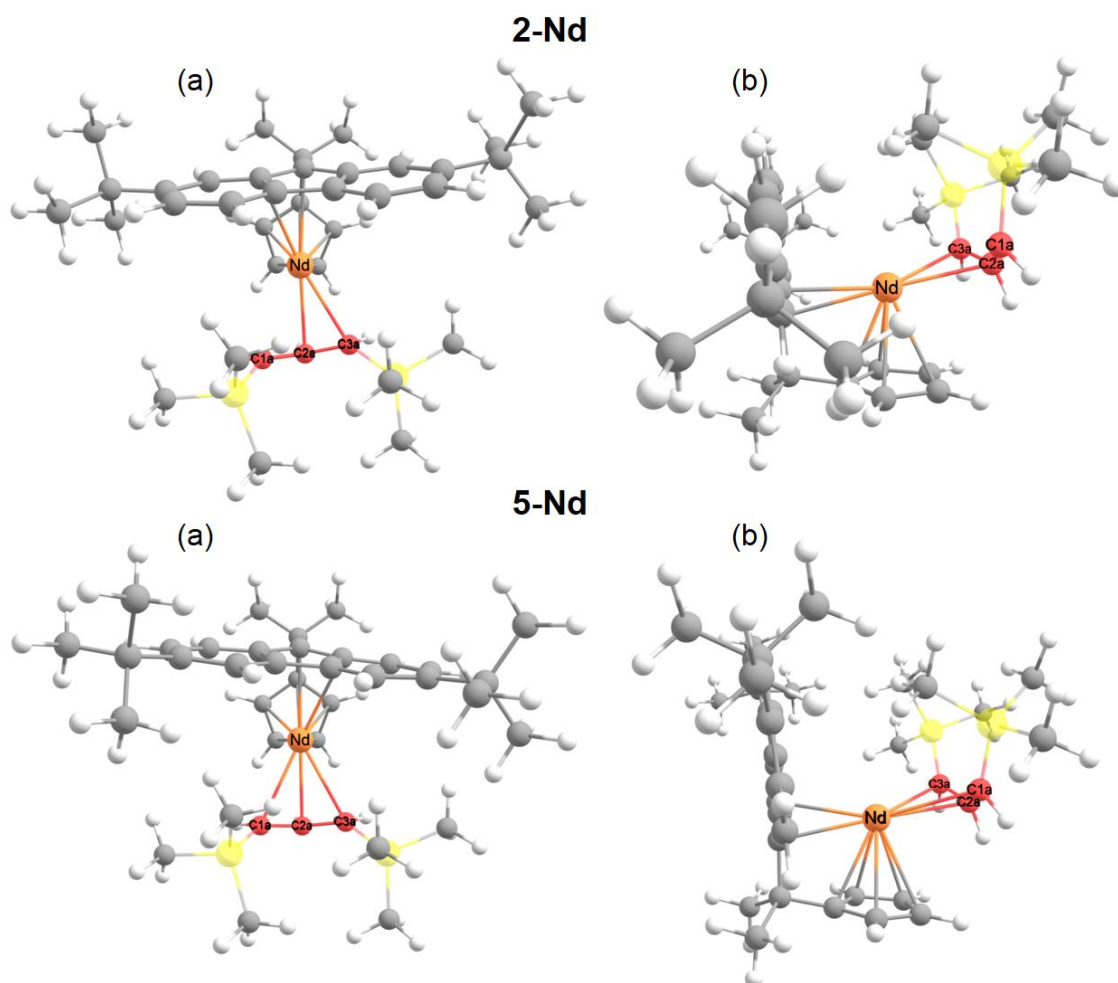


Figure 4-1 : Géométries optimisées des catalyseurs 2-Nd et 5-Nd (a : vue de face, b : vue de côté)

Tableau 4-2 : Paramètres géométriques et charges des complexes 2-Nd, 5-Nd et 1-Nd. Les distances sont en Å et les angles en degrés

	2-Nd	2-Nd exp. ¹⁵⁷	5-Nd	1-Nd
δNd	2,00		1,98	2,00
$\delta\text{C}_1^{\text{allyle}}$	-1,03		-1,08	-1,05
$\delta\text{C}_2^{\text{allyle}}$	-0,23		-0,23	-0,23
$\delta\text{C}_3^{\text{allyle}}$	-1,15		-1,09	-1,11
$\text{Cp}^{\text{cent}}\text{-Nd-Flu}^{\text{cent}}$	106	92	106	105
Moyenne Nd-C _{Cp}	2,76		2,75	2,75
Nd-C _P Centre	2,49	2,457(5)	2,48	2,46
Moyenne Nd-C _{Flu}	3,02		3,07	3,01
Nd-Flu _{Centre}	2,76	2,799(4)	2,84	2,64
Nd-C ₁ ^{allyle}	2,96	2,725(9)	2,86	2,94
Nd-C ₂ ^{allyle}	2,77	2,700(11)	2,77	2,79
Nd-C ₃ ^{allyle}	2,77	2,656(12)	2,86	2,85

4.1.2. Premières insertions pour les complexes 2-Nd et 5-Nd

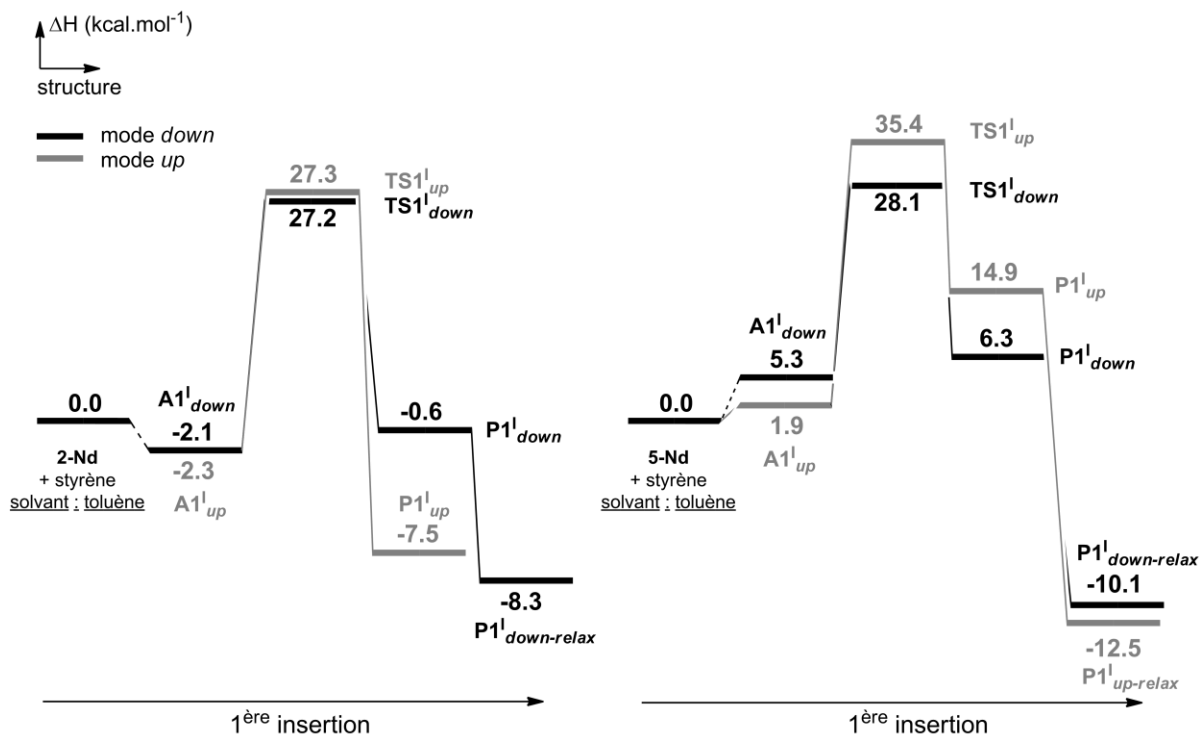


Figure 4-2 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène dans le complexe 2-Nd (à gauche) et 5-Nd (à droite)

Pour le complexe **2-Nd**, d'un point de vue cinétique, les barrières sont accessibles ($\Delta H^\ddagger = 29,3$ pour **TS1^I_{down}** et $29,6$ kcal.mol⁻¹ pour **TS1^I_{up}**) et proches de celle obtenue pour **TS1^I_{down}** avec le complexe **1-Nd** ($28,2$ kcal.mol⁻¹) (Figure 4-2). Pour minimiser la répulsion entre les groupements 2,7-*t*Bu₂ et SiMe₃, dans la structure de l'état de transition **TS1^I_{up}**, le ligand allyle subit un changement de coordination en η^1 sur le métal (Nd-C₁^{allyle} = $2,80\text{\AA}$) et adopte une configuration prone par rapport au ligand Flu (Figure 4-3). Cette modification permet de stabiliser la structure **TS1^I_{up}** de $6,8$ kcal.mol⁻¹ par rapport au complexe **1-Nd** ($\Delta H^\ddagger = 34,1$ kcal.mol⁻¹

pour TS1_{up}^I). Dans le cas de l'état de transition TS1_{down}^I , peu de modifications géométriques sont observées par rapport au complexe **1-Nd**. Il existe toutefois une déstabilisation liée à la répulsion entre les groupements 2,7-*t*Bu₂ et le phényle du styrène entrant.

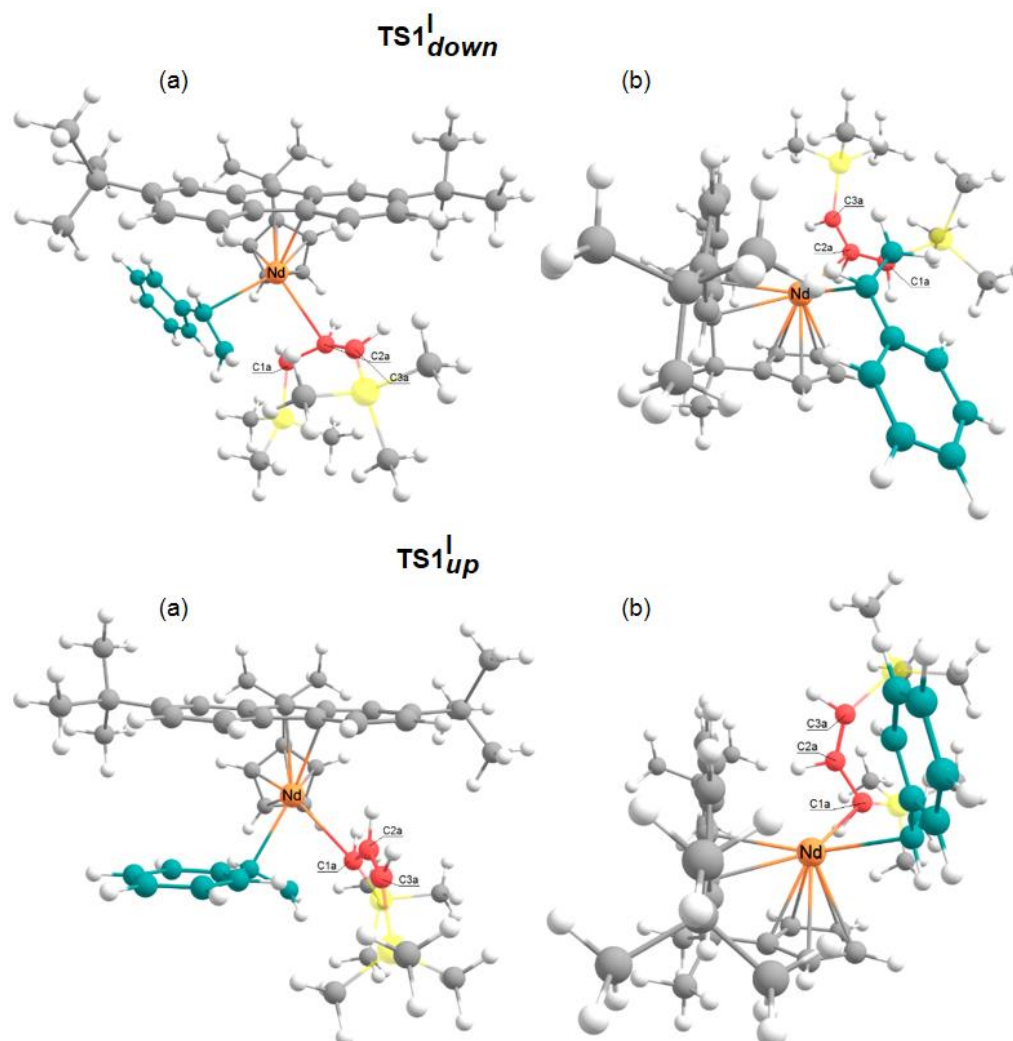


Figure 4-3 : Géométries optimisées des états de transition (a : vue de face, b : vue de dessous) pour les premières insertions de styrène dans le catalyseur 2-Nd

D'un point de vue thermodynamique, il n'y a plus de préférence entre les deux produits P1_{up}^I et $\text{P1}_{down-relax}^I$. En effet, la différence énergétique entre ces derniers est de 0,8 kcal.mol⁻¹ alors qu'elle était de 13,2 kcal.mol⁻¹ pour le catalyseur **1-Nd**. Le produit P1_{up}^I est stabilisé par une interaction π - π entre le groupement phényle du styrène inséré et le cycle à 6 atomes de carbone du ligand Flu (Figure 4-4). Cette interaction tend à stabiliser le produit P1_{up}^I de 5,9 kcal.mol⁻¹ par rapport à celui obtenu pour **1-Nd**. Le produit $\text{P1}_{down-relax}^I$ est déstabilisé de 6,5 kcal.mol⁻¹ ce qui peut être dû à la répulsion stérique entre les groupements 2,7-*t*Bu₂ du ligand Flu et les groupements SiMe₃ du ligand allyle.

Finalement, pour le complexe **2-Nd**, l'insertion 2,1-*up* est cinétiquement et thermodynamiquement favorisée ce qui rend le système moins sélectif que **1-Nd**. En effet, les deux modes d'insertion du styrène dans la liaison métal-allyle sont compétitifs.

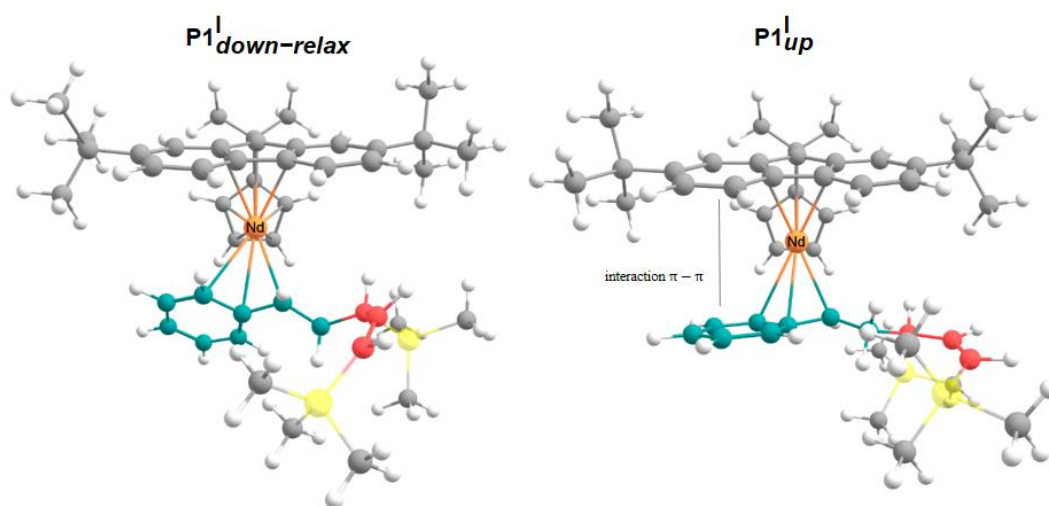


Figure 4-4 : Géométries optimisées des produits d'insertions du styrène dans le complexe 2-Nd

Pour le complexe **5-Nd**, avec les groupements tBu en position 3 et 6, les barrières d'activation sont proches de celles obtenues pour **1-Nd** ($\Delta H^\ddagger = 28,1$ comparé à $28,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour TS1^I_{down} et $35,4$ comparé à $34,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour TS1^I_{up}) (Figure 4-2). Ce résultat se reflète dans les structures des états de transition qui sont proches (Figure 4-5).

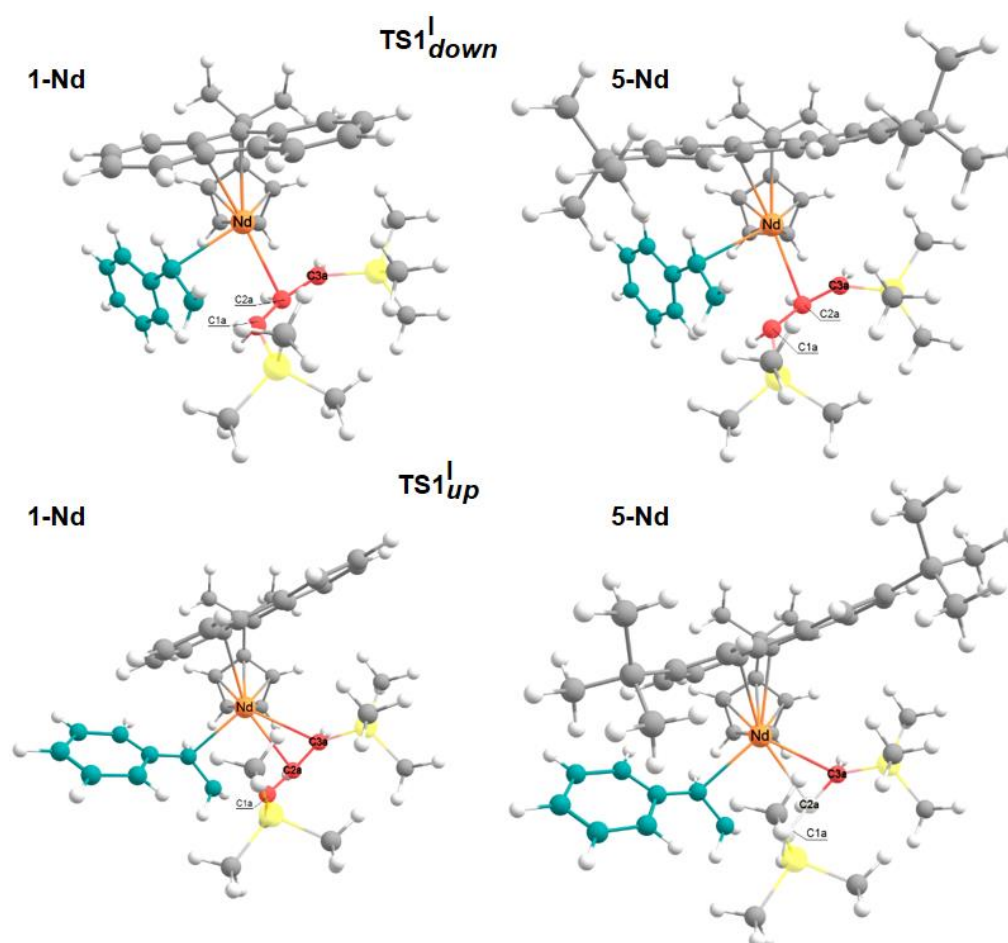


Figure 4-5 : Géométries optimisées des états de transition pour les premières insertions de styrène dans les catalyseurs 1-Nd (à gauche) et 5-Nd (à droite)

L'insertion de styrène est possible d'un point de vue cinétique. En effet, les barrières d'activation sont accessibles ($\Delta H^\ddagger = 28,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS1}^{\text{I}_{down}}$ et $35,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS1}^{\text{I}_{up}}$). Toutefois, en raison de la gêne stérique imposée par la chaîne de polymère en croissance, la formation des produits est endothermique de 6,3 et $14,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Les produits $\text{P1}^{\text{I}_{down}}$ et $\text{P1}^{\text{I}_{up}}$ ne peuvent adopter une forme allylique (Figure 4-6), or la formation d'un produit alkyle à partir d'un composé allylique n'est thermodynamiquement pas favorable. Le fort encombrement stérique dans les structures suggère une barrière élevée pour obtenir les formes relaxées des produits et ce même si ils sont thermodynamiquement favorables (de $-10,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{P1}^{\text{I}_{down-relax}}$ et de $-12,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{P1}^{\text{I}_{si-relax}}$). Finalement, la réaction de désinsertion est plus favorable que la réaction d'insertion ($\Delta H^\ddagger = 21,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS1}^{\text{I}_{down}}$ et $20,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\text{TS1}^{\text{I}_{up}}$). Ces résultats théoriques correspondent parfaitement aux observations expérimentales sur l'inactivité complète du complexe **5-Nd**.

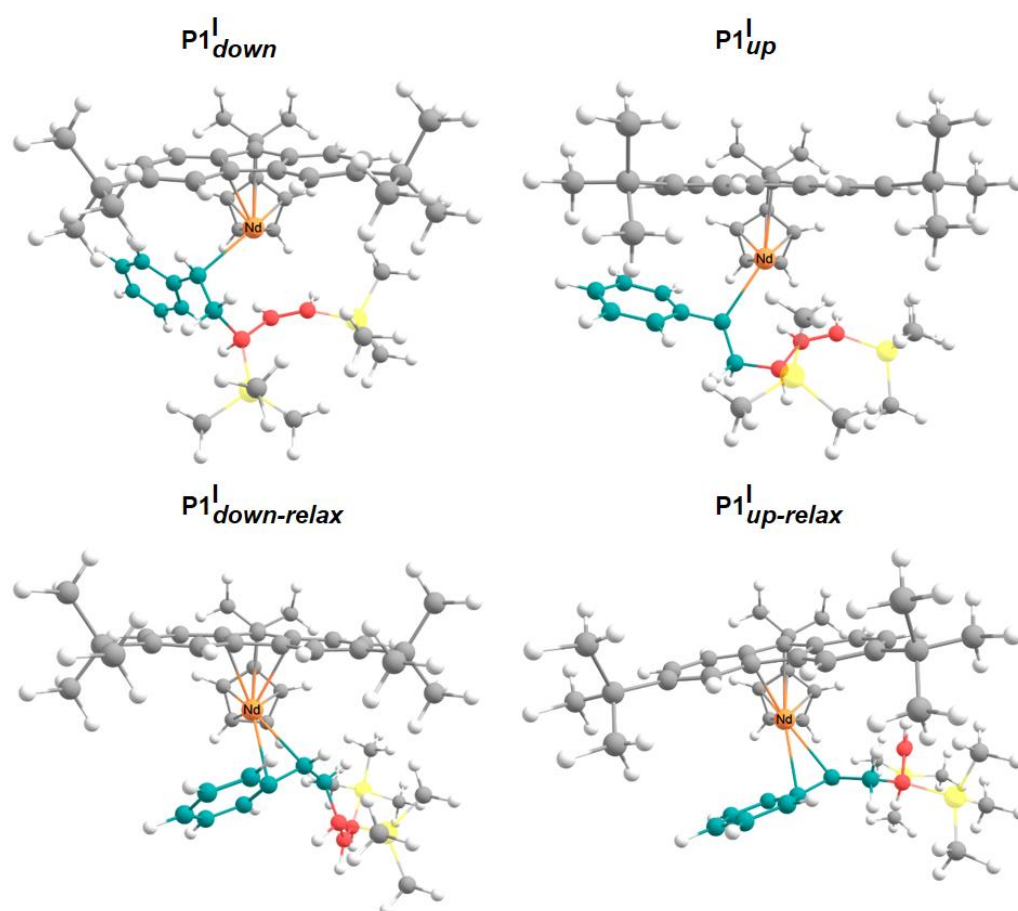


Figure 4-6 : Géométries optimisées des produits et de leurs isomères relaxés pour les premières insertions de styrène dans le catalyseur **5-Nd**

4.1.3. Bilan

Ces calculs montrent que les substituants sur le ligand Flu n'ont peu ou pas d'influence sur les barrières d'activation. En effet, dans les structures des états de transition le ligand allyle peut adopter différentes configurations afin de minimiser les répulsions stériques entre les groupes *t*Bu et SiMe₃. Par exemple, par rapport au ligand Flu, il a une configuration supine dans les complexes **1-Nd** et **5-Nd** et prone dans le cas de **2-Nd**. Néanmoins, la substitution du ligand

Flu a une influence au niveau de la coordination du monomère conduisant à une déstabilisation des adduits ($\Delta H_{\text{coord}} = 5,3$ et $1,9$ kcal.mol⁻¹ pour **5-Nd** comparé à $-2,1$ et $-2,3$ kcal.mol⁻¹ pour **2-Nd** comparé à $0,9$ kcal.mol⁻¹ dans **1-Nd**). Dans le cas du complexe **5-Nd**, la stabilité des produits d'insertion est également affectée. La chaîne de polymère en croissance est encombrée et ne peut se relaxer pour fournir un produit thermodynamiquement favorable.

Cette étude démontre que pour la première insertion, la substitution 2,7-*t*Bu₂ rend le système (**2-Nd**) moins stéréosélectif que le catalyseur **1-Nd**. De plus, les résultats confirment que la substitution en 3,6-*t*Bu₂ rend le système inactif en polymérisation du styrène.

Pour compléter l'étude sur l'homopolymérisation du styrène, les deuxièmes et troisièmes insertions ont été calculées pour le complexe **2-Nd**. Les profils réactionnels calculés sont similaires à ceux obtenus dans le cas du complexe **1-Nd** (annexe 2).

Les résultats montrent que l'homopolymérisation du styrène se déroule selon un mécanisme migratoire, comme pour le catalyseur **1-Nd** et contrairement au catalyseur **32c** pour lequel les insertions étaient stationnaires. Le changement de mode de polymérisation peut donc être attribué à la présence de substituants SiMe₃ encombrants sur le ligand allyle de façon à minimiser la répulsion stérique. Le polymère obtenu tend vers une configuration syndiotactique. Les facteurs qui contrôlent cette formation sont :

- la minimisation de la répulsion stérique entre le ligand Flu et le groupement phényle du styrène entrant via le mode *down*.
- la minimisation de la répulsion stérique entre le ligand Flu et les groupements SiMe₃ présents sur le ligand allyle au travers du mode migratoire.

4.2. Copolymérisation du styrène avec l'éthylène

Le complexe **2-Nd** a été testé en copolymérisation du styrène avec l'éthylène¹⁵⁹. Durant les réactions, du di(*n*-butyl)magnésium a été ajouté comme capteur pour empêcher la décomposition du catalyseur par la présence de traces d'impuretés. Ce dernier n'affecte pas le mécanisme de polymérisation, ni les propriétés des copolymères sPSE puisqu'il semble être un faible agent de transfert¹⁵⁷.

Le complexe **2-Nd** offre de bonnes performances catalytiques et produit un copolymère hautement syndiotactique dans des conditions de synthèse rudes ($T_{\text{polymérisation}} = 140^{\circ}\text{C}$) (Tableau 4-3). Lors des essais au niveau industriel, la productivité a été améliorée jusqu'à 5430 kg(sPSE)·mol(Nd)⁻¹·h⁻¹ pour la copolymérisation styrène-éthylène. Cette activité est comparable à celle obtenue avec les complexes héli-métallocènes à base de scandium⁶⁵. La microstructure des copolymères sPSE, déterminée par spectroscopie RMN ¹³C, est la même que celle obtenue avec le complexe **32c**. Ils sont constitués de longues séquences de sPS séparées par une unité ou plusieurs unités (séquence courte) d'éthylène.

Tableau 4-3 : Copolymérisation styrène-éthylène catalysée par le complexe **2-Nd**

Complexe	[St] ₀ [M]	[St] ₀ / [Ln]	[Mg]/[Ln]	T _{polym} (T _{max}) (° C)	Temps (min)	Ethylène	Prod. ^a	M _n ^b (10 ³)	M _w /M _n	[r] ⁵ (%)	Réf.
2-Nd	4,4	40000	10	140 (150)	120	2 bar	1690	34,4	2,4	61	159
				140 (150)	120	2 bar	1380	32,7	2,4	54	
2-Nd	‡	76000	44	100	60	0,5 g	5430	64,3	2,5	82	

^a Donnée en kg·mol⁻¹·h⁻¹; ^b Donnée en g·mol⁻¹, Solvant : *n*-dodécane, ‡ Polymérisation en masse sans solvant

Nous avons étudié les différents chemins réactionnels pour rationaliser l'influence des groupements 2,7-*t*Bu₂ portés le ligand Flu sur la réactivité et les copolymères obtenus. Les résultats sont similaires à ceux calculés pour les précédents complexes {Cp/Flu} **32c** et **1-Nd** (annexe 3), suggérant la formation de copolymères sPS-*co*-PE à enchaînement aléatoire. En effet, aucune sélectivité n'est observée après que deux monomères de styrène ou d'éthylène soient insérés.

Toutefois, la substitution du ligand Flu a une influence au niveau des profils réactionnels calculés lors de la première insertion d'éthylène et de styrène dans le complexe **2-Nd** (Figure 4-8). En effet, d'un point de vue cinétique, il existe une nette préférence pour le **TS1^I_E** qui est plus stable (de 6,8 kcal.mol⁻¹) que le **TS1^I_{down}**. Cette différence énergétique est due à une répulsion entre les groupements *t*Bu et le phényle du styrène entrant, qui tend à déstabiliser **TS1^I_{down}** par rapport à **TS1^I_E**. De plus, la barrière d'insertion de l'éthylène a une valeur intermédiaire (20,4 kcal.mol⁻¹) à celles calculées pour les complexes **32c** et **1-Nd** (respectivement ΔH[#] = 14,5 et 24,5 kcal.mol⁻¹). L'ajout de substituants *t*Bu sur le ligand Flu contrebalance l'effet des groupements SiMe₃ sur le ligand allyle en diminuant la barrière d'activation. Cette substitution du ligand Flu a pour effet de rendre le catalyseur **2-Nd** plus réactif à l'éthylène. L'analyse NBO des charges confirme ce résultat.

Les charges sur les atomes de carbone dans le ligand allyle et les paramètres géométriques de la structure **TS1^I_E** sont indiquées dans le Tableau 4-4. Dans le complexe **2-Nd**, l'atome C₃^{allyle} est repoussé par une interaction entre les groupements *t*Bu et SiMe₃ et ne peut garantir l'assistance nucléophile (Figure 4-7). L'atome C₁^{allyle} a un double rôle. Premièrement, il porte la charge négative pour réaliser le couplage avec l'atome de carbone de l'éthylène. Deuxièmement, il maintient son interaction avec le centre métallique pour assurer l'assistance nucléophile, ce qui a pour conséquence d'éloigner le monomère d'éthylène du métal. En effet, la double liaison C=C de l'éthylène est moins activée (1,40 Å) que dans le cas des complexes **32c** et **1-Nd** (1,42 Å).

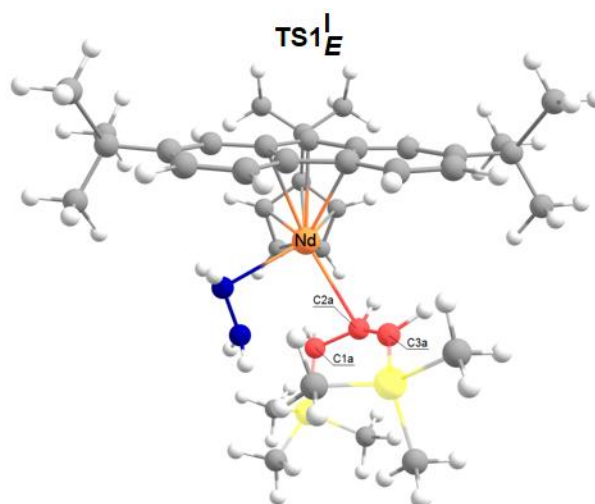


Figure 4-7 : Géométries optimisées des états de transition pour la première insertion d'éthylène dans le complexe 2-Nd

Tableau 4-4 : Charges et paramètres géométriques de l'état de transition $TS1_E^I$ dans les complexes 2-Nd, 1-Nd et 32c. Les distances sont en Å et les angles en degrés

$TS1_E^I$	2-Nd	1-Nd	32c
δNd	1,88	1,88	1,72
δC_1^{allyle}	-0,98	-0,89	-0,66
δC_2^{allyle}	-0,29	-0,23	-0,23
δC_3^{allyle}	-0,83	-0,95	-0,61
$Cp^{cent-Nd-Flu^{cent}}$	107	104	107
Nd-C _{2e}	2,64	2,57	2,57
Nd-C ₁ ^{allyle}	3,10	3,26	2,91
Nd-C ₁ ^{allyle}	2,84	2,87	2,82
Nd-C ₁ ^{allyle}	3,46	2,89	2,80

Le produit $P1_{E-relax}^I$ est thermodynamiquement favorable (de $-12,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Ce résultat provient, à nouveau, de la répartition de la charge sur les atomes de carbone du ligand allyle dans la structure du complexe 2-Nd (C_1^{allyle} (-1.03), C_2^{allyle} (-0.23), C_3^{allyle} (-1.15)). Le produit $P1_{E-relax}^I$ est plus stable de $4,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au produit $P1_{down-relax}^I$ (Figure 4-8). Dans le cas du complexe 2-Nd, l'éthylène serait préférentiellement inséré à la première étape.

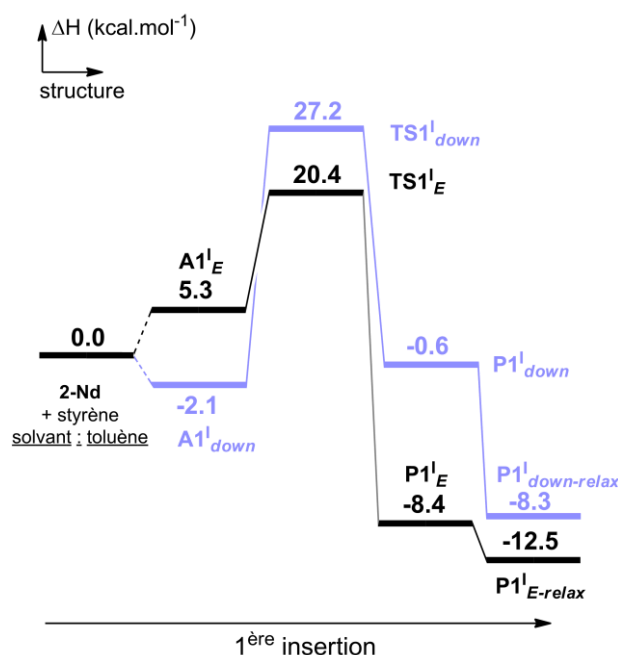


Figure 4-8 : Profils énergétiques pour la première insertion d'éthylène dans le complexe 2-Nd. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

4.3. Bilan

Les résultats théoriques ont permis de confirmer la nature aléatoire des copolymères styrène-éthylène obtenus avec les complexes **32c**, **1-Nd**, **2-Nd**. La présence de substituants volumineux sur le ligand allyle entraîne une modification de la répartition des charges sur les atomes de carbone. Il ne s'agit plus d'un allyle standard dans la structure du complexe de départ. Cette modification influence la stabilité du produit éthylénique et donc la nature du produit de la première insertion. Les substituants sur le ligand Flu accentuent ce phénomène de répartition des charges. Cela a pour conséquence de rendre le complexe **2-Nd** d'autant plus réactif à l'éthylène. Ce dernier point permet d'expliquer une aussi bonne productivité du catalyseur **2-Nd** pour la copolymérisation styrène-éthylène.

5. Réactions de terminaison et d'inhibition dans le cas du complexe 2-Nd

Nous nous sommes intéressés aux réactions secondaires qui pourraient avoir lieu et conduire à la formation de chaînes polymères autres que les copolymères sPS-co-PE (comme du PE ou du sPS). L'étape de terminaison par élimination β -hydrure ainsi que la dimérisation seront présentées dans une première section. La seconde section traitera des réactivités de deux composés hétérobimétalliques obtenus avec le di(*n*-butyl)magnésium et avec une impureté.

5.1. Elimination β -hydrure

Lors de la présentation du mécanisme général de polymérisation du styrène dans l'introduction bibliographique (chapitre 1, section 2.2), il a été signalé que l'élimination β -hydrure est le mode de terminaison le plus favorable^{36,37} (Figure 5-1).

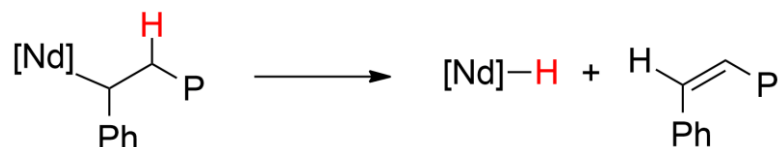


Figure 5-1 : Etape de terminaison par élimination β -hydrure (où P représente la chaîne de polymère)

Dans le cas du complexe **2-Nd**, l'élimination β -hydrure conduit à la formation d'un hydrure de Nd (III) susceptible d'être actif en polymérisation de l'éthylène et de former du PE. Dans un premier temps, nous avons étudié les réactions de terminaisons après insertion de trois monomères dans le complexe **2-Nd**. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5-1. La réaction d'élimination β -hydrure est cinétiquement et thermodynamiquement moins favorable que la troisième insertion de monomère.

Tableau 5-1 : Barrière d'activation et stabilité des produits pour les différentes éliminations β -hydrure et les troisièmes insertions de monomères correspondantes.

Réaction	ΔH^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)	Energie du produit (kcal.mol ⁻¹)
Elimination β -hydrure (E-E-S) ^a	27,7	16,9
Troisième insertion (E-E-S)	8,3	-34,6
Elimination β -hydrure (E-E-E)	16,7	10,3
Troisième insertion (E-E-E)	5,5	-28,9
Elimination β -hydrure (S-S-S)	24,2	15,7
Troisième insertion (S-S-S)	18,9	-30,1

^a (1^{er} monomère inséré, 2^{ème} monomère inséré, 3^{ème} monomère inséré)

5.1.1. Dimérisation

Comme les produits issus de l'élimination β -hydrure sont endothermiques, nous avons étudié des possibilités de dimérisation de l'hydrure de Nd (III). La première est la dimérisation vers un dihydrure ponté classique, la seconde est un dihydrure croisé dans lequel le ligand Cp provient de l'autre monohydrure (Figure 5-2). Comparé à l'insertion d'un monomère, la formation des dihydrures n'est thermodynamiquement pas favorable. En effet, à chaque étape de la polymérisation, l'énergie de formation du polymère est stabilisée de -12 à -20 kcal.mol⁻¹ comparé à -11,8 kcal.mol⁻¹ pour le dihydrure classique et -7,9 kcal.mol⁻¹ pour le croisé. Toutefois, ces deux structures sont fortement stabilisées (respectivement de -31,8 et de -27,9 kcal.mol⁻¹) par rapport à l'hydrure. Finalement, les hydrures vont tendre à se dimériser. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les hydrures de lanthanides sont généralement isolés sous forme de dimères¹⁶⁰.

Nous avons étudié la première insertion d'éthylène dans le dihydrure classique. En effet, ce dernier est plus stable de 3,9 kcal.mol⁻¹ que le dihydrure croisé. La réaction est cinétiquement accessible avec une barrière d'activation de 11,4 kcal.mol⁻¹ et le produit est stable de -1,3 kcal.mol⁻¹. Des monomères d'éthylène peuvent être insérés dans le dihydrure classique. Cependant, il convient de rappeler que la formation d'hydrure, et donc la dimérisation, est un événement rare qui peut avoir lieu lorsque tous les monomères ont réagi.

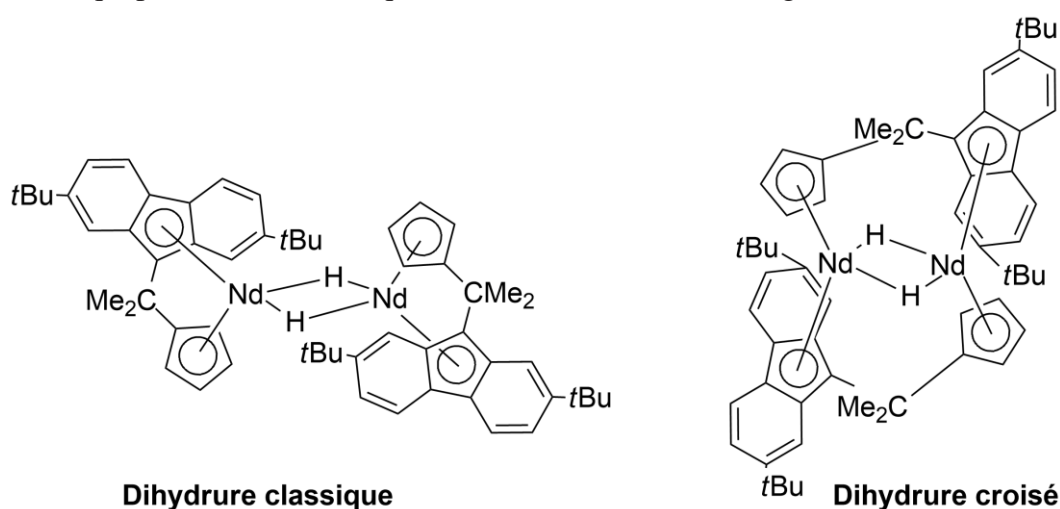


Figure 5-2 : Structures des deux dihydrures modélisés

5.2. Réactions secondaires

Nous avons également étudié la réactivité avec le di(*n*-butyl)magnésium, qui est utilisé comme capteur, et une impureté *n*-BuMgBr. Ces deux composés peuvent réagir avec le complexe **2-Nd** pour donner les produits d'addition hétérobimétalliques représentés sur la Figure 5-3. Par rapport au complexe **2-Nd**, le complexe **2-Nd-c** est thermodynamiquement moins stable de +4,9 kcal.mol⁻¹ et le **2-Nd-i** est plus stable de -2,1 kcal.mol⁻¹. Ces espèces peuvent être observées puisqu'elles sont dans la même gamme de stabilité. Nous avons donc étudié les trois premières insertions de styrène et d'éthylène dans les complexes **2-Nd-c** et **2-Nd-i**.

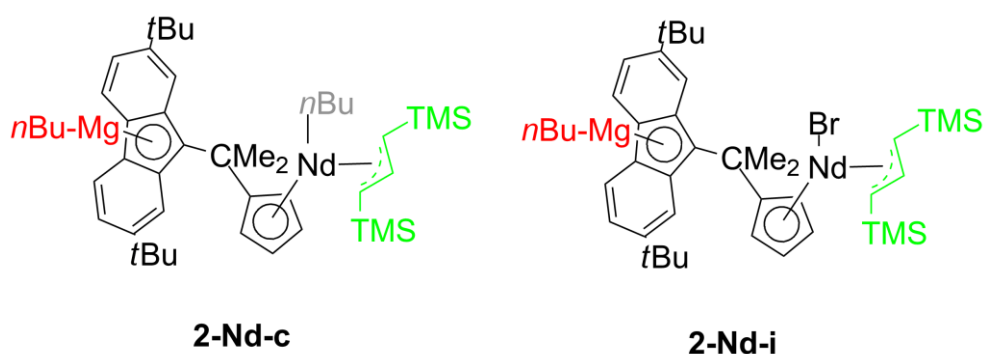


Figure 5-3 : Structures des deux espèces hétérobimétallique obtenues avec le composé $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ (à droite) et $(n\text{-Bu})\text{MgBr}$ (à gauche)

Lors de la première insertion, il y a trois sites d'insertions possibles dans le complexe **2-Nd-c** :

- dans la liaison $\text{Mg}-n\text{Bu}$ (en violet)
- dans la liaison $\text{Nd}-n\text{Bu}$ (en rouge)
- dans la liaison Nd -allyle (en vert)

Les profils réactionnels ont été calculés pour l'insertion de styrène et d'éthylène dans ces trois sites (Figure 5-4). Les résultats montrent une préférence cinétique pour l'insertion d'éthylène dans la liaison $\text{Nd}-n\text{Bu}$ (de $6,4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à Nd -allyle et de $6,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $\text{Mg}-n\text{Bu}$). En ce qui concerne l'insertion de styrène, les insertions dans la liaison $\text{Nd}-n\text{Bu}$ et $\text{Mg}-n\text{Bu}$ sont compétitives. En effet, il n'est pas possible de les discriminer en tenant compte de la précision de la méthode de calcul. Cependant, l'insertion de styrène dans la liaison $\text{Nd}-n\text{Bu}$ possède une barrière d'activation supérieure à celle de l'éthylène. Ce résultat indique qu'un monomère d'éthylène sera préférentiellement inséré à la première étape dans la liaison $\text{Nd}-n\text{Bu}$. Les insertions suivantes ont été calculées à partir de ce produit (Figure 5-5). Elles révèlent une forte préférence cinétique et thermodynamique pour l'insertion d'éthylène par rapport à celle de styrène. En effet, les barrières d'insertion pour l'éthylène sont de $11,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ comparé à $19,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ à la seconde étape et de $11,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ comparé à $16,8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la troisième insertion. De plus, les produits éthyléniques sont plus stables de $3,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de $2,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

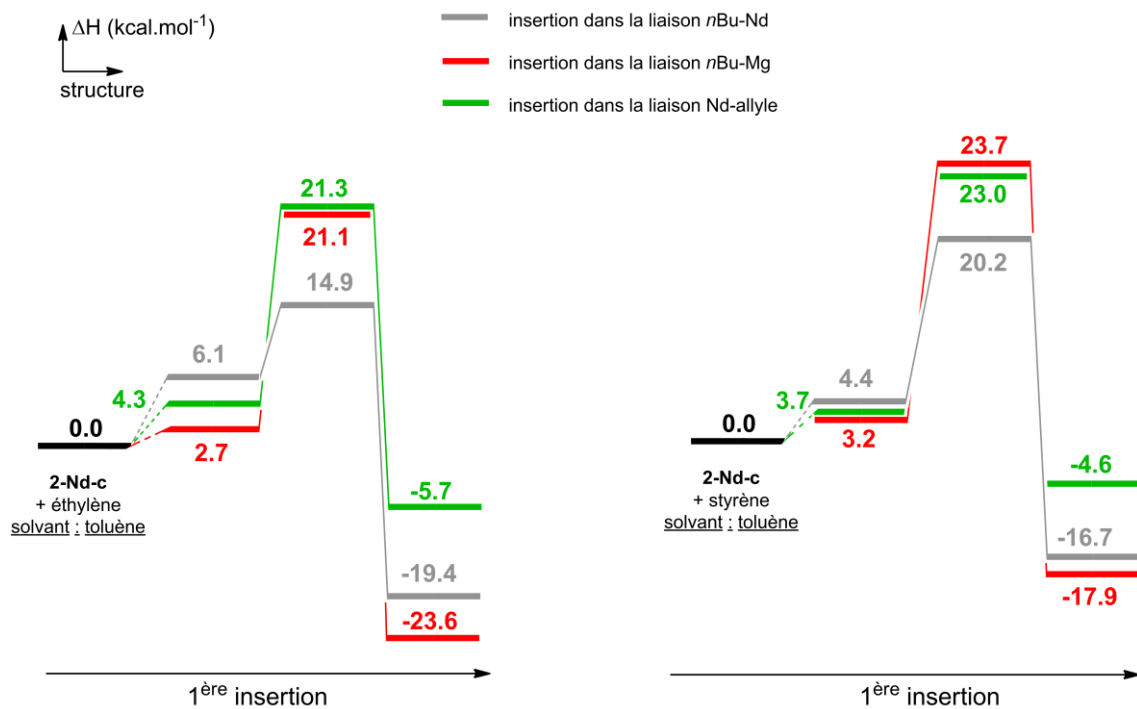


Figure 5-4 : Profils énergétiques pour les premières insertions d'éthylène (à gauche) et de styrène (à droite) dans le complexe 2-Nd-c

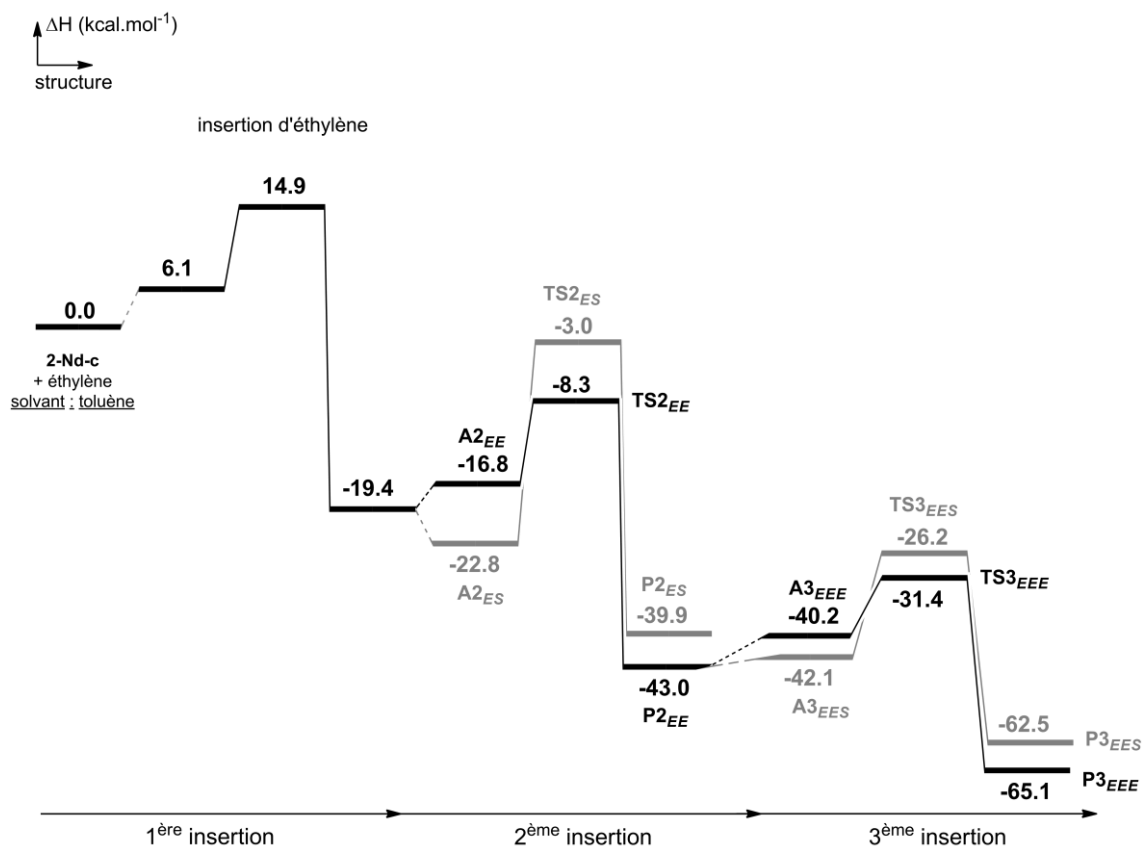


Figure 5-5 : Profils énergétiques jusqu'aux troisièmes insertions de styrène (en gris) et d'éthylène (en noir) dans le complexe 2-Nd-c, après pré-insertion d'éthylène dans la liaison Nd-nBu

La même étude a été réalisée pour le complexe **2-Nd-i**. Dans lequel, il n'y a plus que deux sites d'insertion puisque le groupement *n*-Bu porté par le néodyme a été remplacé par un atome de brome (Figure 5-3). Pour les deux monomères, comparé à l'insertion dans la liaison Nd-allyle, celle dans la liaison Mg-*n*Bu est thermodynamiquement préférée de 16,7 kcal.mol⁻¹ pour l'éthylène et de 11,1 kcal.mol⁻¹ pour le styrène (Figure 5-6). Finalement, l'insertion de l'éthylène est à nouveau privilégiée (de 6,6 kcal.mol⁻¹) à la première insertion. Les calculs des étapes suivantes indiquent une compétition cinétique entre les deux monomères (Figure 5-7). En effet, la différence énergétique entre les deux barrières d'activation est de 2,7 kcal.mol⁻¹ au niveau de la seconde insertion et de 2,6 kcal.mol⁻¹ pour la troisième. Cependant, comparé au styrène, le produit éthylénique est thermodynamiquement préféré de 6,6 kcal.mol⁻¹ à la seconde étape et de 6,2 kcal.mol⁻¹ à la troisième.

La formation de ces deux espèces durant la réaction peut conduire à une haute incorporation d'éthylène voire à la formation de PE dans les mélanges de copolymères obtenus.

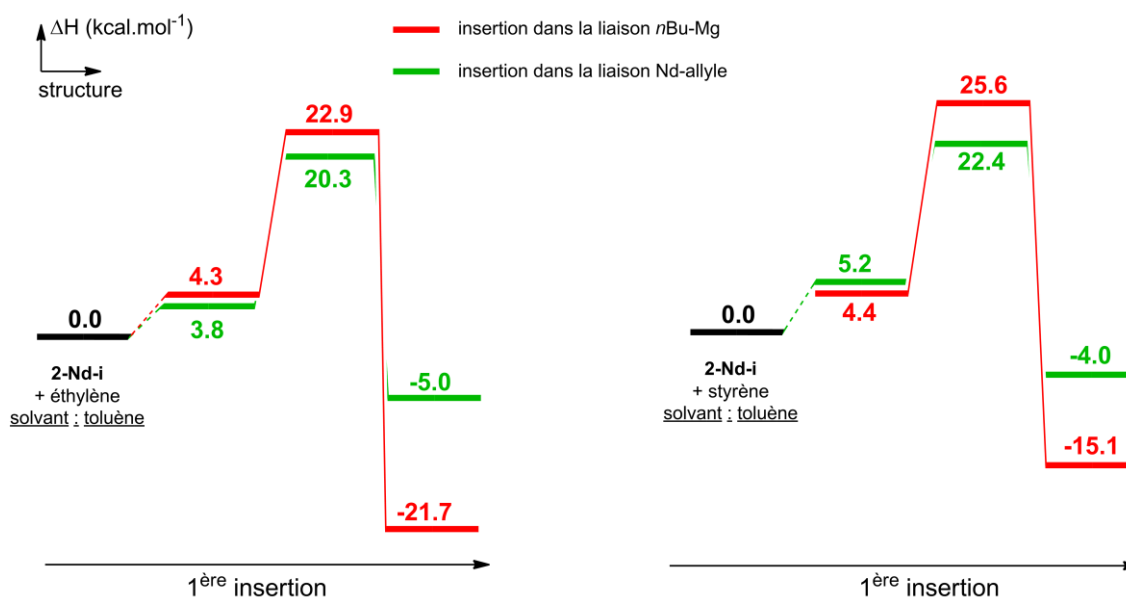


Figure 5-6 : Profils énergétiques pour les premières insertions d'éthylène (à gauche) et de styrène (à droite) dans le complexe 2-Nd-i

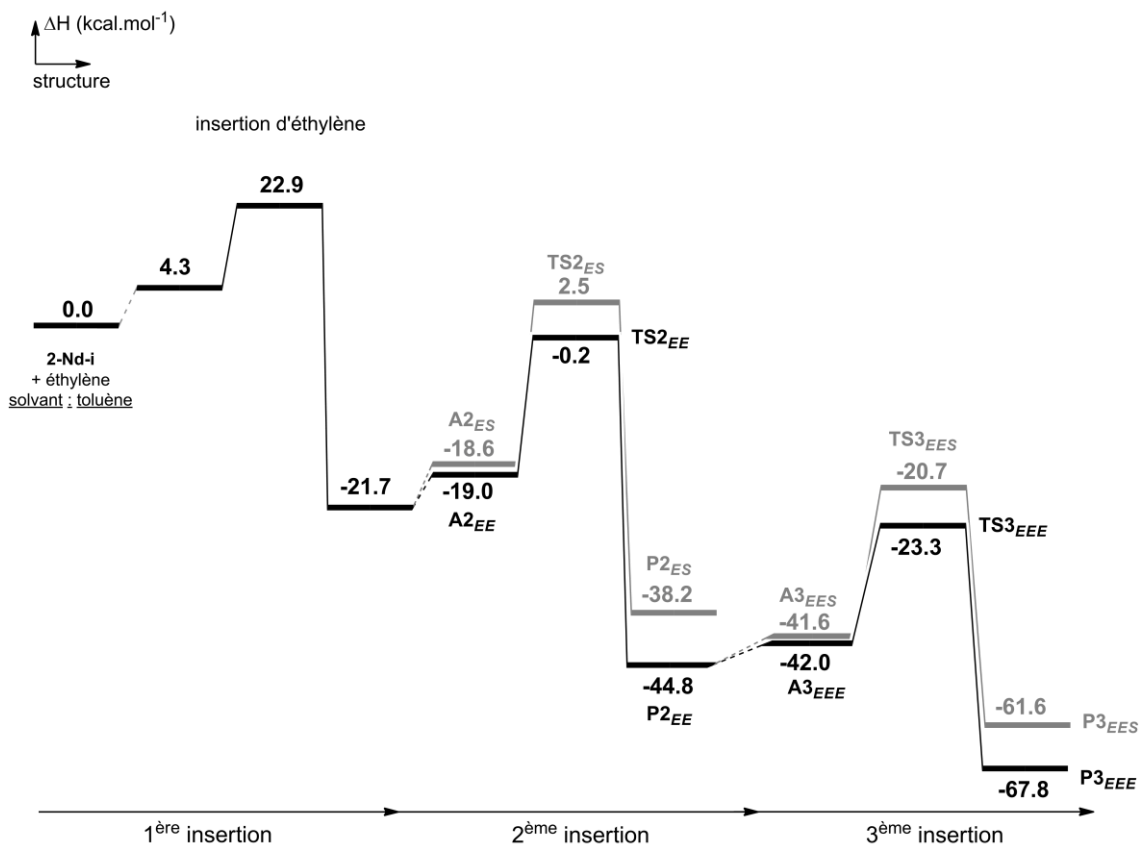


Figure 5-7 : Profils énergétiques jusqu'aux troisièmes insertions de styrène (en gris) et d'éthylène (en noir) dans le complexe 2-Nd-i, après pré-insertion d'éthylène dans la liaison Mg-*n*Bu

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les performances catalytiques de différents complexes {Cp/Flu} à base de néodyme pour la (co)polymérisation syndiosélective du styrène avec l'éthylène. L'influence des substitutions sur les ligands allyle et Flu a été systématiquement examinée.

Pour l'homopolymérisation du styrène, la présence de substituants volumineux sur le ligand allyle entraîne une modification du mécanisme de polymérisation qui est directement liée à la répulsion stérique. La stéréosélectivité est gouvernée par la thermodynamique avec la minimisation des répulsions entre le groupement phényle du styrène et le Flu, et celle entre ce dernier et les groupements SiMe₃ présents sur le ligand allyle. Les calculs ont confirmé que la présence de substituants sur le ligand Flu et leurs positions ont un fort impact sur la productivité du catalyseur. En effet, les groupements encombrants 3,6-*t*Bu₂ inhibent la croissance de la chaîne de polymère et rendent le catalyseur **5-Nd** inactif en polymérisation.

Les résultats ont indiqué que les modifications de la structure des ligands n'affectent pas la nature des copolymères sPSE. En effet, des copolymères sPS-*co*-PE à enchaînement aléatoire sont obtenus pour les complexes **32c**, **1-Nd** et **2-Nd**. Néanmoins, les calculs ont montré que les substituants sur le ligand allyle ont une influence sur la nature du premier produit d'insertion. Ce résultat provient d'une modification de la répartition de charge sur les atomes de carbone du ligand allyle qui devient assimilable à un composé alkyle. Les groupements 2,7-*t*Bu₂ portés par le ligand Flu influencent cette répartition de charge ce qui entraîne une plus grande réactivité à l'éthylène dans le cas du complexe **2-Nd**. Expérimentalement, ce complexe a été trouvé comme étant le plus actif et stéréosélectif en copolymérisation styrène-éthylène et répond aux attentes industrielles.

Cette étude purement théorique confirme les observations expérimentales. Cette approche par calculs DFT peut être utilisée comme modèle prédictif pour tester les performances catalytiques des complexes de type {Cp/Flu} pour la (co)polymérisation styrène-éthylène.

**Chapitre 4 : Etude théorique des
complexes catalytiques cationiques
pour l'homo- et la copolymérisation
stéréosélective du styrène avec
l'éthylène**

1. Introduction

La deuxième partie du projet de thèse s'est focalisée sur la modélisation des complexes cationiques héli-métallo-cènes. Le développement de tels complexes catalytiques a fait l'objet de plusieurs études comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 (section 2.3.2). Contrairement aux systèmes {Cp/Flu}, étudiés dans le chapitre 3, ces complexes catalytiques nécessitent la présence d'un co-activateur afin d'obtenir l'espèce active cationique correspondante. Les complexes catalytiques cationiques offrent de meilleures performances catalytiques en raison du caractère fortement électrodéficient du centre métallique. Les systèmes catalytiques cationiques les plus actifs en polymérisation sont ceux basés sur des métaux du groupe 3 ayant un petit rayon ionique tels que le scandium, l'yttrium ou le lutécium. Inversement, les complexes de type {Cp/Flu} basés sur ces mêmes métaux sont quasiment inactifs en polymérisation.

Le projet a pour intérêt de développer des systèmes catalytiques plus actifs que les systèmes neutres {Cp/Flu} pour la copolymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène. Les calculs ont donc été réalisés pour deux types différents de complexes catalytiques (héli-métallo-cènes mono-fluorényles et mono-cyclopentadiényles). Des variations de ligands à partir de ces complexes ont été étudiées afin d'identifier les paramètres électroniques et/ou stériques qui contrôlent la copolymérisation.

Ce chapitre s'organise en trois parties. Les complexes cationiques modèles étudiés seront présentés dans un premier temps. Les résultats obtenus pour la (co)polymérisation du styrène avec l'éthylène par les complexes héli-métallo-cènes mono-fluorényles seront présentés dans une deuxième partie. Dans une troisième partie, nous comparerons la réactivité de ces complexes avec celle des complexes mono-cyclopentadiényles.

2. Activation des catalyseurs modèles

En premier lieu, nous allons présenter la validation de notre méthodologie de calcul pour deux complexes modèles qui ont été synthétisés dans le groupe de Hou : le (9-SiMe₃C₁₃H₈)Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**15c**)⁷⁹ et le (η⁵-C₅Me₅)Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**2d**)⁶⁵ (Figure 2-1). Par la suite, nous discuterons des effets de la cationisation sur les différents complexes étudiés.

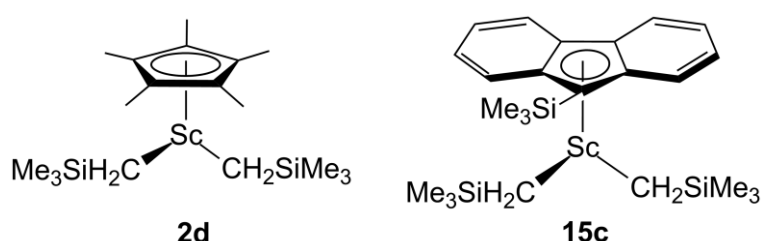


Figure 2-1 : Structures des deux complexes catalytiques étudiés pour la copolymérisation syndiosélective du styrène avec l'éthylène

2.1. Vérification de la méthode de calcul

Les paramètres géométriques calculés pour les structures neutres pour les deux complexes catalytiques sont présentés dans le Tableau 2-1. Dans un premier temps, les résultats obtenus pour le complexe neutre **15c** ont été confrontés aux données expérimentales issues de la littérature⁷⁹. Les résultats présentent une bonne cohérence de géométrie entre les données expérimentales et théoriques.

Un second complexe catalytique a été sélectionné pour tester la robustesse de la méthode : le $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ (**2d**). Les paramètres structuraux calculés théoriquement sont en bon accord avec ceux obtenus pour un complexe expérimental similaire (**1a**) développé dans le groupe de Hou⁶⁵. Dans ce dernier le ligand Cp* porte un groupement SiMe₃ qui influence peu la géométrie du catalyseur.

Pour les deux complexes étudiés les paramètres géométriques calculés théoriquement sont cohérents avec les données expérimentales. Notre méthodologie théorique semble donc appropriée pour l'étude de tels complexes catalytiques.

Tableau 2-1 : Paramètres géométriques des structures neutres obtenues par le calcul pour les complexes 15c et 2d et données expérimentales issues de la littérature

		15c	15c_{exp.} ⁷⁹	2d	1a_{exp.} ¹⁴¹
Distances en Å	Sc-C ₁	2,43		2,47	
	Sc-C ₂	2,53		2,49	
	Sc-C ₃	2,63		2,48	
	Sc-C ₄	2,66		2,49	
	Sc-C ₅	2,59		2,49	
	Moyenne Sc-C _{Flu}	2,57	2,583(2)	2,48	2,497(9)
	Sc-Cp _{Centre}	2,28	2,274	2,18	
	Sc-C ₆	2,20	2,201(2)	2,23	2,240(2)
	Sc-C ₇	2,19	2,213(2)	2,22	2,206(2)
Angles en °	Si ₁ -C ₆ -Sc	130	130,03(9)	126	124,09(1)
	Si ₂ -C ₇ -Sc	133	132,99(8)	129	1473(2)

2.2. Effets de la cationisation

L'espèce active impliquée dans la réaction de polymérisation est la forme cationique $[(9\text{-SiMe}_3\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ (**15c⁺**) ou $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ (**2d⁺**) du catalyseur, obtenue par activation du complexe dialkyle par $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (Figure 2-2). Lors de l'étude d'un complexe catalytique cationique le contre-ion est supposé être faiblement en interaction avec le centre métallique. Son extraction du centre catalytique peut jouer un rôle majeur dans la détermination des vitesses de réaction. Par ailleurs, le contre-ion n'a pas besoin d'être pris en compte pour la prédiction de la stéréosélectivité et régiosélectivité. En conséquence, le contre-ion n'a pas été simulé dans les calculs mais seulement la forme activée du catalyseur.

En effet, ce travail de thèse a pour objectif d'évaluer la sélectivité de plusieurs catalyseurs pour la réaction de copolymérisation du styrène avec l'éthylène.

Les principaux paramètres structuraux pour les complexes neutres et cationiques sont présentés dans le Tableau 2-2. La distance entre le ligand et le scandium est plus longue pour les complexes fluorényles que cyclopentadiényles. Les effets stériques plus importants dans ces complexes peuvent expliquer cette différence. Lors de la cationisation, la différence majeure pour les deux catalyseurs est l'interaction avec le ligand ancillaire. L'augmentation de l'électrodéficience du métal renforce les interactions avec les ligands. Les distances Sc-C diminuent de 0,1 Å pour le Flu et de 0,07 Å pour le Cp*. Dans le complexe **15c**, cela se traduit par le changement d'hapticité du ligand Flu qui passe de η^2 dans la structure neutre à η^3 sur le centre métallique lors de la cationisation. Aucun changement n'est observé pour le complexe **2d**, l'hapticité du ligand Cp* reste en η^5 sur le scandium.

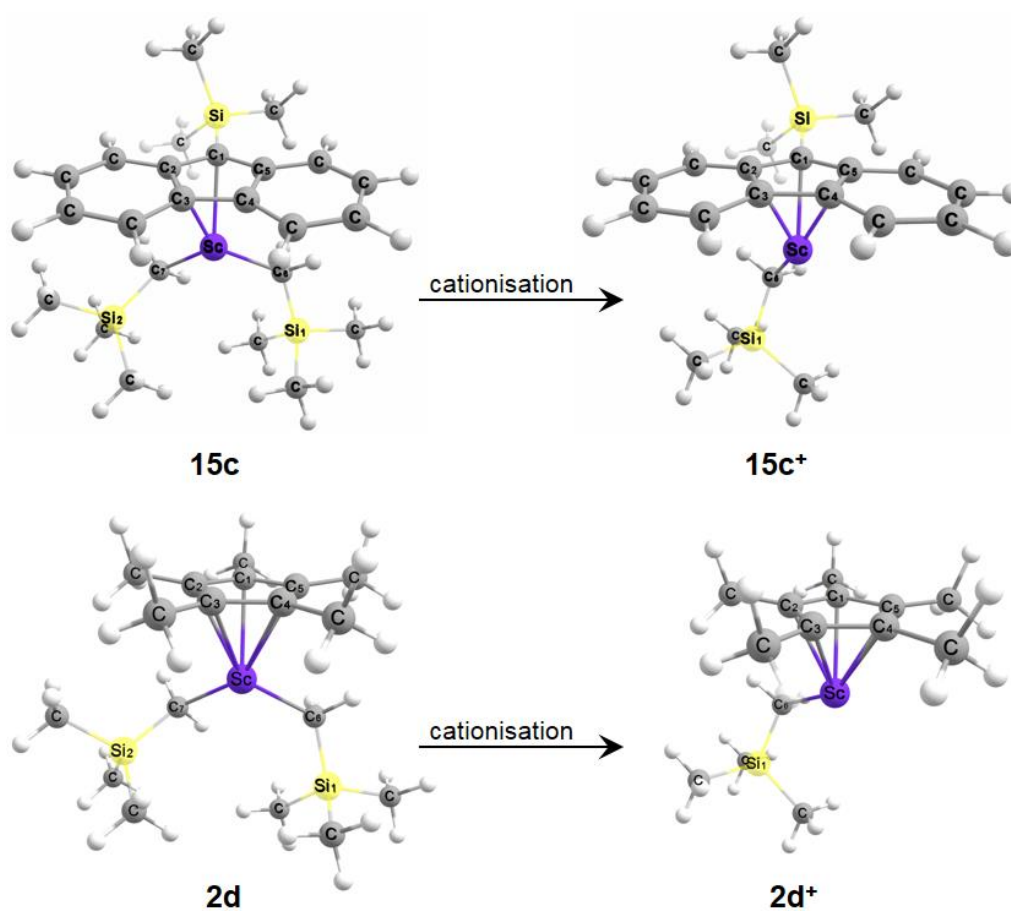


Figure 2-2 : Géométries optimisées pour les formes neutres et cationiques des catalyseurs **15c** et **2d**

Tableau 2-2 : Paramètres géométriques des structures neutres et cationisées obtenues par le calcul pour les complexes 15c et 2d

		15c	15c⁺	2d	2d⁺
Distances en Å	Sc-C ₁	2,43	2,27	2,47	2,42
	Sc-C ₂	2,53	2,42	2,49	2,40
	Sc-C ₃	2,63	2,59	2,48	2,40
	Sc-C ₄	2,66	2,62	2,49	2,41
	Sc-C ₅	2,59	2,44	2,49	2,44
	Moyenne Sc-C	2,57	2,47	2,48	2,41
	Sc-Cp _{Centre}	2,28	2,18	2,18	2,10
	Sc-C ₆	2,20	2,14	2,23	2,16
	Sc-C ₇	2,19		2,22	
Angles en °	Si ₁ -C ₆ -Sc	130	125	126	119
	Si ₂ -C ₇ -Sc	133		129	

L'analyse NBO des charges souligne une augmentation de la charge positive sur l'atome de scandium lors de la cationisation (Tableau 2-3). Le scandium possède la même charge dans les deux complexes modèles. Les charges sur les atomes de carbone du ligand Cp* montrent une répartition plutôt uniforme de la densité électronique. En revanche, pour le ligand Flu il y a une délocalisation de la densité électronique sur le C₁. L'étude des orbitales naturelles de liaison (NBO) ne signale pas de liaison entre les atomes de carbone des ligands ancillaires et le scandium. Les interactions donneurs-accepteurs, dans la base NBO, sont estimées via l'analyse de la théorie de perturbation au second ordre.

Pour le complexe Cp* neutre **2d**, l'étude des perturbations au second ordre indique une interaction étendue aux cinq atomes de carbone du ligand vers le scandium de l'ordre de 120 kcal.mol⁻¹ qui augmente lors de la cationisation (< 160 kcal.mol⁻¹). Dans le complexe Flu neutre **15c**, la donation des atomes de carbone du ligand vers le métal est inférieure à 110 kcal.mol⁻¹. La donation pour la liaison C₁-C₂ vers le scandium est de 45 kcal.mol⁻¹ alors que celles pour les autres liaisons sont de l'ordre de 10-25 kcal.mol⁻¹. Ces valeurs traduisent bien l'hapticité η² du ligand Flu dans la structure du catalyseur neutre. En ce qui concerne la forme cationique, les interactions au second ordre montrent une donation des atomes de carbone du ligand vers le métal supérieure à 120 kcal.mol⁻¹.

Un appauvrissement de la densité électronique est observé lors de la cationisation qui implique une augmentation de l'interaction avec le ligand, notamment, qui passe de l'hapticité η² à η³ dans le complexe Flu. Dans les formes cationisées des complexes, l'interaction entre le Cp* et le scandium semble plus forte que pour le Flu.

Tableau 2-3 : Charges des atomes dans les structures neutres et cationisées pour les complexes 15c et 2d

Structure	δSc	δC1	δC2	δC3	δC4	δC5	δC6	δC7
15c	1,90	-0,77	-0,12	-0,17	-0,14	-0,10	-1,65	-1,66
15c⁺	2,12	-0,82	-0,15	-0,14	-0,15	-0,14	-1,70	
2d	1,90	-0,24	-0,15	-0,17	-0,15	-0,13	-1,65	-1,66
2d⁺	2,12	-0,19	-0,17	-0,16	-0,20	-0,17	-1,68	

3. Etudes des complexes hémi-métallocènes mono-fluorényles

Une étude couplée expérimentale/théorique a été réalisée par le groupe de Hou⁷⁹ sur des complexes hémi-métallocènes mono-fluorényles à base de scandium. Dans cette série, l'activité catalytique la meilleure est obtenue dans le cas où le ligand fluorényle porte un groupement SiMe₃ en position 9 (9-SiMe₃C₁₃H₈)Sc(CH₂SiMe₃)₂ (**15c**) (voir section 2.3.2.3, chapitre 1). Expérimentalement, le complexe **15c**⁺ semble posséder une plus grande affinité pour l'insertion d'éthylène que le complexe {Cp/Flu} **32c**. En effet, les copolymères sPS-*co*-PE obtenus avec le complexe **15c**⁺ ont des teneurs en styrène (entre 38 et 80 mol%)⁷⁹ inférieures à celles rapportées dans le cas du complexe **32c** (qui peuvent aller jusqu'à 91 mol%)⁹³. L'étude théorique a indiqué que le Tibal réagit avec une molécule de THF pour former l'espèce active cationique **15c**⁺ sans THF coordonné (voir section 2.2.3, chapitre 2). Par conséquent, nous avons choisi de modéliser des complexes activés sans molécule de THF.

Nous avons appliqué notre méthode de calcul à l'étude de la réaction de (co)polymérisation styrène-éthylène catalysée par le complexe **15c**⁺. Les profils réactionnels sont regroupés en annexe 4. Les résultats sont cohérents avec ceux mentionnés lors de l'étude théorique et expérimentale menée dans le groupe de Hou⁷⁹ : le polystyrène obtenu tend vers un enchaînement syndiotactique et les copolymères sPS-*co*-PE sont de nature aléatoire.

Dans le but d'optimiser l'activité catalytique et de moduler la quantité d'éthylène dans les copolymères obtenus avec les complexes cationiques, la structure du complexe initial a été modifiée. Nous avons opté pour un complexe à base de néodyme pour retrouver des propriétés analogues à celles des systèmes {Cp/Flu}, mais plus actif en copolymérisation. Le complexe [(9-SiMe₃C₁₃H₈)Nd(CH₂SiMe₃)]⁺ (**15⁺Nd**) n'a pas été synthétisé expérimentalement. Nous avons réalisé une étude prédictive afin d'évaluer les performances catalytiques de ce complexe. Pour vérifier la syndiotacticité, nous présenterons dans une première partie l'analyse complète de l'homopolymérisation du styrène par le complexe **15⁺Nd**. La seconde partie exposera les résultats pour la copolymérisation styrène-éthylène. Par ailleurs, le groupement SiMe₃ en position 9 du ligand Flu joue un rôle clé en ce qui concerne l'activité de polymérisation. Afin d'en évaluer son impact sur la polymérisation, nous avons calculé les profils réactionnels dans le cas d'un catalyseur avec un ligand Flu non-substitué.

3.1. Homopolymérisation du styrène

La stratégie employée reste la même que celle utilisée dans le chapitre précédent pour les systèmes {Cp/Flu}, et est décrite dans le chapitre 2 (section 4). Nous l'avons appliquée au complexe **15⁺Nd**.

3.1.1. Premières insertions

Le complexe catalytique cationique **15⁺Nd** étant symétrique, les insertions sur un seul cadran seront étudiées. Comme lors de l'étude des systèmes {Cp/Flu}, les profils énergétiques ont été calculés pour les insertions secondaires de styrène selon les énantiofaces *re* ou *si*.

L'insertion de styrène est très favorable (Figure 3-2). En effet, les barrières d'activation sont de 9,5 kcal.mol⁻¹ et de 11,9 kcal.mol⁻¹, alors qu'elles étaient de 20,5 et 17,8 kcal.mol⁻¹ pour le catalyseur de référence neutre **32c**. Dans ce type de complexes, le caractère électrodéficient du métal entraîne donc une diminution des barrières d'insertion. De plus, en raison du faible encombrement stérique dans le système **15**⁺_{Nd}, l'orientation du groupement phényle du styrène n'a que peu d'influence au niveau de l'état de transition. En effet, la différence entre les deux énergies d'activation est inférieure aux 5 kcal.mol⁻¹ de précision de la méthode de calcul exigibles pour déterminer la sélectivité.

La sélectivité a lieu au niveau des produits d'insertion. La présence d'une répulsion stérique entre le groupement phényle du styrène inséré et le groupement SiMe₃ en position 9 du ligand Flu conduit à une déstabilisation du produit **P1**^I_{re} de 7,6 kcal.mol⁻¹ par rapport à **P1**^I_{si}.

Mécanisme d'insertion

Nous allons maintenant présenter le mécanisme d'insertion du styrène selon la réaction la plus favorable qui est l'insertion 2,1 du styrène dans la liaison Nd–C₆ selon la face *si*. Comme dans le cas des systèmes {Cp/Flu}, l'insertion est constituée de trois étapes essentielles (Figure 3-1). La réaction est initiée par la formation d'un adduit du styrène qui mène à un état de transition conduisant à la formation d'un styryle.

La réaction débute par la formation de l'adduit **A1**^I_{si} qui est stabilisé par une interaction π de la double liaison du styrène vers un doublet libre du néodyme. Cet adduit est exothermique de -2,3 kcal.mol⁻¹. Cette stabilisation est liée à la présence d'une interaction plus forte entre le ligand Flu et le néodyme. En effet, dans la structure de l'adduit l'hapticité du ligand Flu passe de η^3 à η^5 sur le métal. La double liaison du styrène est très peu allongée (+0,01 Å).

Un état de transition **TS1**^I_{si} à quatre centres est connecté à cet adduit **A1**^I_{si}. Dans cet état de transition, la liaison C_{1s}–C_{2s} du styrène s'allonge de +0,05 Å par rapport à celle dans la structure de l'adduit. La coordination du monomère entraîne un changement d'hapticité du ligand Flu qui devient en η^3 , comme dans la structure du complexe seul.

Pour finir, cet état de transition donne le produit styryle **P1**^I_{si}. L'analyse NBO ne localise plus d'interaction entre les atomes Nd et C₆ et leur distance est de 3,22 Å. Toutefois, le produit est stabilisé par la présence d'une interaction γ -agostique entre une liaison C–H du groupement CH₂ et le néodyme (2,98 Å). En raison d'une telle interaction agostique l'angle C₆–C_{1s}–C_{2s} est coudé de 117°. La liaison C_{1s}–C_{2s} du styrène est de 1,53 Å ce qui est caractéristique d'une liaison simple. Le produit d'insertion obtenu **P1**^I_{si} présente une interaction de type allylique entre les C_{2s}, C_{ipso}, C_{ortho} du styrène et le néodyme. Le ligand Flu revient à une hapticité en η^5 sur le néodyme. Ce système catalytique possède un faible encombrement stérique qui lui confère une grande flexibilité quant à la coordination du ligand Flu et du monomère de styrène entrant.

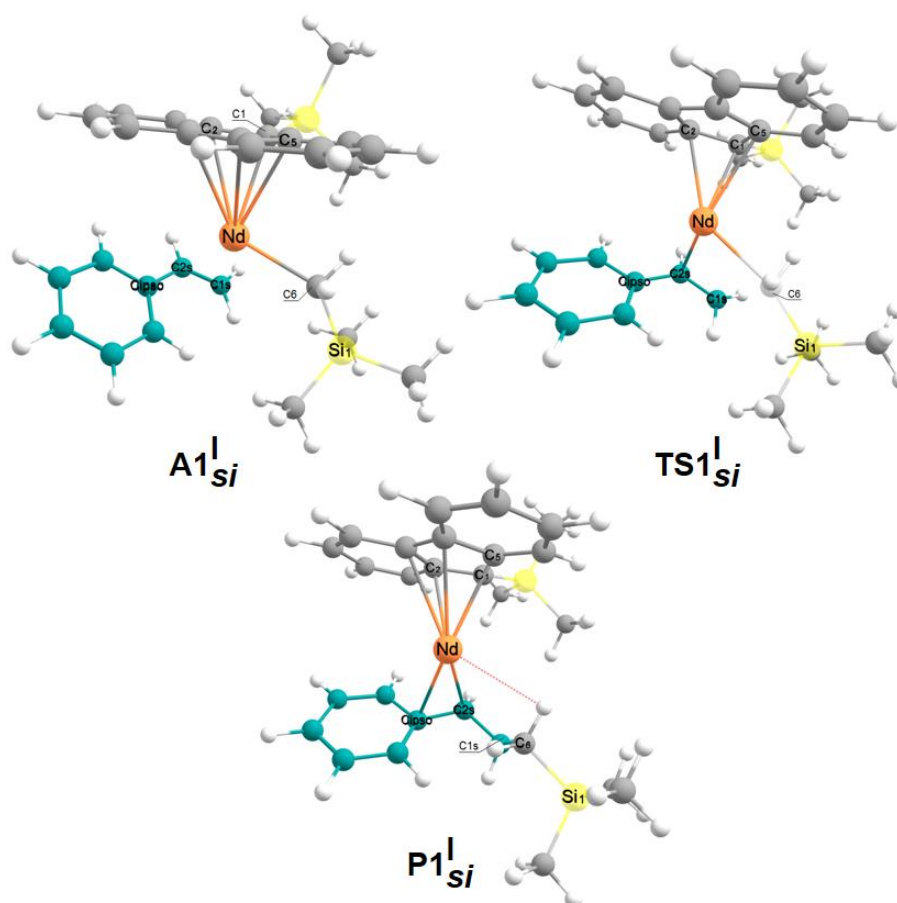


Figure 3-1 : Structures obtenues aux différentes étapes élémentaires de la réaction selon le mode d'insertion du styrène le plus favorable

3.1.2. Secondes et troisièmes insertions

Les profils réactionnels ont été calculés à partir du produit le plus favorable issu de l'insertion précédente $\mathbf{P1}^I_{si}$ (Figure 3-2). La réaction la plus favorable est l'insertion $\mathbf{TS2}^I_{re}$ avec une barrière d'activation de $10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. De plus, les différences énergétiques entre $\mathbf{TS2}^I_{re}$ et les trois autres voies réactionnelles possibles sont supérieures à la précision de la méthode ($5,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec $\mathbf{TS2}^{II}_{si}$, $11,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec $\mathbf{TS2}^I_{si}$ et $14,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ avec $\mathbf{TS2}^{II}_{re}$). La différence de stabilité est principalement due à la minimisation de la répulsion stérique entre le ligand Flu et le styrène entrant dans la structure $\mathbf{TS2}^I_{re}$. Le produit d'insertion $\mathbf{P2}^I_{re}$ est donc considéré comme majoritaire à l'issue de la seconde insertion.

Lors de l'insertion du monomère, les calculs indiquent que le groupement styryle du premier monomère de styrène inséré est coordonné en η^3 sur le néodyme dans la structure de $\mathbf{TS2}^I_{re}$. Ce résultat caractérise un environnement faiblement encombré. Pour les complexes $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$, un changement haptotrope ($\eta^3 \rightarrow \eta^1$) du premier monomère de styrène inséré pour assurer l'insertion suivante a été observé. Il en résulte des barrières d'activation plus hautes que pour le complexe 15^+_{Nd} ($22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $32c$, $24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $1-Nd$ et $25,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $2-Nd$ comparé à $10,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Pour la troisième étape, les chemins réactionnels ont été calculés pour les configurations *re* et *si* à partir du produit $\mathbf{P2}^I_{re}$ (Figure 3-2). Les calculs signalent que le mode d'insertion *re* n'est pas compétitif. En effet, l'état de transition $\mathbf{TS3}^I_{re}$ est haut en énergie par rapport à $\mathbf{TS3}^I_{si}$, et

est au-delà de la précision de la méthode ($6,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$). La différence énergétique entre les deux états de transition provient de l'orientation du phényle. En effet, dans la structure de $\text{TS3}^{\text{I}_{re}}$, il y a une répulsion stérique entre celui-ci et le groupement 9-SiMe₃. En conséquence, l'insertion de styrène selon le mode *si* sera prédominante au niveau de la troisième étape de la réaction. Cet enchaînement correspond à une configuration syndiotactique.

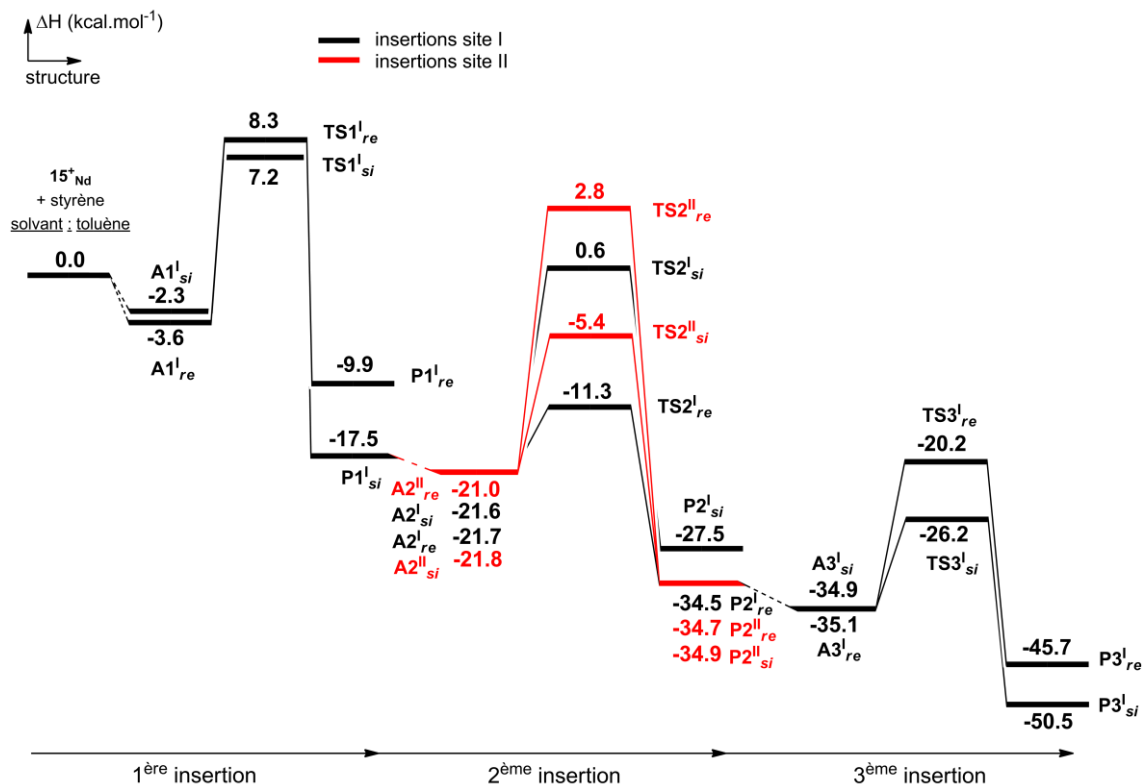


Figure 3-2 : Profils réactionnels des trois premières insertions de styrène dans le complexe $15^{\text{+Nd}}$

3.1.3. Bilan

Pour les trois premières insertions, les calculs indiquent que la polymérisation du styrène s'effectue selon un mécanisme stationnaire (insertions en site I). La tacticité du polymère obtenu tend vers un enchaînement syndiotactique. Les facteurs qui contrôlent cette formation sont la minimisation de la répulsion stérique entre le groupement SiMe₃ du ligand Flu et le groupement phényle du styrène entrant. Cela se manifeste par des insertions selon le mode *si* lors des insertions impaires et par le mode *re* dans les cas des insertions paires.

Par rapport aux complexes {Cp/Flu} étudiés dans le chapitre 3, les barrières d'activation sont plus basses en raison du faible encombrement stérique autour du centre métallique et du caractère électrodéficient de ce dernier.

3.2. Copolymérisation du styrène avec l'éthylène

Cette partie est consacrée à l'étude du complexe 15^{+Nd} pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène. La stratégie employée reste la même que précédemment. Pour les comparaisons des profils réactionnels, les modes d'insertion de styrène utilisés sont ceux que nous avons identifiés comme étant les plus favorables.

3.2.1. Premières insertions

Les profils énergétiques ont été calculés pour les premières insertions de styrène ou d'éthylène par le complexe 15^{+Nd} (Figure 3-3). Les barrières d'activation sont très favorables pour les deux monomères, et leur différence d'énergie est incluse dans la gamme d'erreur de la méthode (4–5 kcal.mol⁻¹). Il est également important de noter que l'état de transition d'insertion du styrène $TS1^{I}_{si}$ est plus bas en énergie que celui de l'éthylène $TS1^{I}_{E}$. Ce résultat est caractéristique du néodyme qui tend à favoriser l'insertion de styrène au détriment de celle de l'éthylène.

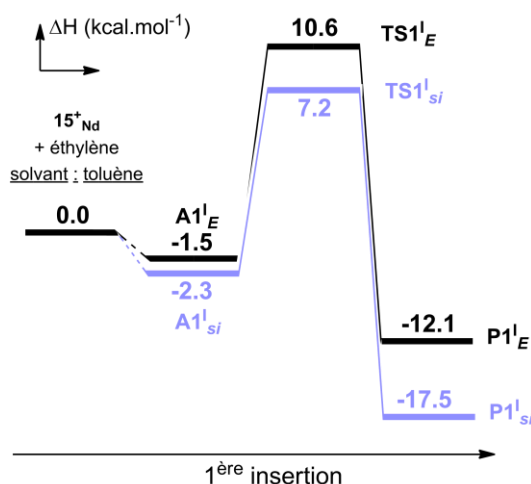


Figure 3-3 : Profils énergétiques pour la première insertion d'éthylène dans le complexe 15^{+Nd} . L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

La structure optimisée de l'état de transition d'insertion de l'éthylène $TS1^{I}_{E}$ révèle une interaction significative entre le néodyme et un carbone méthylique du groupement $SiMe_3$ (Figure 3-4). La distance $Nd \cdots H$ de 2,82 Å, l'angle $Nd-CH_2-Si$ de 98° et l'allongement de la liaison $Si-C$ (1,93 Å) confirment la présence d'une interaction γ -agostique entre le néodyme et une liaison $C-H$ du groupement $SiMe_3$ (Tableau 3-1). Une interaction de la sorte a été signalée précédemment dans plusieurs études^{131,141}. L'éthylène étant une petite molécule, et le catalyseur 15^{+Nd} faiblement encombré, la présence d'une telle interaction ne bloque pas la réaction et peut contribuer à la stabilisation de la structure de l'état de transition $TS1^{I}_{E}$.

De manière inattendue, le produit éthylénique $P1^{I}_{E}$ est très favorable (-12,1 kcal.mol⁻¹) en raison de la présence d'une interaction agostique entre le néodyme et un carbone méthylique du groupement $SiMe_3$ ($Nd \cdots H$: 2,91 Å) dans la structure optimisée (Figure 3-4).

Le métal est tellement dépourvu de densité électronique qu'il nécessite d'être stabilisé via des interactions agostiques. De par sa nature allylique, le produit styrénique est toutefois privilégié de 5,4 kcal.mol⁻¹. A l'issue de la première insertion, le produit **P1^I_{si}** sera obtenu majoritairement.

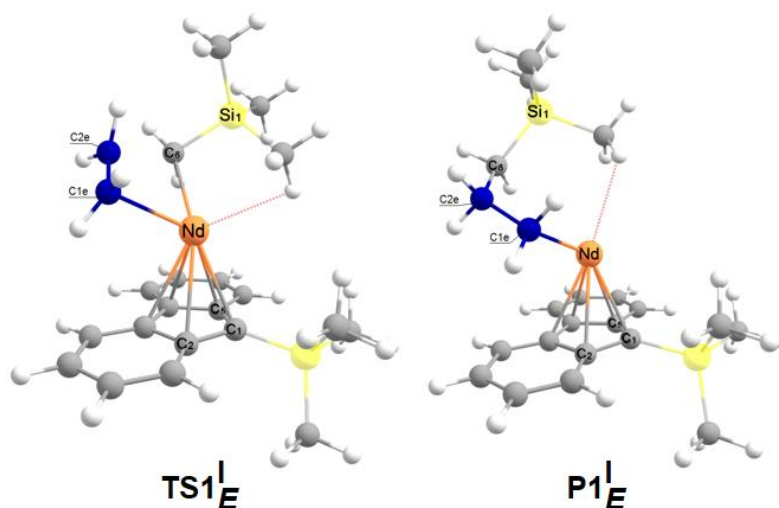


Figure 3-4 : Géométries optimisées de l'état de transition et du produit pour la première insertion d'éthylène dans le complexe 15⁺Nd

Tableau 3-1 : Charges et paramètres structuraux de l'état de transition et du produit dans le complexe 15⁺Nd

		TS1 ^I _E	P 1 ^I _E
Distances en Å	Nd-C ₆	2,51	3,62
	Nd-C _{1e}	2,55	2,46
	Nd-C _{2e}	2,88	3,45
	C _{1e} -C _{2e}	1,40	1,54
	Moyenne Nd-C _{Flu}	2,80	2,76
Angle en °	Si ₁ -C ₆ -Nd	98	93
Charges	δNd	+2,09	+2,30
	δC ₆	-1,43	-1,00
	δC _{1e}	-0,90	-1,17
	δC _{2e}	-0,40	-0,49
	δC ₁	-0,75	-0,80
	δC ₂	-0,11	-0,13
	δC ₅	-0,12	-0,14

3.2.2. Secondes et troisièmes insertions

Comme dans le cas de l'homopolymérisation du styrène, les secondes et troisièmes insertions ont été calculées à partir des produits d'insertion les plus favorables (Figure 3-5).

D'un point de vue cinétique, il n'est pas possible de discriminer une voie réactionnelle de l'autre après pré-insertion d'un monomère de styrène : $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{II}}_E) = 6,7$ kcal.mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_{re}) = 10,4$ kcal.mol⁻¹ et $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E) = 12,1$ kcal.mol⁻¹. Toutefois, nous avons remarqué un détail important concernant la position en énergie des différents états de transition. L'état de transition **TS2^I_{re}** pour l'insertion de styrène est plus bas en énergie que ceux obtenus pour celles

de l'éthylène (de 0,5 kcal.mol⁻¹ pour **TS2^{II}_E** et de 2,2 kcal.mol⁻¹ pour **TS2^I_E**). Ces valeurs sont certes incluses dans la précision de la méthode, mais cette observation est caractéristique de ce complexe catalytique **15⁺_{Na}**. Les positions absolues des états de transition obtenus avec les différents catalyseurs {Cp/Flu} sont rappelées dans le Tableau 3-2.

L'insertion d'éthylène selon le mode migratoire est cinétiquement plus favorable de 5,4 kcal.mol⁻¹ que **TS2^I_E**. De plus, **P2^{II}_E** est thermodynamiquement plus favorable de 3,7 kcal.mol⁻¹ par rapport à **P2^I_{re}**. Ce résultat s'explique par la présence d'une interaction π stabilisante entre le groupement phényle du premier styrène inséré et le néodyme dans la structure de **P2^{II}_E**. Une telle interaction a été également observée avec les complexes {Cp/Flu}.

Cette étude indique que le néodyme tend à favoriser l'insertion de styrène par rapport à celle d'éthylène.

Tableau 3-2 : Energies des états de transition pour les secondes insertions d'éthylène et de styrène après pré-insertion de styrène dans les complexes 32c, 1-Nd et 2-Nd

Energies en kcal.mol ⁻¹	32c	1-Nd	2-Nd
TS2^{II}_E	8,7	1,4	7,0
TS2^I_E	13,5	14,6	16,5
TS2^I_{ou II}^{styrène}	17,5	9,4	17,4

Les troisièmes insertions ont été calculées à partir du produit **P2^{II}_E** (Figure 3-5). Les résultats indiquent une préférence cinétique pour l'insertion d'éthylène. En effet, la différence entre **TS3^I_{re}** et **TS3^I_E** est de 4,7 kcal.mol⁻¹ ce qui est compris dans la gamme d'erreur de la méthode. De plus, les produits d'insertion ont la même stabilité et leur différence énergétique est de 0,7 kcal.mol⁻¹. Il n'est donc pas possible, en tenant compte de la précision de la méthode, de déterminer la sélectivité entre les deux monomères. Les résultats suggèrent la formation de copolymères SPS-co-PE à enchaînement aléatoire.

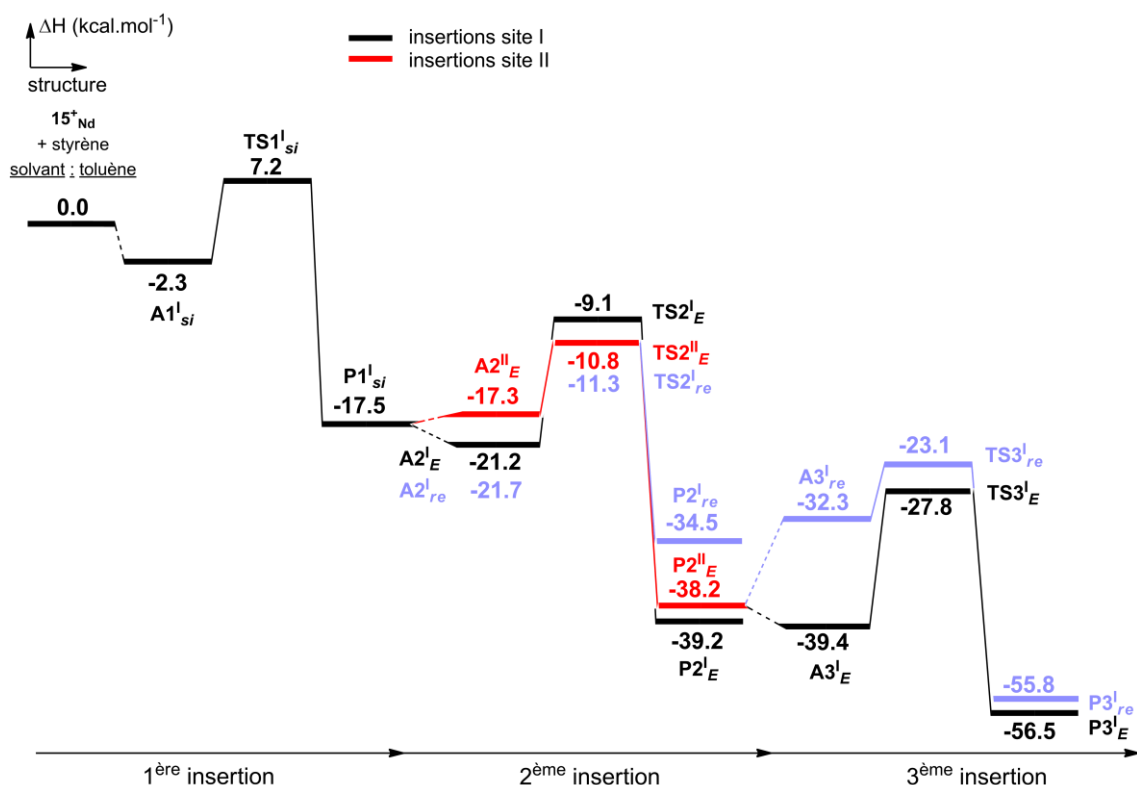


Figure 3-5 : Profils énergétiques jusqu'aux troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 15^+Nd , après une première insertion de styrène et une seconde d'éthylène. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

3.2.3. Troisièmes insertions après pré-insertion de deux monomères d'éthylène ou de styrène

Comme pour les complexes de type $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$, la réactivité après insertions consécutives de deux unités du même monomère a été étudiée (Figure 3-6).

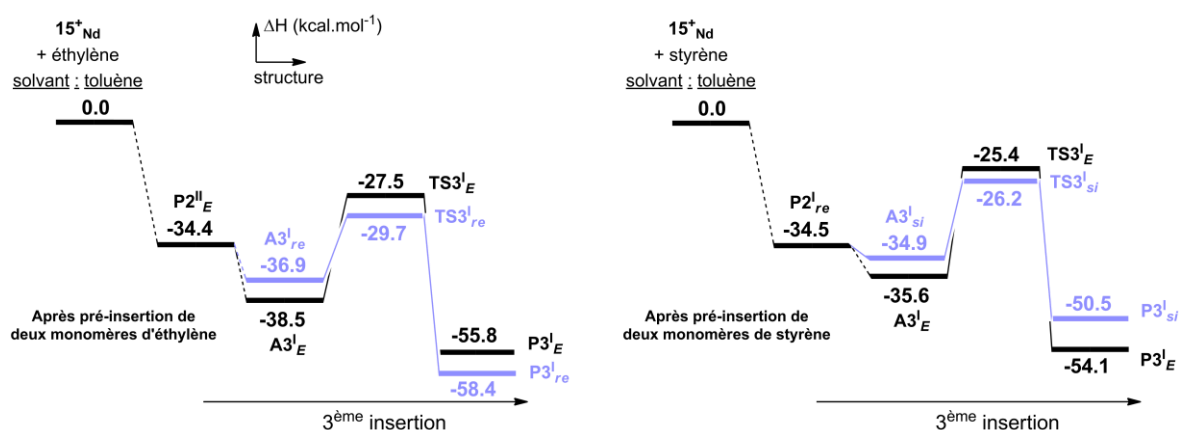


Figure 3-6 : Profils énergétiques pour les troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 15^+Nd , après insertion de deux mêmes monomères. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

Lorsque deux unités d'éthylène ont été pré-insérées, il n'y a plus de sélectivité cinétique à l'étape suivante puisque la différence $\text{TS3}_{E}^I/\text{TS3}_{re}^I$ est égale à $2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Il est cependant important de souligner que la barrière d'activation de l'éthylène ($11,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est plus haute

que celle du styrène ($7,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Figure 3-6). D'un point de vue thermodynamique, le produit $\mathbf{P3}^{\text{I}_{re}}$ est favorisé de $2,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparé au produit $\mathbf{P3}^{\text{I}_{E}}$. Dès lors que deux unités d'éthylène sont insérées, les calculs semblent indiquer une préférence pour l'insertion de styrène.

D'un point de vue cinétique, après pré-insertion de deux unités de styrène il n'est pas possible de discriminer les deux voies réactionnelles (Figure 3-6). En effet, les barrières d'activation sont de $8,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\mathbf{TS3}^{\text{I}_{si}}$ et de $10,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour $\mathbf{TS3}^{\text{I}_{E}}$. Le produit éthylénique $\mathbf{P3}^{\text{I}_{E}}$ est plus favorable de $3,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au produit $\mathbf{P3}^{\text{I}_{si}}$.

L'ensemble des résultats est comparable à ceux obtenus durant l'étude des complexes de type $\{\text{Cp}/\text{Flu}\}$. Les calculs indiquent que la copolymérisation du styrène avec l'éthylène catalysée par le complexe $\mathbf{15}^{\text{+Nd}}$ tend à former des copolymères sPS-co-PE à enchaînement aléatoire. Les résultats précisent que le néodyme a tendance à favoriser l'insertion de styrène par rapport à celle de l'éthylène.

Le catalyseur $\mathbf{15}^{\text{+Nd}}$ présente des caractéristiques intéressantes pour les requêtes du projet. En effet, son utilisation en copolymérisation styrène-éthylène offrirait la possibilité de contrôler la teneur en éthylène dans les copolymères synthétisés. Des variations de ligands ont été explorées dans le but d'analyser l'influence des différents substituants sur la réactivité (section 3.3 et section 4).

3.3. Influence du substituant SiMe_3 en position 9 sur le ligand fluorényle sur la première étape

Une étude de l'influence stérique du groupement SiMe_3 en position 9 sur le ligand Flu en remplaçant ce dernier par un hydrogène ($\mathbf{15}^{\text{+Flu}}$) a été conduite (Figure 3-7). Les profils réactionnels ont été calculés pour un complexe possédant un ligand Flu non-substitué ($\mathbf{15}^{\text{+Flu}}$) pour l'étape d'initiation de la réaction.

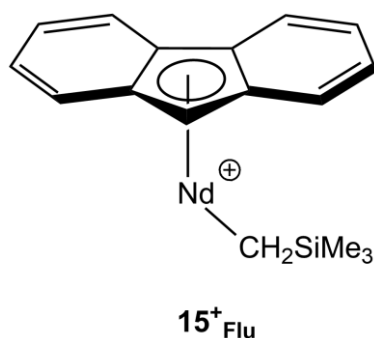


Figure 3-7 : Structure du complexe $\mathbf{15}^{\text{+Flu}}$

3.3.1. Structure du catalyseur $[(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ ($\mathbf{15}^{\text{+Flu}}$)

Une comparaison des paramètres géométriques des deux structures montre que le ligand Flu conserve une hapticité η^4 sur le centre métallique (Tableau 3-3 et Figure 3-8). La charge du métal reste donc la même dans les deux complexes (Tableau 3-4).

La présence du substituant électrodonneur sur ligand Flu dans le complexe 15^{+Nd} entraîne une relocalisation plus importante de la densité électronique sur l'atome de carbone C_1 du Flu (-0,85 au lieu de -0,56) (Tableau 3-4). De plus, en raison du faible encombrement stérique, l'angle Nd-CH₂-Si augmente de 123° à 127° dans le complexe 15^{+Flu} .

Le groupement SiMe₃ en position 9 de ligand Flu semble avoir une influence sur la stabilité des produits d'insertion. Pour étudier cette influence, nous avons calculé les profils énergétiques pour la première insertion de styrène et d'éthylène dans le complexe 15^{+Flu} et comparé avec ceux trouvés pour le 15^{+Nd} .

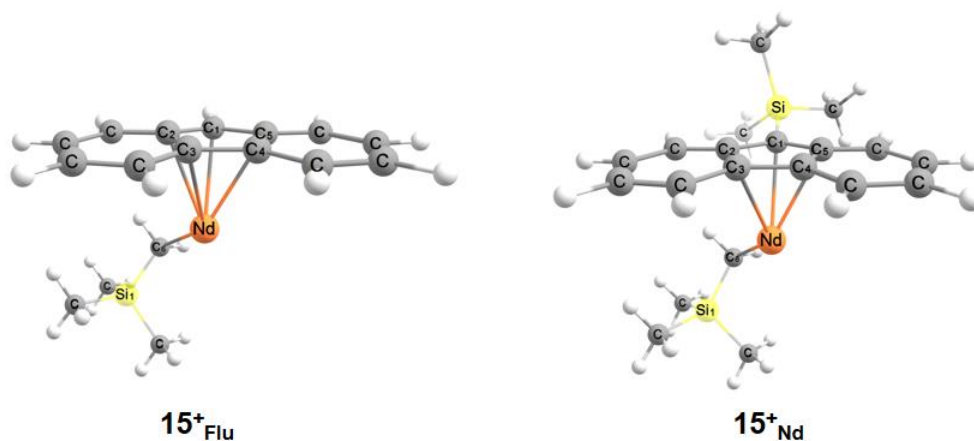


Figure 3-8 : Géométries optimisées des formes cationiques pour les catalyseurs 15^{+Flu} et 15^{+Nd}

Tableau 3-3 : Paramètres structuraux des complexes cationiques 15^{+Flu} et 15^{+Nd}

		15^{+Flu}	15^{+Nd}
Distances en Å	Nd-C ₁	2,61	2,61
	Nd-C ₂	2,71	2,70
	Nd-C ₃	2,89	2,89
	Nd-C ₄	2,98	2,96
	Nd-C ₅	2,84	2,80
	Moyenne Nd-C _{Flu}	2,80	2,79
	Nd-Flu _{Centre}	2,54	2,47
	Nd-C ₆	2,43	2,43
Angle en °	Si ₁ -C ₆ -Nd	127	123

Tableau 3-4 : Charges des atomes dans les structures cationiques 15^{+Flu} et 15^{+Nd}

Structure	δNd	δC_1	δC_2	δC_3	δC_4	δC_5	δC_6
15^{+Flu}	2,47	-0,56	-0,16	-0,16	-0,15	-0,13	-1,77
15^{+Nd}	2,47	-0,85	-0,16	-0,13	-0,16	-0,13	-1,78

3.3.2. Premières insertions de styrène

Le profil réactionnel calculé pour le catalyseur 15^{+}_{Flu} est présenté sur la Figure 3-9. Lorsque la gêne stérique diminue, les barrières d'activation sont toujours très proches pour les deux modes d'insertion ($\text{TS1}^{1}_{\text{si}}/\text{TS1}^{1}_{\text{re}} = 3,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et plus élevée pour le mode *si*. En effet, $\Delta H^{\#}(\text{TS1}^{1}_{\text{si}})$ est égal à 17,6 comparé à 9,4 kcal.mol^{-1} pour 15^{+}_{Nd} et $\Delta H^{\#}(\text{TS1}^{1}_{\text{re}})$ est égal à 12,9 comparé à 11,9 kcal.mol^{-1} pour 15^{+}_{Nd} .

Une analyse plus détaillée des charges et des géométries permet d'expliquer ces phénomènes (Tableau 3-5 et Figure 3-10). Dans l'état de transition $\text{TS1}^{1}_{\text{si}}$, l'angle Nd-CH₂-Si est beaucoup plus coudé (104 ° comparé à 165°) que dans le cas du complexe 15^{+}_{Nd} . L'insertion de styrène induit la formation d'une interaction agostique entre une liaison C-H du groupement SiMe₃ et le métal (3,03 Å) et une répulsion stérique entre le groupement phényle et le ligand Flu. Ces modifications conduisent à une déstabilisation de la structure par rapport aux résultats du complexe 15^{+}_{Nd} . Dans le cas de l'insertion selon le mode *re*, il n'y a pas de modification par rapport à la structure obtenue $\text{TS1}^{1}_{\text{re}}$ avec le complexe 15^{+}_{Nd} .

La différence énergétique entre les produits est moins importante (4,1 kcal.mol^{-1}) que dans le cas du catalyseur 15^{+}_{Nd} (7,6 kcal.mol^{-1}). En effet, la valeur de l'angle Nd-C₆-Si dans la structure $\text{P1}^{1}_{\text{si}}$ indique une tendance à former des interactions agostiques qui vont gêner la formation d'une forme allylique plus stable (163° comparé à 100° dans 15^{+}_{Nd}). Il en résulte une déstabilisation du produit d'insertion $\text{P1}^{1}_{\text{si}}$.

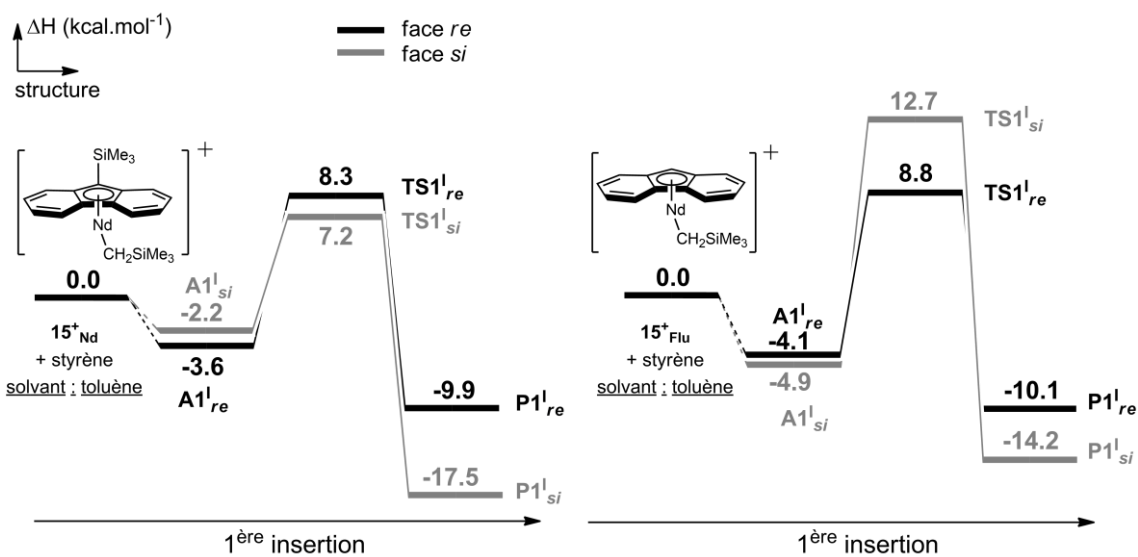


Figure 3-9 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène par le complexe 15^{+}_{Nd} (à gauche) et par le complexe 15^{+}_{Flu} (à droite)

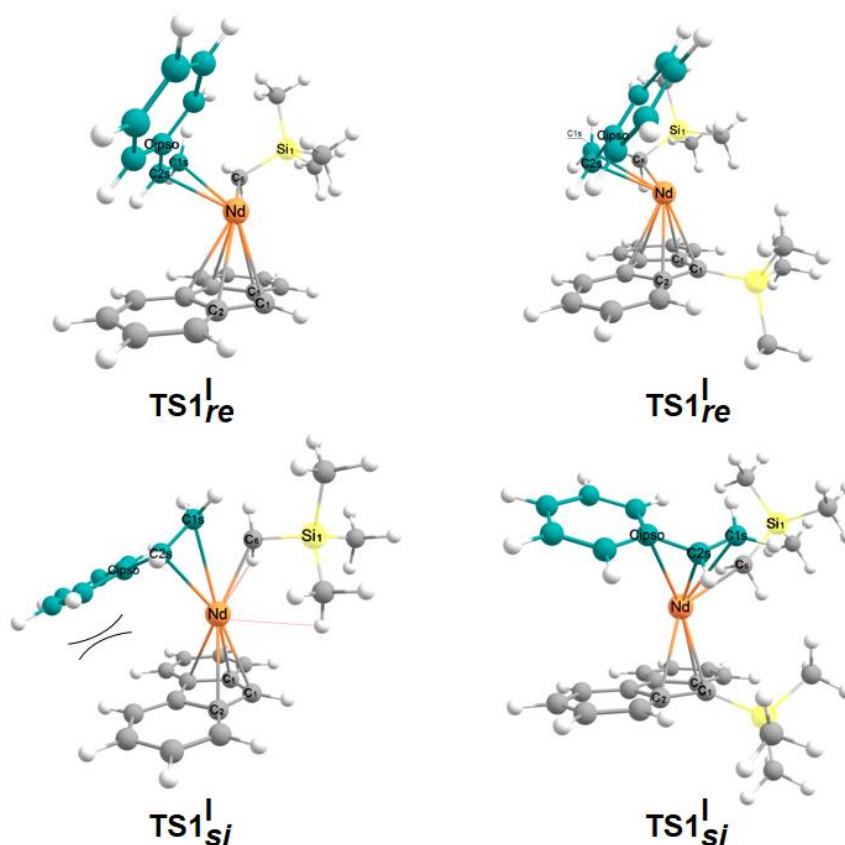


Figure 3-10 : Géométries des états de transition et des produits obtenus pour l'insertion de styrène dans les complexes 15^{+Flu} (à gauche) et 15^{+Nd} (à droite)

Tableau 3-5 : Paramètres structuraux adduits, états de transition et produits obtenus pour l'insertion de styrène dans le catalyseur 15^{+Flu}

		15^{+Flu}	$AI^{I_{si}}$	$TS1^{I_{si}}$	$PI^{I_{si}}$	$AI^{I_{re}}$	$TS1^{I_{re}}$	$PI^{I_{re}}$
Distances en Å	Nd-C ₆	2,61	2,42	2,56	3,91	2,43	2,53	3,31
	Nd-C _{1s}		3,45	2,90	3,62	3,51	2,88	3,33
	Nd-C _{2s}		3,34	2,60	2,57	3,31	2,56	2,51
	Nd-C _{ipso}		3,47	3,01	2,73	3,31	2,88	2,78
	C _{1s} -C _{2s}		1,35	1,41	1,52	1,35	1,41	1,53
	Nd-C ₁	2,61	2,67	2,68	2,69	2,71	2,71	2,70
	Nd-C ₂	2,71	2,82	2,83	2,81	2,81	2,84	2,71
	Nd-C ₅	2,84	2,74	2,78	2,77	2,83	2,82	2,85
	Moy. Nd-C _{Flu}	2,80	2,80	2,82	2,80	2,81	2,83	2,78
Charges	δNd	2,47	2,25	2,12	2,26	2,17	2,03	2,09
	δC_6	-1,77	-1,75	-1,40	-0,98	-1,74	-1,41	-1,01
	δC_{1s}		-0,45	-0,41	-0,48	-0,43	-0,41	-0,49
	δC_{2s}		-0,27	-0,63	-0,76	-0,28	-0,60	-0,75
	δC_{ipso}		-0,14	-0,10	-0,14	-0,14	-0,12	-0,11
	δC_1	-0,56	-0,51	-0,52	-0,52	-0,51	-0,50	-0,50
	δC_2	-0,13	-0,15	-0,13	-0,15	-0,14	-0,13	-0,16
δC_5	-0,16	-0,16	-0,14	-0,16	-0,13	-0,13	-0,12	

Nous avons également réalisé cette étude pour le complexe analogue à base de scandium. Les profils réactionnels sont en annexe 5 et signalent une hausse des barrières d'activation d'environ 4 à 6 kcal.mol⁻¹. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales obtenues pour des complexes à base de scandium⁷⁹. En effet, l'activité de polymérisation du complexe **15a**⁺ (avec un ligand Flu non-substitué) est inférieure à celle de **15c**⁺ (208 kg(sPS).mol⁻¹.h⁻¹ comparé à > 30000 kg(sPS).mol⁻¹.h⁻¹).

3.3.3. Première insertion d'éthylène

La barrière d'activation pour l'insertion de l'éthylène est proche (12,1 comparé à 11,9 kcal.mol⁻¹) avec le catalyseur **15**⁺_{Flu} (Figure 3-11). De plus, l'insertion de styrène n'est pas compétitive puisqu'elle possède une barrière d'activation supérieure (de 5,7 kcal.mol⁻¹) et dans la gamme haute de précision de la méthode. Par ailleurs, **P1**¹_{si} est thermodynamiquement favorisé de 3,8 kcal.mol⁻¹ par rapport au produit éthylénique **P1**¹_E. Cette différence énergétique est plus faible que celle observée dans le cas du complexe **15**⁺_{Nd} (5,4 kcal.mol⁻¹). Finalement, dans le cas du complexe **15**⁺_{Flu}, la sélectivité entre les deux monomères n'est pas évidente à la première étape.

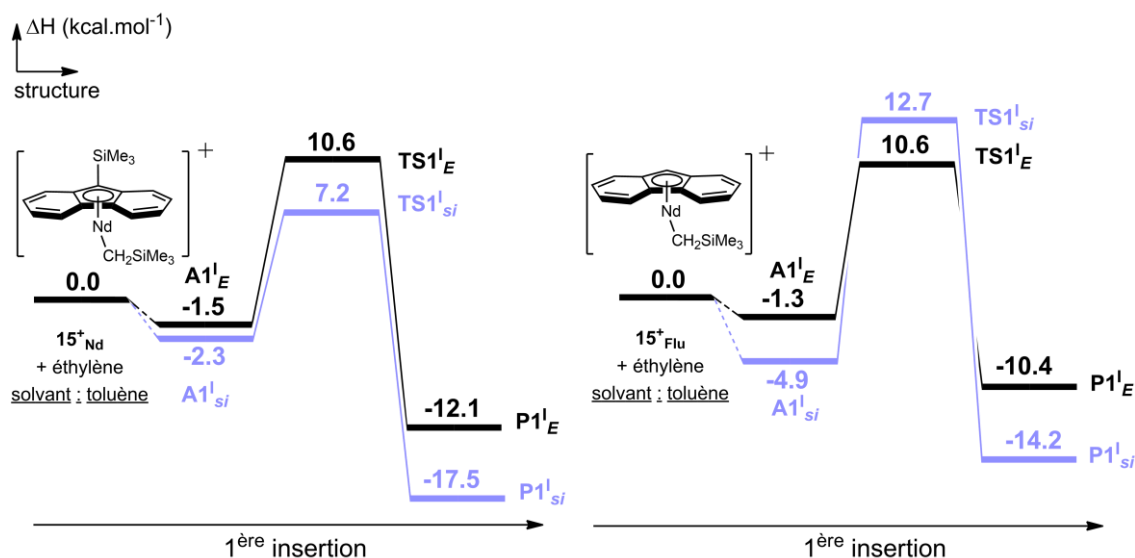


Figure 3-11 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène et d'éthylène par le complexe **15**⁺_{Nd} (à gauche) et par le complexe **15**⁺_{Flu} (à droite). L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

3.3.4. Bilan

Le groupement SiMe₃ en position 9 du ligand Flu a plusieurs effets sur la première insertion. Ce groupement remplit trois fonctions. Premièrement, il a une influence stérique sur la stabilité des produits styréniques en favorisant le mode d'insertion possédant le moins de gêne stérique et permet à la structure d'adopter une forme allylique. Deuxièmement, la présence de ce groupement bloque la formation d'une interaction γ-agostique entre une liaison C–H du groupement SiMe₃ (du ligand alkyle) et le néodyme. Le caractère électrodéficient du métal est ainsi conservé ce qui facilite l'insertion du monomère de styrène. Il en résulte une diminution des barrières

d'activation. Le dernier effet de ce groupement est d'influencer la sélectivité du monomère en favorisant l'insertion de styrène par rapport à celle d'éthylène.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'importance du groupement encombrant sur le ligand Flu. Sans ce dernier la réaction serait moins facile (barrières plus élevées), et l'insertion d'éthylène serait prédominante (fortes teneurs en éthylène dans les copolymères).

4. Etudes des complexes héli-métallocènes mono-cyclopentadiényles

L'enjeu principal du projet est d'obtenir des copolymères contenant des teneurs élevées en éthylène et contrôlables. Une attention particulière s'est portée sur les systèmes catalytiques $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$. En effet, des études expérimentales ont mis en évidence leur capacité à produire du sPS avec un fort taux de syndiosélectivité ($rrrr > 99\%$)^{65,66}. Lors de la réaction de copolymérisation des copolymères sPS-co-PE multi-blocs ont été synthétisés. Les teneurs en styrène peuvent aller jusqu'à 87 mol% et leur activité de polymérisation figure parmi les meilleures⁶⁵.

Le travail réalisé jusqu'à présent a souligné l'influence non négligeable des effets stériques sur la réaction de copolymérisation, en particulier sur la réactivité du styrène. Dans la section précédente la réactivité a été étudiée sur des complexes héli-métallocènes mono-fluorényles. Pour comprendre l'influence du ligand ancillaire, nous avons étudié la réactivité de nouveaux complexes portant un ligand mono-pentaméthylcyclopentadiényle (Cp^*) moins volumineux que le ligand fluorényle (Figure 4-1). L'influence du ligand initiateur de la polymérisation a également été explorée.

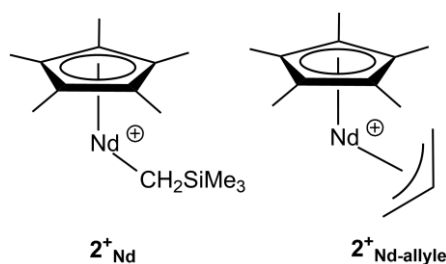


Figure 4-1 : Catalyseur héli-métallocènes cyclopentadiényles étudiés pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène

4.1. Comparaison des profils réactionnels obtenus avec les complexes 15^+_{Nd} et 2^+_{Nd}

L'étude de l'activation du catalyseur a mis en évidence que la charge du métal est identique dans ces deux complexes. Leur principale différence réside dans la configuration stérique : la distance entre le ligand Cp* et le métal est plus courte que pour le Flu.

4.1.1. Premières et secondes insertions de styrène

Au niveau des premières insertions de styrène, les insertions sont très favorables avec des barrières d'activation de 10,8 kcal.mol⁻¹ pour $TS1^I_{re}$ et de 19,8 kcal.mol⁻¹ pour $TS1^I_{si}$ dans le cas du catalyseur 2^+_{Nd} (Figure 4-2). La sélectivité est maintenue puisque la différence d'énergie entre les deux insertions est supérieure aux 5 kcal.mol⁻¹ requis, et le produit $P1^I_{re}$ sera obtenu majoritairement.

Dans le cas du complexe 2^+_{Nd} , les géométries des états de transition soulignent la présence d'une interaction γ -agostique entre le néodyme et une liaison C-H du groupement SiMe₃ qui contribue à stabiliser les structures (Figure 4-3). Cette interaction est plus forte dans le mode *si* (Nd...H : 2,90 Å comparé à 3,04 Å). Par ailleurs, la répulsion stérique entre le groupement phényle du styrène inséré et le ligand Cp* dans l'état de transition $TS1^I_{si}$ contribue à la hausse de la barrière d'activation.

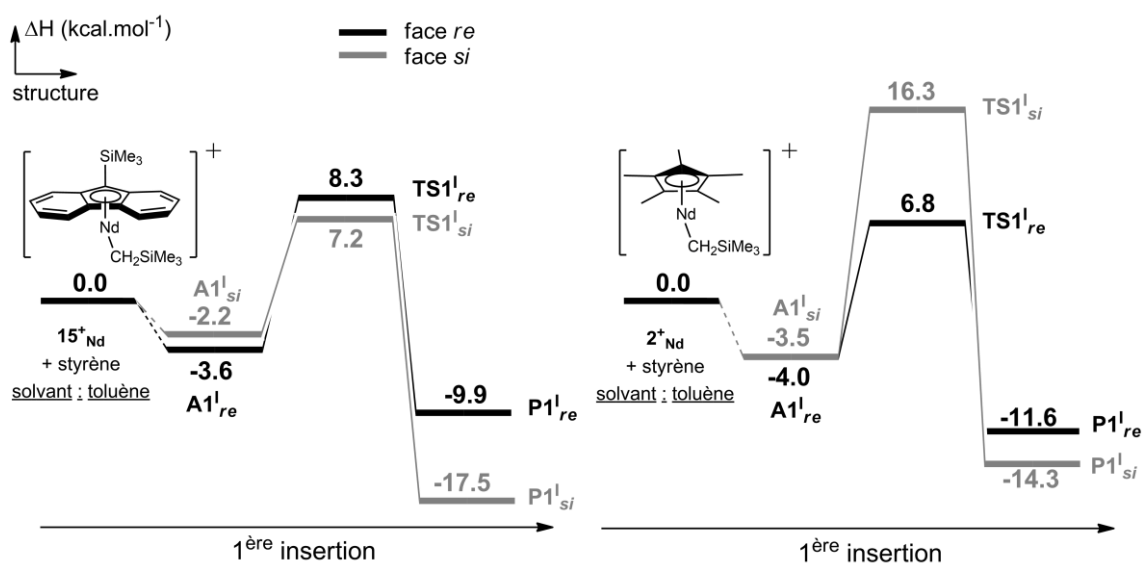


Figure 4-2 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène par le complexe 15^+_{Nd} (à gauche) et par le complexe 2^+_{Nd} (à droite)

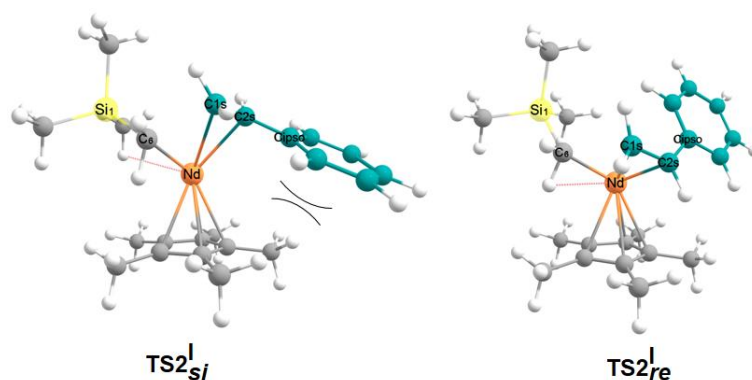


Figure 4-3 : Géométries optimisées des états de transition pour les premières insertions de styrène dans le complexe 2^{+Nd}

Lors de la seconde étape, les fortes coordinations sont défavorisées dans le complexe 2^{+Nd} (Figure 4-4). En effet, la barrière d'activation la plus élevée est de 23,5 kcal.mol⁻¹ et correspond à l'adduit $A2^I_{re}$ qui a la plus forte énergie de coordination ($\Delta H_{coord} = -10,8$ kcal.mol⁻¹). La barrière d'activation n'est plus que de 6,2 kcal.mol⁻¹ pour $TS2^I_{si}$, où l'énergie de coordination de l'adduit $A2^I_{si}$ est de -2,6 kcal.mol⁻¹. Le produit $P2^I_{si}$ sera donc obtenu majoritairement, il correspond à une configuration syndiotactique.

Dans ce complexe les états de transition sont localisés dans la même gamme d'énergie mais il existe une grande disparité énergétique entre les différents adduits. Les barrières d'activation dépendent fortement des positions des adduits : 9,6 kcal.mol⁻¹ pour $TS2^{II}_{re}$, 13,1 kcal.mol⁻¹ pour $TS2^{II}_{si}$, 23,5 kcal.mol⁻¹ pour $TS2^I_{re}$ et 6,2 kcal.mol⁻¹ pour $TS2^I_{si}$. Dans ce cas, pour prédire la sélectivité il est important de regarder les positions absolues des états de transition et les barrières d'activation.

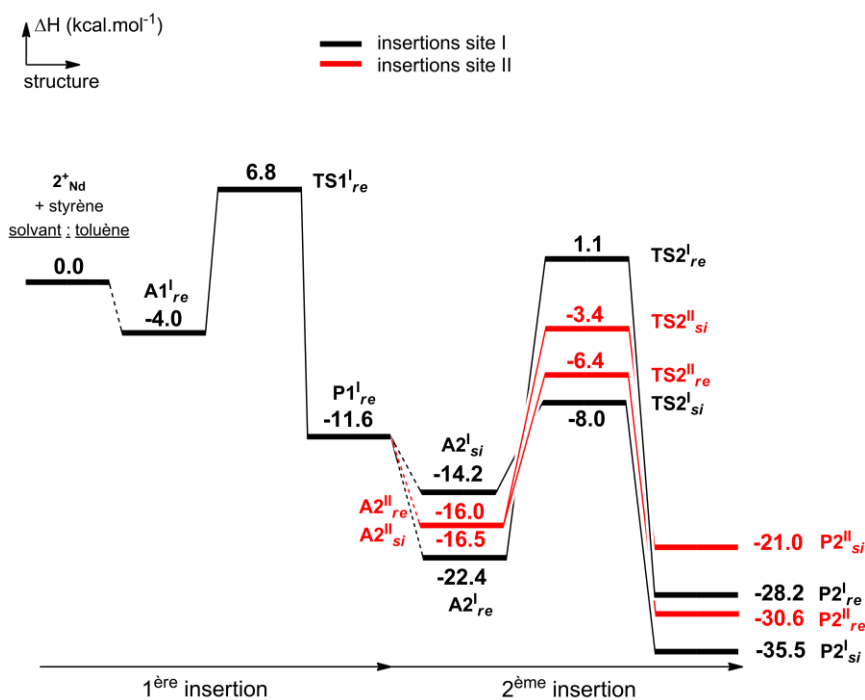


Figure 4-4 : Profils réactionnels des deux premières insertions de styrène dans le complexe 2^{+Nd}

4.1.2. Première insertion d'éthylène

Dans le complexe 2^+_{Nd} , il y a une compétition entre les deux monomères. En effet, la barrière d'activation d'insertion d'éthylène est de $11,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et celle du styrène de $10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. De plus, les deux produits d'insertion sont dans la même gamme de stabilité. Ce résultat contraste avec celui obtenu pour le complexe 15^+_{Nd} . En effet, le produit styrénique est privilégié de $3,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au produit éthylénique.

Cette stabilisation provient de la présence de deux interactions agostiques dans les produits $P1^1_E$ ($2,77 \text{ \AA}$ et $2,92 \text{ \AA}$) et $P1^1_{re}$ ($2,93 \text{ \AA}$ et $2,88 \text{ \AA}$) dans le complexe 2^+_{Nd} (Figure 4-5). Par conséquent, à cette étape de la réaction, le ligand Cp^* semble rendre favorable l'insertion d'éthylène alors que le ligand Flu privilégiera l'insertion de styrène.

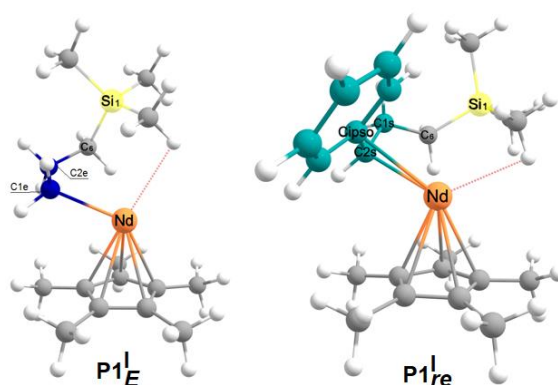


Figure 4-5 : Géométries optimisées des produits pour les premières insertions d'éthylène et de styrène dans le complexe 2^+_{Nd}

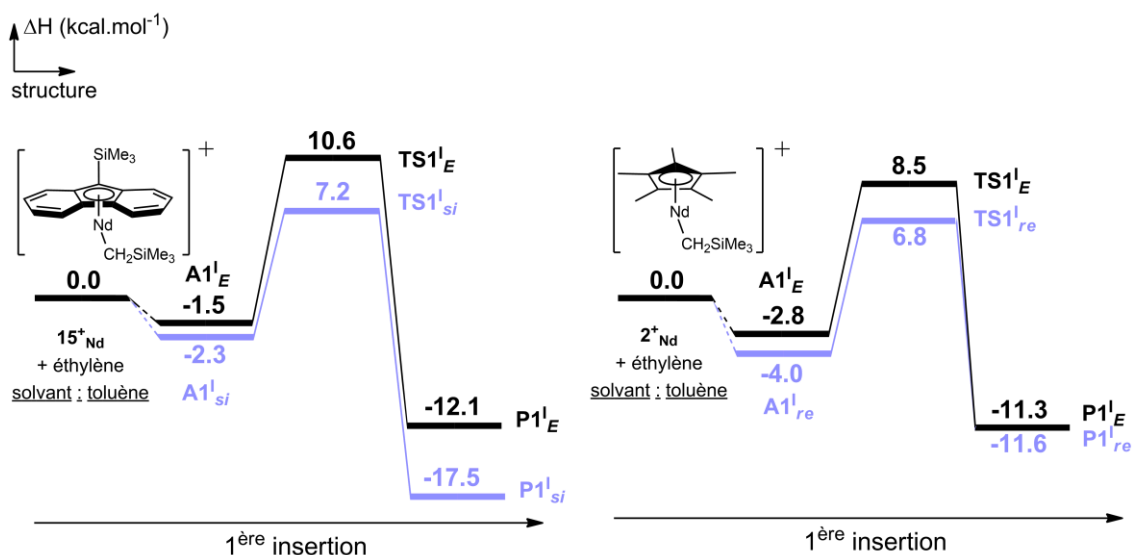


Figure 4-6 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène et d'éthylène par le complexe 15^+_{Nd} (à gauche) et par le complexe 2^+_{Nd} (à droite). L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

4.2. Copolymérisation avec l'éthylène

Les secondes insertions ont été calculées dans le cas où un monomère d'éthylène ou de styrène a été pré-inséré.

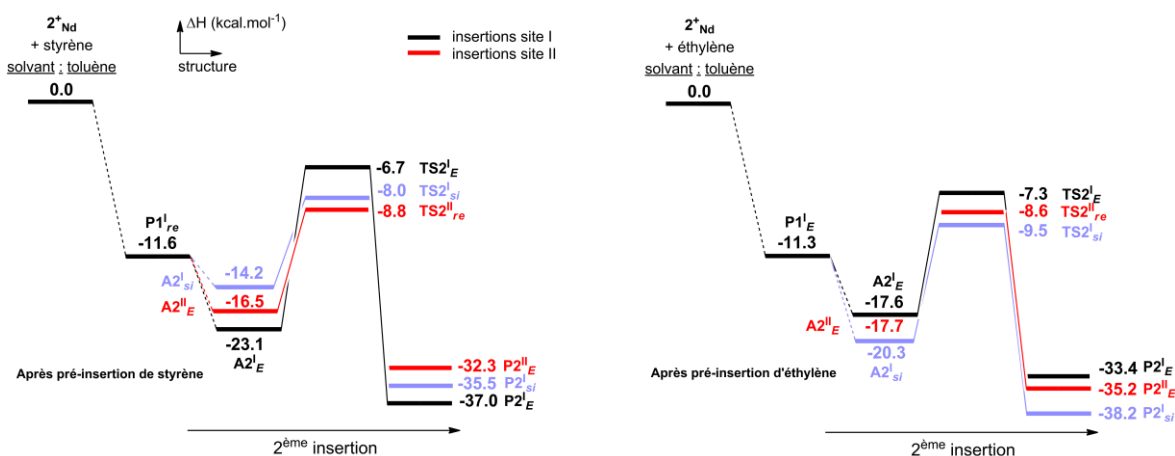


Figure 4-7 : Profils énergétiques pour les secondes insertions de styrène et d'éthylène par le complexe 2^+_{Nd} , après pré-insertion de styrène (à droite) ou d'éthylène (à gauche)

Les résultats indiquent une compétition cinétique entre les deux monomères après pré-insertion d'une unité de styrène ($\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{II}}_E) = 7,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_{si}) = 6,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Une observation du profil énergétique montre, comme précédemment, que les fortes coordinations sont défavorisées dans ce système. Pour l'adduit A1^{I}_E , qui a la plus forte énergie de coordination ($-11,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$), la barrière d'activation correspondante est de $16,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette dernière n'est pas compétitive avec les deux autres voies réactionnelles ($\Delta\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E/\text{TS2}^{\text{I}}_{si})^\vee = 10,2 \text{ kcal/mol}$ et $\Delta\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E/\text{TS2}^{\text{II}}_E) = 8,7 \text{ kcal/mol}$). Le produit $\text{P2}^{\text{I}}_{si}$ est thermodynamiquement privilégié de $3,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au produit éthylénique P2^{II}_E .

Lorsqu'un monomère d'éthylène a été pré-inséré, il n'y a plus de sélectivité cinétique entre les deux monomères en tenant compte de l'erreur de la méthode ($\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{II}}_E) = 9,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E) = 10,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{II}}_{si}) = 10,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Toutefois, le produit styrénique est plus stable de $3,0$ et $3,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparé aux produits éthyléniques.

Les résultats suggèrent une compétition cinétique entre les deux monomères à chaque étape de la réaction. Cependant, d'un point de vue thermodynamique, il y a une préférence pour l'insertion de styrène. Finalement, dans le complexe 2^+_{Nd} , le néodyme favorise excessivement l'insertion de styrène par rapport à celle de l'éthylène. Outre l'étape d'initiation, il y a peu de chance d'insérer de l'éthylène. Ce complexe 2^+_{Nd} n'est donc pas un bon candidat pour la problématique du projet de recherche.

En parallèle, nous avons étudié l'influence du groupement initiateur de la polymérisation en substituant le composé alkyle par un allyle ($2^+_{Nd-allyle}$). Les profils sont regroupés en annexe 6. Les observations et études précédentes ont révélées que l'influence du groupement initiateur de la polymérisation s'estompe durant les étapes de propagation. Pour cette raison les résultats obtenus lors de l'étude du complexe 2^+_{Nd} peuvent être transférés aux étapes suivantes de la

[∨] $\Delta\Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E/\text{TS2}^{\text{I}}_{si}) = \Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_E) - \Delta H^\ddagger(\text{TS2}^{\text{I}}_{si})$

copolymérisation. Le complexe 2^{+}Nd-allyle aura donc les mêmes propriétés que 2^{+}Nd et ne répondra pas aux attentes du projet puisqu'il insérera trop peu d'éthylène.

Les complexes de type {Cp/Flu} offrent un bon compromis puisqu'ils combinent les effets des ligands Cp et Flu.

5. Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre portait sur l'étude et le développement de nouveaux complexes héli-métallocènes mono-fluorényles et cyclopentadiényles. Nous avons réalisé une étude prédictive puisqu'à ce jour ces complexes n'ont pas été synthétisés et testés en (co)polymérisation. Ces deux types de complexes peuvent être potentiellement plus actifs en copolymérisation styrène-éthylène que les complexes {Cp/Flu} présentés dans le chapitre 3.

L'analyse du complexe $[(9\text{-SiMe}_3\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ (15^{+}Nd) a permis d'identifier les paramètres qui contrôlent la polymérisation. Le groupement 9-SiMe₃ sur le ligand du Flu joue un rôle crucial puisqu'il permet d'abaisser les barrières d'activation et d'influencer la sélectivité des monomères, mais aussi la stéréosélectivité des produits styréniques. L'étude complète réalisée pour la (co)polymérisation par le complexe 15^{+}Nd a indiqué que les copolymères sPS-co-PE seront à enchaînement aléatoire. Toutefois, les calculs ont révélé que le néodyme a pour caractéristique de favoriser l'insertion de styrène par rapport à celle d'éthylène. Le complexe 15^{+}Nd semble donc présenter des propriétés intéressantes pour la problématique du sujet. Il offrirait de meilleures performances catalytiques que les systèmes {Cp/Flu} et permettrait un contrôle de la quantité d'éthylène dans les copolymères. Expérimentalement, cette dernière peut être modulée en fonction de la concentration en styrène ou de la pression en éthylène. A ce jour, ce complexe n'a pas encore été synthétisé et testé en (co)polymérisation.

Le complexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]^+$ (2^{+}Nd) ne correspond pas aux attentes du projet en terme de sélectivité. En effet, dans ce complexe, le néodyme favoriserait excessivement l'insertion de styrène au détriment de celle de l'éthylène.

Sur la base de ces résultats, un nouveau complexe catalytique a été envisagé. Notre idée a été de modifier l'encombrement stérique en partant d'un ligand Cp* pour conserver des barrières d'activation basse et gagner en sélectivité comme pour les complexes Flu. Cette proposition fera l'objet du chapitre 5.

**Chapitre 5 : Proposition d'un
nouveau complexe hémi-métallocène
mono-cyclopentadiényle chiral : une
étude prédictive**

1. Introduction

Ce dernier chapitre est consacré au développement et à l'évaluation des propriétés d'un nouveau complexe catalytique. Nous avons élaboré un catalyseur portant un ligand mono-cyclopentadiényle chiral qui peut offrir des propriétés intéressantes en termes de sélectivité et de productivité pour la problématique de recherche.

L'étude des systèmes catalytiques cationiques réalisée dans le chapitre 4 a permis de mettre en évidence que :

- les complexes catalytiques mono-pentaméthylcyclopentadiényles n'insèrent pas assez d'éthylène.
- les complexes catalytiques mono-fluorényles tendent à former des copolymères sPS-co-PE à enchaînement aléatoire.

Sur la base de ces résultats, notre démarche a consisté à modifier l'encombrement stérique en partant d'un ligand Cp* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) afin de conserver des barrières d'activation basses et d'améliorer la sélectivité. Nous avons choisi un ligand cyclopentadiényle chiral contenant un groupement dérivé du cyclohexane (Cp^{X*}) plus encombrant, et qui porte un groupement protecteur acétal isopropylidène pour améliorer la sélectivité (I⁺) (Figure 1-1).

Ce chapitre s'organise en deux parties. L'homopolymérisation du styrène sera présentée dans un premier temps. La deuxième partie sera focalisée sur la copolymérisation styrène-éthylène.

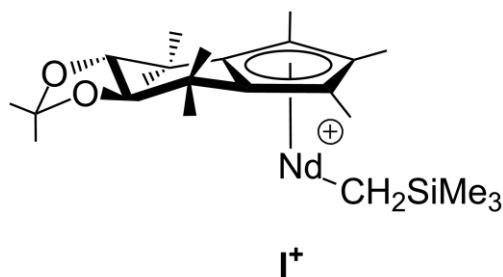


Figure 1-1 : Structure du complexe I⁺

2. Homopolymérisation du styrène

Les profils réactionnels jusqu'aux troisièmes insertions se trouvent en fin de section (Figure 2-4).

2.1. Premières insertions

Lors de l'étape d'initiation, la première insertion de styrène a lieu dans la liaison Nd-CH₂SiMe₃. Les barrières d'activation calculées sont de 11,7 kcal.mol⁻¹ pour le mode *si* et de 15,7 kcal.mol⁻¹ pour le mode *re*. Ces dernières sont inférieures à celles obtenues avec les complexes de type {Cp/Flu} (> 20 kcal.mol⁻¹). En tenant compte de la précision de la méthode, la différence énergétique entre les barrières d'activation (de 4,0 kcal.mol⁻¹) ne permet pas de déterminer la sélectivité d'un point de vue cinétique.

L'analyse des géométries a souligné la présence d'interactions agostiques contribuant à stabiliser les états de transition et les produits, comme dans les systèmes Cp*. La différence de stabilité entre les deux modes provient d'une répulsion stérique entre le groupement phényle du styrène et le ligand Cp^{X*} pour le mode *re* (Figure 2-1). Le produit d'insertion **P1^{si}** est thermodynamiquement privilégié de 12,9 kcal.mol⁻¹ par rapport au produit **P1^{re}**.

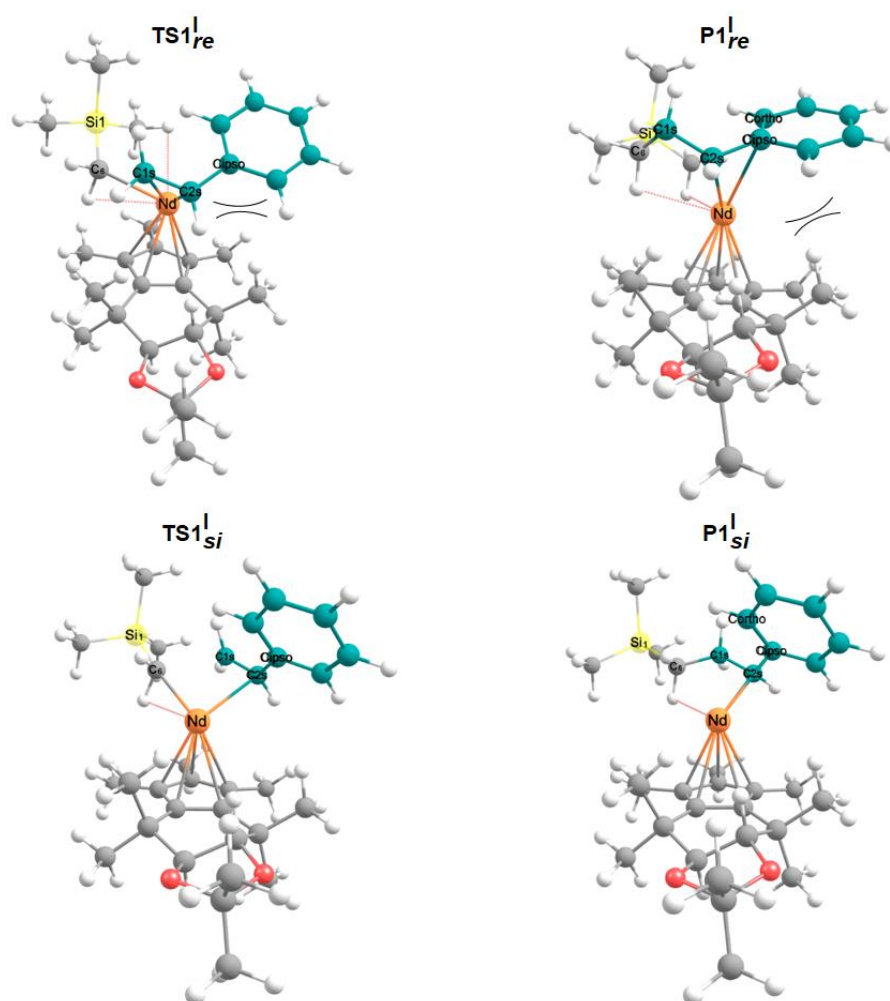


Figure 2-1 : Géométries optimisées des états de transition (à gauche) et des produits (à droite) pour les premières insertions 2,1- de styrène dans le complexe I⁺

Les troisièmes insertions ont été calculées à partir de $\mathbf{P2}^{\text{I}_{re}}$. Les résultats indiquent une augmentation des barrières d'activation : 22,3 et 25,4 kcal.mol⁻¹. Elles demeurent néanmoins accessibles. Cette hausse provient de l'encombrement stérique autour du centre métallique. En effet, dans la structure des états de transition $\mathbf{TS3}^{\text{I}_{re}}$ et $\mathbf{TS3}^{\text{I}_{si}}$, le groupement styryle du deuxième styrène inséré a une coordination avec le métal en η^1 pour faciliter l'insertion suivante (Figure 2-3). L'état de transition $\mathbf{TS3}^{\text{I}_{si}}$ est plus haut en énergie en raison d'une répulsion stérique entre le groupement phényle du styrène entrant et le ligand Cp^{X*} (Figure 2-3). Toutefois, cette différence énergétique de 5,6 kcal.mol⁻¹ est comprise dans la gamme haute de précision de la méthode. La sélectivité s'effectue donc au niveau des produits d'insertion. Thermodynamiquement, le produit $\mathbf{P3}^{\text{I}_{si}}$ est le plus favorable et correspond à une configuration syndiotactique.

Les calculs réalisés jusqu'aux trois premières insertions indiquent que le polystyrène obtenu avec le complexe \mathbf{I}^+ présenterait un enchaînement syndiotactique. La tacticité du polymère est contrôlée par l'orientation du groupement phényle du styrène entrant de façon à minimiser la répulsion stérique avec le ligand Cp^{X*}. Cela se traduit par des insertions sur le site I selon le mode *si* lors des insertions impaires et selon le mode *re* pour les insertions paires.

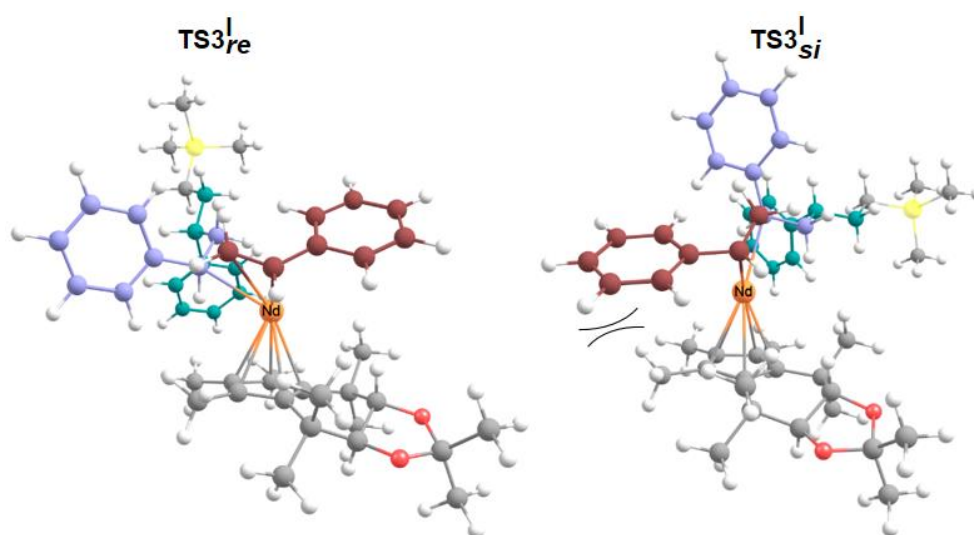


Figure 2-3 : Géométries optimisées des états de transition pour les troisièmes insertions de styrène dans le complexe \mathbf{I}^+

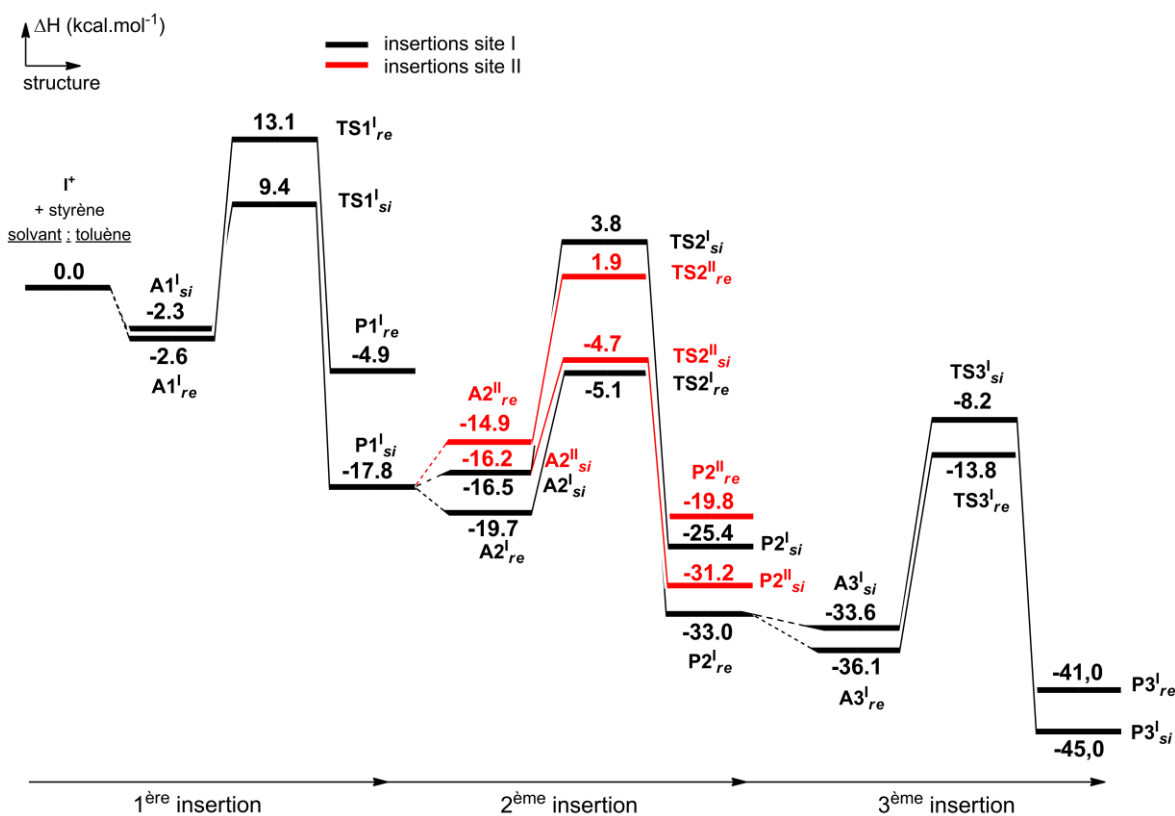


Figure 2-4 : Profils réactionnels des trois premières insertions de styrène dans le complexe I⁺

3. Copolymérisation styrène-éthylène

Nous avons mené une étude pour évaluer les performances catalytiques du complexe I⁺ pour la réaction de copolymérisation du styrène avec l'éthylène.

3.1. Première insertion d'éthylène

Lors de l'étape d'initiation, les profils énergétiques ont été calculés pour l'insertion d'éthylène et de styrène dans la liaison Nd-CH₂SiMe₃ (Figure 3-1). Les résultats montrent une compétition cinétique entre les deux monomères (TS1^{I_E}/TS1^{I_{Si}} = 3,5 kcal.mol⁻¹). L'état de transition du styrène est plus bas en énergie que celui de l'éthylène, comme observé précédemment avec le complexe 15⁺Na. De plus, la barrière d'activation calculée pour TS1^{I_E} est plus élevée (15,2 kcal.mol⁻¹) que celle obtenue avec le complexe 15⁺Na (12,1 kcal.mol⁻¹). La diminution de l'interaction γ-agostique entre le néodyme et une liaison C-H du groupement SiMe₃ (3,08 Å comparé à 2,82 Å) contribue à déstabiliser la structure TS1^{I_E} dans le complexe I⁺ (Figure 3-2). La présence d'une telle interaction (Nd...H : 2,80 Å) stabilise le produit éthylénique (de -8,1 kcal.mol⁻¹) (Figure 3-2).

Thermodynamiquement, l'insertion de styrène est privilégiée de 9,7 kcal.mol⁻¹ en raison de sa nature allylique. Le néodyme se distingue à nouveau par un comportement favorisant l'insertion de styrène par rapport à celle de l'éthylène.

Le profil réactionnel calculé pour la première insertion présente des ressemblances avec celui obtenu pour le complexe $\mathbf{15}^{+\text{Nd}}$. Ce résultat laisse pressentir de fortes similitudes entre les propriétés des deux complexes.

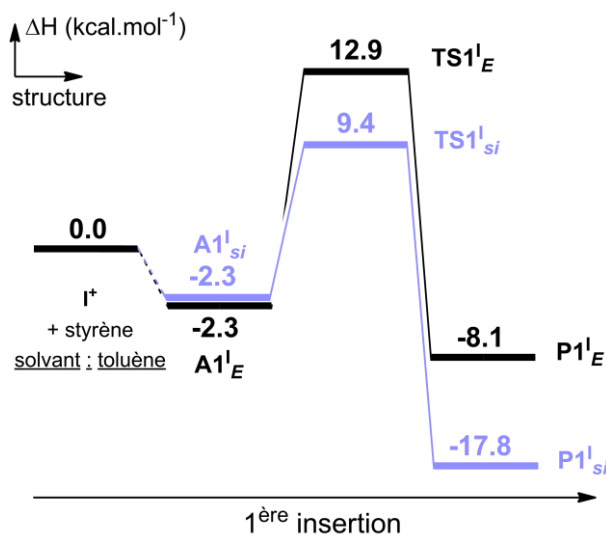


Figure 3-1 : Profils énergétiques pour les premières insertions de styrène et d'éthylène par le complexe \mathbf{I}^+ . L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

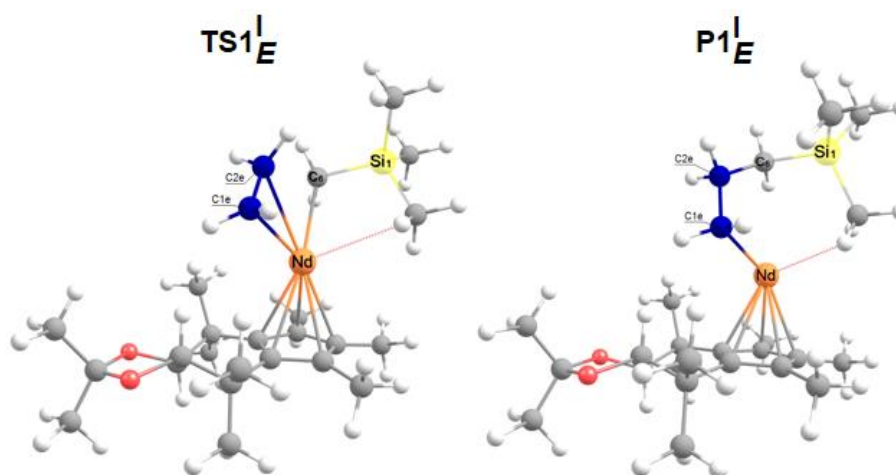


Figure 3-2 : Géométries optimisées de l'état de transition et du produit pour la première insertion d'éthylène dans le complexe \mathbf{I}^+

3.2. Secondes insertions

Les secondes insertions ont été calculées à partir du produit $\mathbf{P1}^{\text{I}}_{\text{si}}$ (Figure 3-3). Après pré-insertion d'un monomère de styrène, toutes les barrières d'activation sont incluses dans la gamme d'erreur de la méthode ($\Delta H^\ddagger(\mathbf{TS2}^{\text{I}}_{\text{E}}) = 14,1$ kcal.mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger(\mathbf{TS2}^{\text{I}}_{\text{re}}) = 14,6$ et $\Delta H^\ddagger(\mathbf{TS2}^{\text{II}}_{\text{E}}) = 10,7$ kcal.mol⁻¹). D'un point de vue cinétique, il n'est donc pas possible de déterminer la sélectivité. Toutefois, les produits éthyléniques sont thermodynamiquement plus favorables (de 2,7 et 4,0 kcal.mol⁻¹ comparé à $\mathbf{P2}^{\text{I}}_{\text{re}}$). Cela s'explique par la présence d'une interaction π stabilisante entre le groupement phényle du premier styrène inséré et le néodyme (Figure 3-4). Ce résultat est analogue à ceux obtenus pour les complexes de type {Cp/Flu} et

15^{+}Nd . Par conséquent il existe une préférence à cette étape pour l'insertion d'éthylène. Jusqu'à présent, les calculs prédisent un enchaînement aléatoire des copolymères sPS-co-PE obtenus avec le complexe I^{+} .

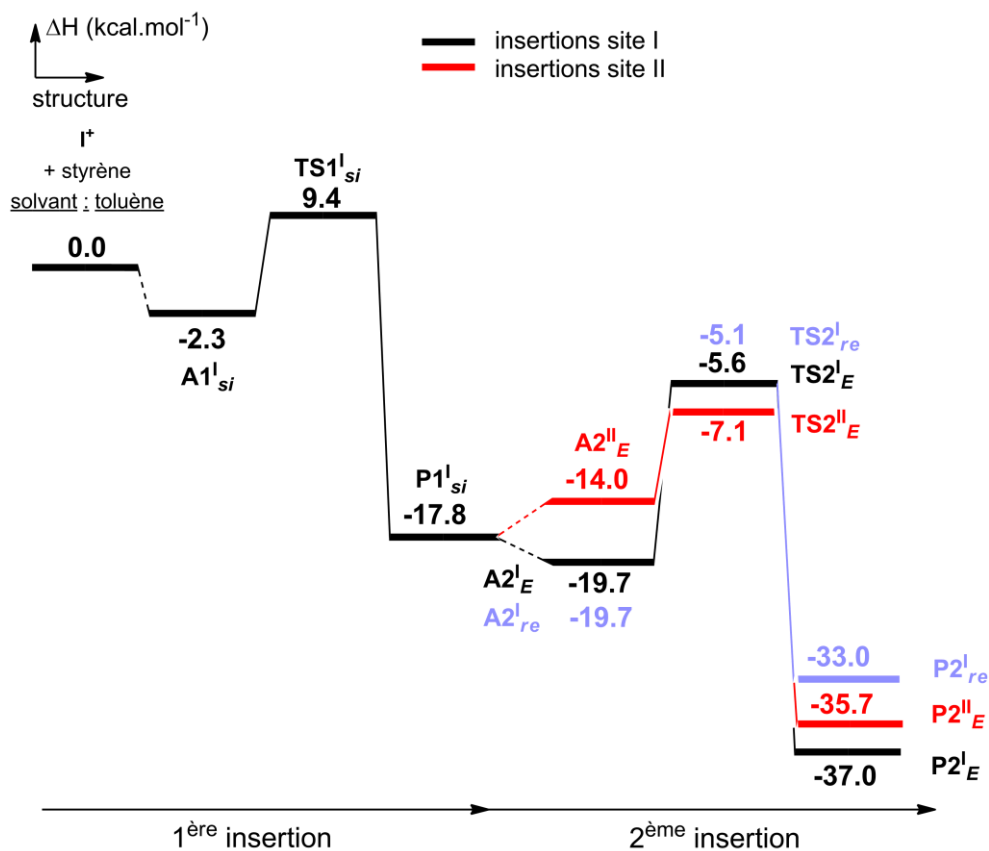


Figure 3-3 : Profils énergétiques pour les secondes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe I^{+} , après une première insertion de styrène. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

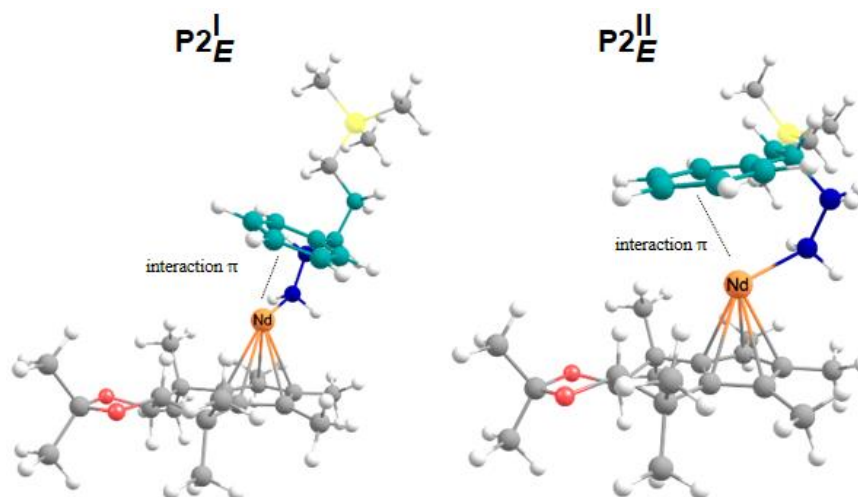


Figure 3-4 : Géométries optimisées des produits issus des secondes insertions d'éthylène dans le complexe I^{+} , après une première insertion de styrène

3.3. Troisièmes insertions après insertions consécutives de deux mêmes monomères

Les profils réactionnels ont été calculés après pré-insertion de deux monomères d'éthylène (Figure 3-5). A l'étape suivante, il n'est pas possible de déterminer la sélectivité entre les deux monomères. En effet, les barrières d'activation sont de 6,9 kcal.mol⁻¹ pour **TS3^I_{re}** et 6,2 kcal.mol⁻¹ pour **TS3^I_E**. D'un point de vue thermodynamique, le produit styrénique **P3^I_{re}** est favorisé de 2,4 kcal.mol⁻¹ par rapport au produit **P3^I_E**. Ce résultat signale une légère préférence pour l'insertion de styrène dès lors que deux unités d'éthylènes ont été insérées.

Après pré-insertion de deux unités de styrène, il existe une préférence cinétique pour l'insertion d'éthylène : $\Delta H^\ddagger(\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{E}}) = 16,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ comparé à $\Delta H^\ddagger(\text{TS3}^{\text{I}}_{\text{si}}) = 25,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure 3-5). Ce résultat est principalement lié à l'encombrement stérique autour du centre métallique qui est plus important lors de l'insertion du styrène. Dans le cas du complexe **15⁺Na**, cette gêne stérique était moins présente dans la structure de **TS3^I_{si}** (Figure 3-6). Pour cette raison la sélectivité en faveur de l'éthylène avait lieu au niveau de la thermodynamique : **P3^I_E** était plus stable de 3,6 kcal.mol⁻¹ que **P3^I_{si}**. La valeur calculée indique une plus forte affinité pour l'insertion d'éthylène dans le complexe **I⁺**.

Finalement, ce complexe **I⁺** conduirait à la formation de copolymères sPS-co-PE à enchaînement aléatoire avec des teneurs en éthylène plus importantes que dans les copolymères obtenus avec les complexes mono-fluorényles. Cette étude démontre que la modification de l'encombrement stérique du ligand Cp* a permis d'obtenir une sélectivité analogue aux complexes mono-fluorényles.

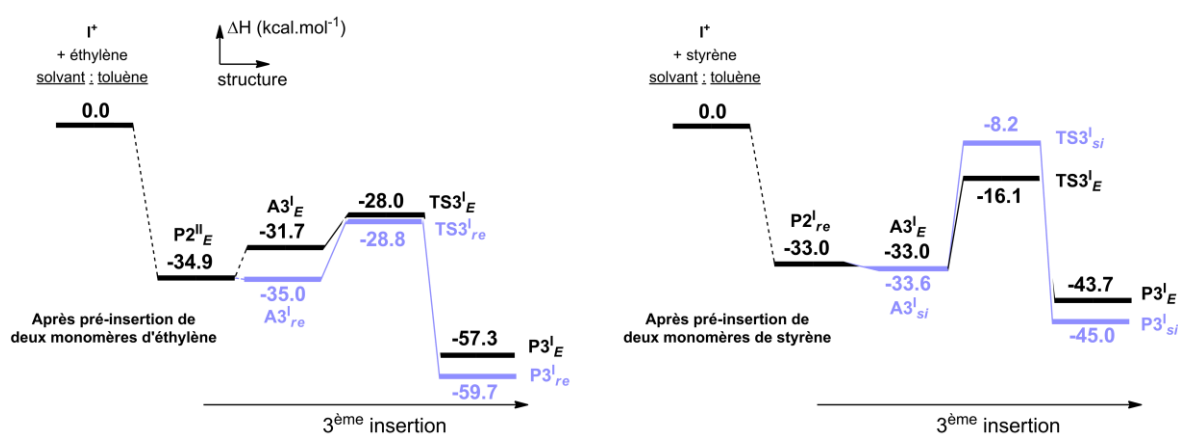


Figure 3-5 : Profils énergétiques pour les troisièmes insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe **I⁺**, après insertion de deux mêmes monomères. L'insertion de styrène la plus favorable est tracée en bleu

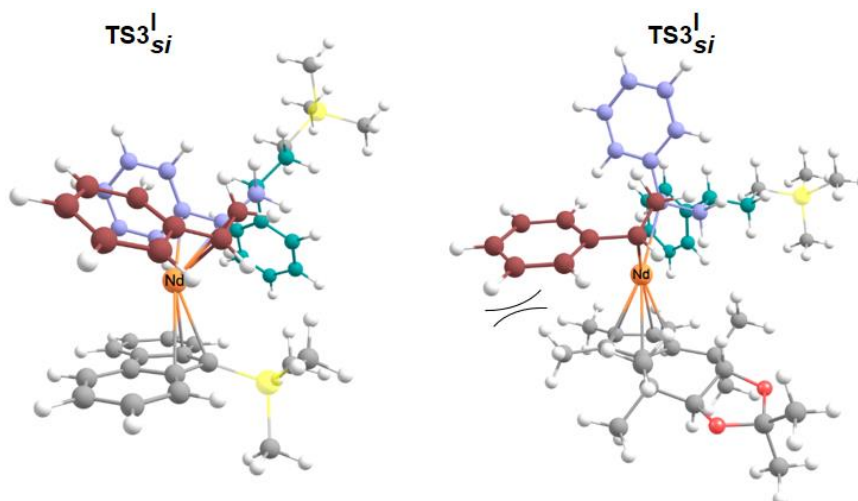


Figure 3-6 : Géométries optimisées des états de transition pour la troisième insertion de styrène dans le complexe 15^{+Nd} (à gauche) et I^{+} (à droite)

4. Conclusion

L'évaluation des performances catalytiques du nouveau complexe I^{+} a été présentée dans ce chapitre. L'idée de départ a été de modifier l'encombrement stérique d'un ligand Cp* dans le but de :

- conserver des barrières d'activation plus basses que celles obtenues avec les complexes de type {Cp/Flu}.
- retrouver une sélectivité comme celle observée avec les complexes héli-métallocènes mono-fluorényles.

L'analyse complète des profils réactionnels a montré que ces deux objectifs ont été atteints. Pour de l'homopolymérisation du styrène, la stéréosélectivité est maintenue. En effet, le polystyrène produit avec le complexe I^{+} tendrait vers un enchaînement syndiotactique. L'ensemble des résultats démontrent que la modification de l'environnement stérique du ligand ancillaire influence la nature des copolymères sPS-co-PE : des copolymères à enchaînement aléatoires pourraient être obtenus avec ce complexe I^{+} .

Notre étude théorique par méthode DFT est un modèle prédictif. En effet, un complexe à base de scandium ($17a^{+}$) proche du I^{+} qui valide nos résultats a été récemment mentionné dans la littérature⁸² (Figure 4-1). Cette étude expérimentale, publiée en 2018 pendant ces travaux de thèse, a été réalisée indépendamment de la nôtre.

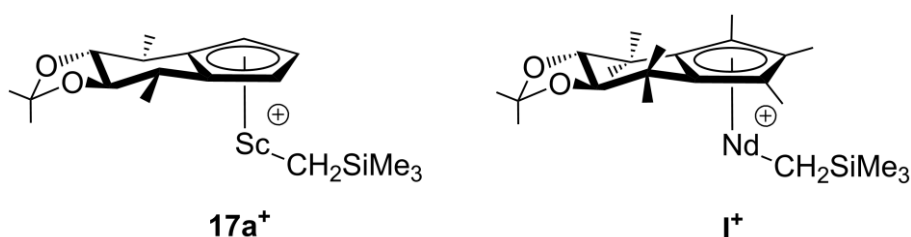


Figure 4-1 : Structures du complexe expérimental issu de la littérature⁸² (à gauche) et de notre complexe (à droite)

Le complexe **17a**⁺ a été étudié expérimentalement pour la copolymérisation du styrène avec l'éthylène. Pour l'homopolymérisation du styrène, une activité allant jusqu'à 3126 kg(sPS)·mol(Sc)⁻¹·h⁻¹ a été trouvée, avec une $T_{\text{polymérisation}}$ égale à 25°C et pour un ratio [St/Ln] de 1500. Le polymère obtenu présente une forte syndiosélectivité ($rrrr > 99\%$). Dans le cas de la copolymérisation styrène-éthylène, les auteurs ont déterminé une activité s'approchant de 250 kg(sPSE)·mol(Sc)⁻¹·h⁻¹ à 25°C sous 1 atm de pression en éthylène. Les copolymères sPS-*co*-PE sont à enchaînement aléatoire et présentent des séquences de sPS. De plus, leurs teneurs en styrène vont de 15 à 58 mol%.

Ce type de complexes catalytiques peut présenter des propriétés avantageuses puisque la modification des substituants pourrait conduire à une induction asymétrique.

Finalement, notre méthode est prédictive et peut être utilisée pour évaluer les performances catalytiques des complexes cationiques pour la (co)polymérisation styrène-éthylène.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de thèse était de développer des complexes catalytiques pour la production de matériaux sPSE.

L'étude bibliographique a permis d'identifier les types de complexes catalytiques de choix pour la réaction de (co)polymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène. La première partie du travail a été portée sur la validation de la méthodologie théorique développée dans notre groupe et son application au complexe de référence. L'implémentation des effets de solvation dans les calculs DFT a permis d'être plus représentatif des conditions expérimentales de synthèse. Les résultats obtenus sont cohérents avec les données disponibles dans la littérature.

Le chapitre 3 s'est concentré sur l'étude des performances catalytiques de systèmes neutres de type {Cp/Flu}. Cette étude a été conduite en étroite collaboration avec l'équipe *Organométalliques : Matériaux et Catalyse* de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes. Lors d'une thèse réalisée dans ce laboratoire, une série de complexes *ansa*-lanthanidocènes a été synthétisée et testée en (co)polymérisation styrène-éthylène. Notre approche théorique a confirmé les résultats expérimentaux et a permis d'expliquer les différences de réactivité des complexes catalytiques. Les modifications de la structure des ligands peuvent avoir un effet critique sur l'activité de polymérisation :

- un environnement stérique encombré entraînera une chute de celle-ci,
- un changement de la répartition de la densité électronique influencera la sélectivité entre les deux monomères.

Les résultats de ces recherches ont été exploités industriellement avec des essais de changement d'échelle du procédé.

Le chapitre 4 a porté sur l'étude de nouveaux complexes cationiques hémi-métallocènes mono-fluorényles et cyclopentadiényles à base de néodyme. Ces complexes peuvent offrir de meilleures activités de polymérisation que les systèmes neutres de type {Cp/Flu}. Il s'agit d'une étude prédictive puisque les complexes n'ont pas été synthétisés et testés en (co)polymérisation. Les propriétés calculées pour les complexes mono-cyclopentadiényles ne correspondent pas aux attentes industrielles en termes de sélectivité. A l'inverse, les complexes mono-fluorényles se sont révélés être des candidats potentiels pour répondre à la problématique de recherche. Dans ces derniers, le néodyme offrirait un meilleur contrôle de la quantité d'éthylène dans les copolymères sPS-*co*-PE.

Le chapitre 5 est consacré au développement d'un nouveau complexe cationique hémi-métallocène répondant aux attentes industrielles. Les performances catalytiques et la sélectivité évaluées sont prometteuses.

Notre méthode s'est avérée prédictive pour tous les complexes catalytiques étudiés durant cette thèse. Les travaux réalisés ouvrent la voie à une série d'essais expérimentaux de synthèse de nouveaux catalyseurs. Cette approche par calculs DFT peut également être appliquée à l'étude des performances catalytiques des complexes de types {Cp/Flu} et hémi-métallocènes pour la réaction de (co)polymérisation styrène-éthylène. Ces résultats ont permis de concrétiser

l'intérêt que peut avoir une étude théorique dans la compréhension des mécanismes de polymérisation par catalyse métallocène. Ils ont conduit à la mise en place de deux nouveaux projets de recherche qui permettront d'appliquer la démarche théorique à d'autres réactions.

Les résultats de la thèse pourraient être complétés par d'autres calculs. Il serait intéressant d'étudier les possibilités de réaction de polymérisation par transfert de chaîne dans les complexes de types {Cp/Flu}. Dans ce cas précis, le di(*n*-butyl)magnésium semble être un faible agent de transfert mais il pourrait permettre à la chaîne de faire la navette entre deux centres actifs.

Références bibliographiques

- (1) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Polymerisation von Äthylen Und Anderen Olefinen. *Angew. Chem.* **1955**, *67* (16), 426–426.
- (2) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. Crystalline High Polymers of α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (6), 1708–1710.
- (3) Natta, G. Isotactic Polymers. *Makromol Chem.* **1955**, *16*, 213–2371.
- (4) Zambelli, A.; Giongo, M. G.; Natta, G. Polymerization of Propylene to Syndiotactic Polymer. IV. Addition to the Double Bond. *Makromol. Chem.* **1968**, *112* (1), 183–196.
- (5) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168* (4285), 1039.
- (6) Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. Dicyclopentadienyliron. *J Chem Soc* **1952**, 632–635.
- (7) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (8), 2125–2126.
- (8) Moss, G. P.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactivity Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67* (8–9), 1307–1375.
- (9) Kaminsky, W. Highly Active Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, No. 9, 1413–1418.
- (10) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (18), 5072–5073.
- (11) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. A Crystallizable Organometallic Complex Containing Titanium and Aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (11), 2975–2976.
- (12) Sinn, H.; Kaminsky, W. Ziegler-Natta Catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- (13) Kaminsky, W. Discovery of Methylaluminumoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45* (8), 3289–3297.
- (14) Kaminsky, W. New Polymers by Metallocene Catalysis. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (12), 3907–3945.
- (15) Bochmann, M. Cationic Group 4 Metallocene Complexes and Their Role in Polymerisation Catalysis: The Chemistry of Well Defined Ziegler Catalysts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, No. 3, 255–270.
- (16) Hou, Z.; Wakatsuki, Y. Recent Developments in Organolanthanide Polymerization Catalysts. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231* (1), 1–22.
- (17) Nakayama, Y.; Yasuda, H. Developments of Rare Earth Metal Catalysts for Olefin Polymerization. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (24), 4489–4498.
- (18) Gromada, J.; Carpentier, J.-F.; Mortreux, A. Group 3 Metal Catalysts for Ethylene and α -Olefin Polymerization. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (3–4), 397–410.
- (19) Baugh, L. S.; Canich, J. A. M. *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts*; CRC Press, 2007.
- (20) <http://www.societechimiquedefrance.fr>.
- (21) Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G. Crystalline High Polymers of α -Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (6), 1708–1710.
- (22) Zambelli, A.; Segre, A. L.; Farina, M.; Natta, G. NMR Data on the Stereoregularity of Polypropylene. *Makromol. Chem.* **1967**, *110* (1), 1–11.
- (23) Corradini, P. The Impact of the Discovery of Stereoregular Polymers in Macromolecular Science. In *Macromolecular symposia*; Wiley Online Library, 1995; Vol. 89, pp 1–11.

- (24) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. Crystalline Syndiotactic Polystyrene. *Macromolecules* **1986**, *19* (9), 2464–2465.
- (25) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. Stereospecific Polymerization of Styrene Giving the Syndiotactic Polymer. *Macromolecules* **1988**, *21* (12), 3356–3360.
- (26) Pasztor, A. J.; Landes, B. G.; Karjala, P. J. Thermal Properties of Syndiotactic Polystyrene. *Thermochim. Acta* **1991**, *177*, 187–195.
- (27) Wypych, G. PS, Syndio Syndiotactic-Polystyrene. In *Handbook of Polymers (Second Edition)*; ChemTec Publishing, 2016; pp 570–573.
- (28) Schellenberg, J. *Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing, and Applications*; John Wiley & Sons, 2009.
- (29) Malanga, M. Syndiotactic Polystyrene Materials. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (23), 1869–1872.
- (30) Schellenberg, J.; Leder, H.-J. Syndiotactic Polystyrene: Process and Applications. *Adv. Polym. Technol.* **2006**, *25* (3), 141–151.
- (31) Scheirs, J.; Priddy, D. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*; John Wiley & Sons, 2003; Vol. 6.
- (32) Brentin, R.; Bank, D.; Hus, M. SPS Crystalline Polymer: A New Metallocene-Catalyzed Styrene Engineering Thermoplastic. *Met. Catalyzed Polym. Mater. Process. Mark.* **1998**, 89.
- (33) Kressler, J.; Thomann, R. Modification of Syndiotactic Polystyrene. *Commer. Appl.* **1999**, 29.
- (34) Pó, R.; Cardi, N. Synthesis of Syndiotactic Polystyrene: Reaction Mechanisms and Catalysis. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21* (1), 47–88.
- (35) Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. Syndiospecific Polymerization of Styrene. *J. Mol. Catal. Chem.* **1998**, *128* (1), 167–190.
- (36) Schellenberg, J.; Tomotsu, N. Syndiotactic Polystyrene Catalysts and Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27* (9), 1925–1982.
- (37) Rodrigues, A.-S.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F. Group 3 and 4 Single-Site Catalysts for Stereospecific Polymerization of Styrene. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (18), 2115–2136.
- (38) Schellenberg, J. Recent Transition Metal Catalysts for Syndiotactic Polystyrene. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (8), 688–718.
- (39) Kowalska, E.; Skupinski, W.; Wielgosz, Z.; Nicinski, K.; Pasykiewicz, S. New Formulations for Syndiotactic Polystyrene. *Polym. Polym. Compos.* **2004**, *12* (2), 143–150.
- (40) Rerek, M. E.; Ji, L.-N.; Basolo, F. The Indenyl Ligand Effect on the Rate of Substitution Reactions of Rh (η -C₉H₇)(CO)₂ and Mn (η -C₉H₇)(CO)₃. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, No. 21, 1208–1209.
- (41) Calhorda, M. J.; Veiros, L. F. Ring Slippage in Indenyl Complexes: Structure and Bonding. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 37–51.
- (42) Calhorda, M. J.; Romão, C. C.; Veiros, L. F. The Nature of the Indenyl Effect. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (4), 868–875.
- (43) Minieri, G.; Corradini, P.; Guerra, G.; Zambelli, A.; Cavallo, L. A Theoretical Study of Syndiospecific Styrene Polymerization with Cp-Based and Cp-Free Titanium Catalysts. 2. Mechanism of Chain-End Stereocontrol. *Macromolecules* **2001**, *34* (16), 5379–5385.
- (44) Minieri, G.; Corradini, P.; Zambelli, A.; Guerra, G.; Cavallo, L. Theoretical Study of Syndiospecific Styrene Polymerization with Cp-Based and Cp-Free Titanium Catalysts. 1. Mechanism of Chain Propagation. *Macromolecules* **2001**, *34* (8), 2459–2468.
- (45) Yang, S. H.; Huh, J.; Jo, W. H. Density Functional Study on the Regioselectivity of Styrene Polymerization with an Ansa-Metallocene Catalyst. *Organometallics* **2006**, *25* (5), 1144–1150.

- (46) Yang, S. H.; Huh, J.; Yang, J. S.; Jo, W. H. A Density Functional Study on the Stereoselectivity of Styrene Polymerization with *Ansa*-Metallocene Catalyst. *Macromolecules* **2004**, *37* (15), 5741–5751.
- (47) Nifant'ev, I. E.; Ustynyuk, L. Y.; Besedin, D. V. Styrene Polymerization by Monocyclopentadienyl Titanium(III) Complexes: A DFT Study. The Effect of Counterion on the Kinetics and Mechanism of the Process. *Organometallics* **2003**, *22* (13), 2619–2629.
- (48) Chien, J. C. W.; Salajka, Z.; Dong, S. Syndiospecific Polymerization of Styrene. 3. Catalyst Structure. *Macromolecules* **1992**, *25* (12), 3199–3203.
- (49) Zambelli, A.; Pellecchia, C.; Oliva, L.; Longo, P.; Grassi, A. Catalysts for Syndiotactic-Specific Polymerization of Styrene: A Tentative Interpretation of Some Experimental Data. *Makromol. Chem.* **1991**, *192* (2), 223–231.
- (50) Grassi, A.; Pellecchia, C.; Oliva, L.; Laschi, F. A Combined NMR and Electron Spin Resonance Investigation of the $(C_5(CH_3)_5)Ti(CH_2C_6H_5)_3/B(C_6F_5)_3$ Catalytic System Active in the Syndiospecific Styrene Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (4), 1093–1100.
- (51) Grassi, A.; Zambelli, A.; Laschi, F. Reductive Decomposition of Cationic Half-Titanocene (IV) Complexes, Precursors of the Active Species in Syndiospecific Styrene Polymerization. *Organometallics* **1996**, *15* (2), 480–482.
- (52) Mahanthappa, M. K.; Waymouth, R. M. Titanium-Mediated Syndiospecific Styrene Polymerizations: Role of Oxidation State. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (48), 12093–12094.
- (53) Newman, T. H.; Malanga, M. T. Syndiotactic Polystyrene Polymerization Results Using a Titanium (III) Complex, $Cp^*Ti(OMe)_2$ and Implications to the Mechanism of Polymerization. *J. Macromol. Sci. Part Pure Appl. Chem.* **1997**, *34* (10), 1921–1927.
- (54) Zambelli, A.; Longo, P.; Pellecchia, C.; Grassi, A. ..Beta.-Hydrogen Abstraction and Regiospecific Insertion in Syndiotactic Polymerization of Styrene. *Macromolecules* **1987**, *20* (8), 2035–2037.
- (55) Pellecchia, C.; Longo, P.; Grassi, A.; Ammendola, P.; Zambelli, A. Synthesis of Highly Syndiotactic Polystyrene with Organometallic Catalysts and Monomer Insertion. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1987**, *8* (6), 277–279.
- (56) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (11), 1143–1170.
- (57) Longo, P.; Proto, A.; Zambelli, A. Syndiotactic Specific Polymerization of Styrene: Driving Energy of the Steric Control and Reaction Mechanism. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (9), 3015–3029.
- (58) Pellecchia, C.; Grassi, A. Syndiotactic-Specific Polymerization of Styrene: Catalyst Structure and Polymerization Mechanism. *Top. Catal.* **1999**, *7* (1–4), 125–132.
- (59) Thomas, R. R.; Chebolu, V.; Sen, A. Chemistry of Weakly Solvated Lanthanide-Metal Cations. Synthesis, Characterization, and Catalytic Chemistry of $[Eu(CH_3CN)_3(BF_4)_3]_x$. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (14), 4096–4103.
- (60) Connelly, N. G.; Hartshorn, R. M.; Damhus, T.; Hutton, A. T. *Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005*; Royal Society of Chemistry, 2005.
- (61) Charalampides, G.; Vatalis, K. I.; Apostoplos, B.; Ploutarch-Nikolas, B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Econ. Finance* **2015**, *24*, 126–135.
- (62) Goldschmidt, V. M.; Barth, T. F.; Lunde, G. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. *Mat Naturv KI* **1925**, *7* (1).
- (63) Friedman, H. G.; Choppin, G. R.; Feuerbacher, D. G. The Shapes of the f Orbitals. *J. Chem. Educ.* **1964**, *41* (7), 354.
- (64) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, 2013.

- (65) Luo, Y.; Baldamus, J.; Hou, Z. Scandium Half-Metallocene-Catalyzed Syndiospecific Styrene Polymerization and Styrene-Ethylene Copolymerization: Unprecedented Incorporation of Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences in Styrene-Ethylene Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (43), 13910–13911.
- (66) Guo, F.; Nishiura, M.; Koshino, H.; Hou, Z. Scandium-Catalyzed Cyclocopolymerization of 1,5-Hexadiene with Styrene and Ethylene: Efficient Synthesis of Cyclopolyolefins Containing Syndiotactic Styrene–Styrene Sequences and Methylene-1,3-Cyclopentane Units. *Macromolecules* **2011**, *44* (16), 6335–6344.
- (67) Yamamoto, A.; Nishiura, M.; Oyamada, J.; Koshino, H.; Hou, Z. Scandium-Catalyzed Syndiospecific Chain-Transfer Polymerization of Styrene Using Anisoles as a Chain Transfer Agent. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2458–2466.
- (68) Pan, L.; Zhang, K.; Nishiura, M.; Hou, Z. Syndiospecific Living Copolymerization of Styrene with ϵ -Caprolactone by Scandium Catalysts. *Macromolecules* **2010**, *43* (23), 9591–9593.
- (69) Luo, Y.; Feng, X.; Wang, Y.; Fan, S.; Chen, J.; Lei, Y.; Liang, H. Half-Sandwich Scandium Bis(Amide) Complexes as Efficient Catalyst Precursors for Syndiospecific Polymerization of Styrene. *Organometallics* **2011**, *30* (12), 3270–3274.
- (70) Hitzbleck, J.; Beckerle, K.; Okuda, J. Half-Sandwich Dibenzyl Complexes of Scandium: Synthesis, Structure, and Styrene Polymerization Activity. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (21), 4702–4707.
- (71) Zinck, P.; Valente, A.; Mortreux, A.; Visseaux, M. In Situ Generated Half-Lanthanidocene Based Catalysts for the Controlled Oligomerisation of Styrene: Selectivity, Block Copolymerisation and Chain Transfer. *Polymer* **2007**, *48* (16), 4609–4614.
- (72) Bonnet, F.; Violante, C. D. C.; Roussel, P.; Mortreux, A.; Visseaux, M. Unprecedented Dual Behaviour of a Half-Sandwich Scandium-Based Initiator for Both Highly Selective Isoprene and Styrene Polymerisation. *Chem. Commun.* **2009**, No. 23, 3380–3382.
- (73) Kang, X.; Yamamoto, A.; Nishiura, M.; Luo, Y.; Hou, Z. Computational Analyses of the Effect of Lewis Bases on Styrene Polymerization Catalyzed by Cationic Scandium Half-Sandwich Complexes. *Organometallics* **2015**, *34* (23), 5540–5548.
- (74) Jaroschik, F.; Shima, T.; Li, X.; Mori, K.; Ricard, L.; Le Goff, X.-F.; Nief, F.; Hou, Z. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Mono (Phospholyl) Lanthanoid (III) Bis (Dimethylaminobenzyl) Complexes. *Organometallics* **2007**, *26* (23), 5654–5660.
- (75) Nishiura, M.; Mashiko, T.; Hou, Z. Synthesis and Styrene Polymerisation Catalysis of η^5 - and η^1 -Pyrrolyl-Ligated Cationic Rare Earth Metal Aminobenzyl Complexes. *Chem. Commun.* **2008**, No. 17, 2019–2021.
- (76) Wang, X.; Leng, X.; Chen, Y. Mono (Boratabenzene) Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes: Synthesis, Structure and Catalytic Behaviors for Styrene Polymerization. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (12), 5771–5776.
- (77) Fang, X.; Li, X.; Hou, Z.; Assoud, J.; Zhao, R. 1, 2-Azaborolyl-Ligated Half-Sandwich Complexes of Scandium (III) and Lutetium (III): Synthesis, Structures, and Syndiotactic Polymerization of Styrene. *Organometallics* **2008**, *28* (2), 517–522.
- (78) Xu, X.; Chen, Y.; Sun, J. Indenyl Abstraction versus Alkyl Abstraction of [(Indenyl)ScR₂(THF)] by [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]: Aspecific and Syndiospecific Styrene Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (4), 846–850.
- (79) Li, X.; Wang, X.; Tong, X.; Zhang, H.; Chen, Y.; Liu, Y.; Liu, H.; Wang, X.; Nishiura, M.; He, H. Aluminum Effects in the Syndiospecific Copolymerization of Styrene with Ethylene by Cationic Fluorenyl Scandium Alkyl Catalysts. *Organometallics* **2013**, *32* (5), 1445–1458.
- (80) Ye, B.; Cramer, N. Chiral Cyclopentadienyl Ligands as Stereocontrolling Element in Asymmetric C–H Functionalization. *Science* **2012**, *338* (6106), 504–506.

- (81) Peng, D.; Du, G.; Zhang, P.; Yao, B.; Li, X.; Zhang, S. Regio- and Stereochemical Control in Ocimene Polymerization by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (12), 987–992.
- (82) Peng, D.-Q.; Yan, X.-W.; Zhang, S.-W.; Li, X.-F. Syndiotactic Polymerization of Styrene and Copolymerization with Ethylene Catalyzed by Chiral Half-Sandwich Rare-Earth Metal Dialkyl Complexes. *Chin. J. Polym. Sci.* **2018**, *36* (2), 222–230.
- (83) Luo, Y.; Chi, S.; Chen, J. Half-Sandwich Rare-Earth-Metal Derivatives Bearing Pyrrolidinyl-Functionalized Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis, Characterization and Catalysis in Syndiospecific Polymerization of Styrene. *New J. Chem.* **2013**, *37* (9), 2675–2682.
- (84) Luo, Y.; Chen, J. Synthesis, Characterization and Reactivity of Rare-Earth Metal Amide Complexes Supported by Pyrrolyl-Substituted Cyclopentadienyl Ligand. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *863*, 10–14.
- (85) Luo, Y.; Chen, F.; Chen, J. Synthesis, Characterization, and Syndio-Specific Styrene Polymerization of Pyrrolyl-Substituted Cyclopentadienyl Scandium Complexes. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644* (7), 405–409.
- (86) Jian, Z.; Tang, S.; Cui, D. A Lutetium Allyl Complex That Bears a Pyridyl-Functionalized Cyclopentadienyl Ligand: Dual Catalysis on Highly Syndiospecific and *Cis*-1,4-Selective (Co)Polymerizations of Styrene and Butadiene. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (47), 14007–14015.
- (87) Jian, Z.; Cui, D.; Hou, Z. Rare-Earth-Metal-Hydrocarbyl Complexes Bearing Linked Cyclopentadienyl or Fluorenyl Ligands: Synthesis, Catalyzed Styrene Polymerization, and Structure–Reactivity Relationship. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (9), 2674–2684.
- (88) Pan, Y.; Rong, W.; Jian, Z.; Cui, D. Ligands Dominate Highly Syndioselective Polymerization of Styrene by Using Constrained-Geometry-Configuration Rare-Earth Metal Precursors. *Macromolecules* **2012**, *45* (3), 1248–1253.
- (89) Lin, F.; Wang, X.; Pan, Y.; Wang, M.; Liu, B.; Luo, Y.; Cui, D. Nature of the Entire Range of Rare Earth Metal-Based Cationic Catalysts for Highly Active and Syndioselective Styrene Polymerization. *ACS Catal.* **2015**, *6* (1), 176–185.
- (90) Lei, Y.; Wang, Y.; Luo, Y. Synthesis, Characterization, and Styrene Polymerization Catalysis of Pyridyl-Functionalized Indenyl Rare Earth Metal Bis (Silylamide) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *738*, 24–28.
- (91) Wang, X.; Lin, F.; Qu, J.; Hou, Z.; Luo, Y. DFT Studies on Styrene Polymerization Catalyzed by Cationic Rare-Earth-Metal Complexes: Origin of Ligand-Dependent Activities. *Organometallics* **2016**, *35* (18), 3205–3214.
- (92) Kirillov, E.; Lehmann, C. W.; Razavi, A.; Carpentier, J.-F. Highly Syndiospecific Polymerization of Styrene Catalyzed by Allyl Lanthanide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12240–12241.
- (93) Rodrigues, A.-S.; Kirillov, E.; Lehmann, C. W.; Roisnel, T.; Vuillemin, B.; Razavi, A.; Carpentier, J.-F. Allyl *Ansa*-Lanthanidocenes: Single-Component, Single-Site Catalysts for Controlled Syndiospecific Styrene and Styrene–Ethylene (Co) Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (19), 5548–5565.
- (94) Wang, B. *Ansa*-Metallocene Polymerization Catalysts: Effects of the Bridges on the Catalytic Activities. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (1–2), 242–258.
- (95) Sarazin, Y.; De Frémont, P.; Annunziata, L.; Duc, M.; Carpentier, J.-F. Syndio- and Ioselective Coordinative Chain Transfer Polymerization of Styrene Promoted by *Ansa*-Lanthanidocene/Dialkylmagnesium Systems. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (8), 1367–1374.
- (96) Liu, D.; Luo, Y.; Gao, W.; Cui, D. Stereoselective Polymerization of Styrene with Cationic Scandium Precursors Bearing Quinolyl Aniline Ligands. *Organometallics* **2010**, *29* (8), 1916–1923.

- (97) Li, J.; Zhao, C.; Liu, J.; Huang, H.; Wang, F.; Xu, X.; Cui, C. Activation of Ene-Di-amido Samarium Methoxide with Hydrosilane for Selectively Catalytic Hydrosilylation of Alkenes and Polymerization of Styrene: An Experimental and Theoretical Mechanistic Study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (17), 9105–9111.
- (98) Trifonov, A. A.; Skvortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Skorodumova, N. A.; Fukin, G. K.; Baranov, E. V.; Glushakova, V. N. Postmetallocene Lanthanide–Hydrido Chemistry: A New Family of Complexes [$\{\text{Ln}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{NiPr})_2\}_2(\mu\text{-H})\}_2$] (Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Yb) Supported by Guanidinate Ligands–Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Olefin Polymerization. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (20), 5320–5327.
- (99) Kaminsky, W.; Arndt, M. Metallocenes for Polymer Catalysis. In *Polymer Synthesis/Polymer Catalysis*; Springer, 1997; pp 143–187.
- (100) Kaminsky, W. New Polyolefins by Metallocene Catalysts. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1229–1233.
- (101) McKnight, A. L.; Waymouth, R. M. Group 4 *Ansa*-Cyclopentadienyl-Amido Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (7), 2587–2598.
- (102) Suhm, J.; Heinemann, J.; Wörner, C.; Müller, P.; Stricker, F.; Kressler, J.; Okuda, J.; Mühlhaupt, R. Novel Polyolefin Materials via Catalysis and Reactive Processing. In *Macromolecular Symposia*; Wiley Online Library, 1998; Vol. 129, pp 1–28.
- (103) Kaminsky, W.; Fernandes, M. Discovery and Development of Metallocene-Based Polyolefins with Special Properties. *Polyolefins J.* **2015**, *2* (1), 1–16.
- (104) Pellecchia, C.; Pappalardo, D.; D’Arc, M.; Zambelli, A. Alternating Ethylene–Styrene Copolymerization with a Methylaluminumoxane-Free Half-Titanocene Catalyst. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1158–1162.
- (105) Jensen, T. R.; Yoon, S. C.; Dash, A. K.; Luo, L.; Marks, T. J. Organotitanium-Mediated Stereoselective Coordinative/Insertive Homopolymerizations and Copolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (47), 14482–14494.
- (106) Jaymand, M. Recent Progress in the Chemical Modification of Syndiotactic Polystyrene. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (8), 2663–2690.
- (107) Mani, R.; Burns, C. M. Homo- and Copolymerization of Ethylene and Styrene Using Titanium Trichloride (AA)/Methylaluminumoxane. *Macromolecules* **1991**, *24* (19), 5476–5477.
- (108) Miyatake, T.; Mizunuma, K.; Kakugo, M. Ti Complex Catalysts Including Thiobisphenoxy Group as a Ligand for Olefin Polymerization. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*; Wiley, 1993; Vol. 66, pp 203–214.
- (109) Rodrigues, A.-S.; Carpentier, J.-F. Groups 3 and 4 Single-Site Catalysts for Styrene–Ethylene and Styrene– α -Olefin Copolymerization. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (18), 2137–2154.
- (110) Yoon, S. W.; Kim, Y.; Kim, S. K.; Kim, S. Y.; Do, Y.; Park, S. Novel Dinuclear Half-Titanocene-Producing Styrene/Ethylene Copolymers Containing Syndiotactic Styrene/Styrene Sequences. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (8), 785–789.
- (111) Hagihara, H.; Usui, C.; Naga, N. Synthesis of Ethylene–Styrene Copolymer Containing Syndiotactic Polystyrene Sequence by Trivalent Titanium Catalyst. *Polym. J.* **2012**, *44* (2), 147–154.
- (112) Li, S.; Wang, M.; Cui, D. Copolymerization of Ethylene with Styrene Catalyzed by a Scandium Catalyst. *Polym. Chem.* **2018**.
- (113) Huang, J.; Liu, Z.; Cui, D.; Liu, X. Precisely Controlled Polymerization of Styrene and Conjugated Dienes by Group 3 Single-Site Catalysts. *ChemCatChem* **2018**, *10* (1), 42–61.
- (114) Li, S.; Liu, D.; Wang, Z.; Cui, D. Development of Group 3 Catalysts for Alternating Copolymerization of Ethylene and Styrene Derivatives. *ACS Catal.* **2018**.
- (115) Argaman, N.; Makov, G. Density Functional Theory: An Introduction. *Am. J. Phys.* **1999**, *68* (1), 69–79.

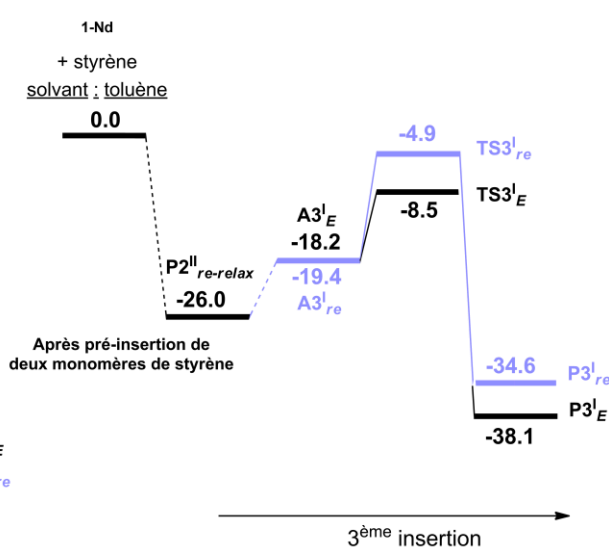
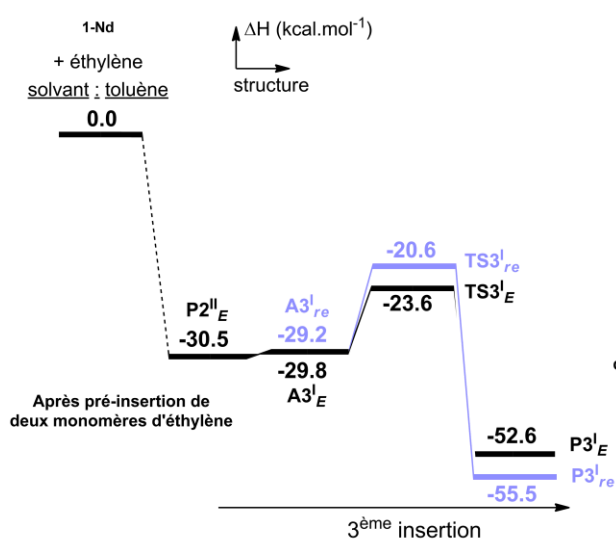
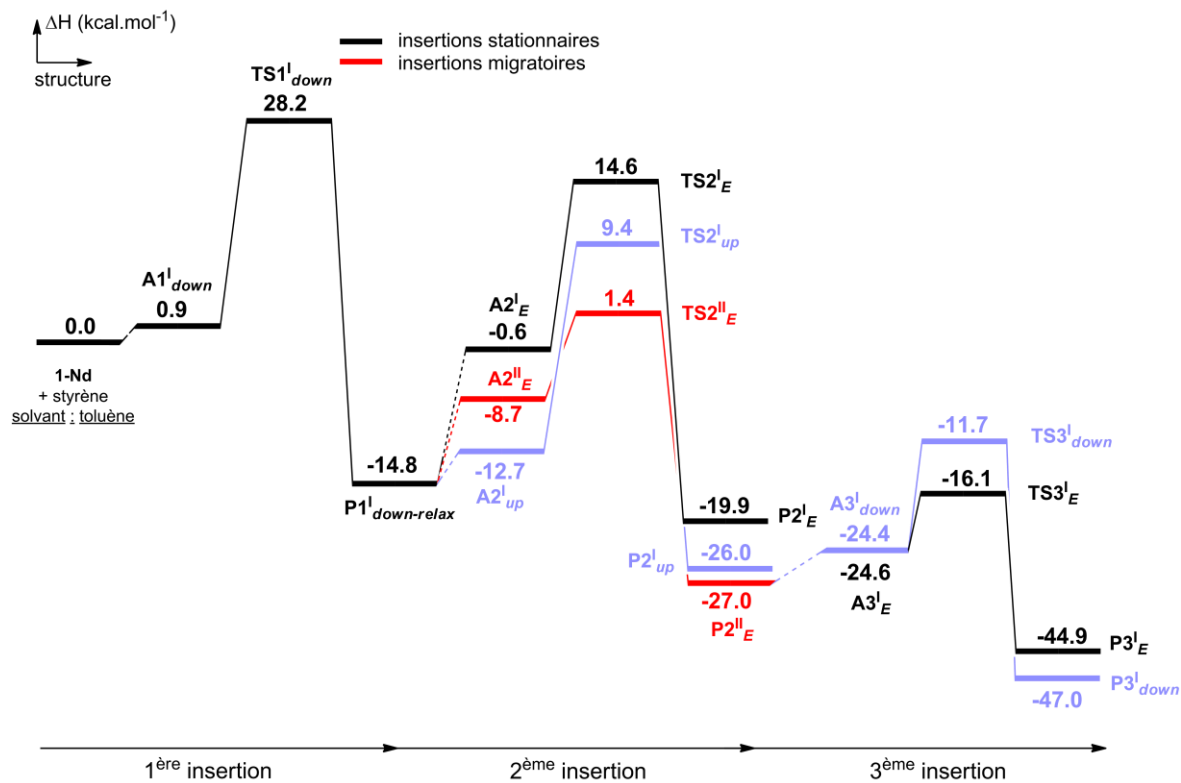
- (116) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density Functional Theory of Electronic Structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 12974–12980.
- (117) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, *389* (20), 457–484.
- (118) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.
- (119) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (120) Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Benchmarking Approximate Density Functional Theory for *s/d* Excitation Energies in 3d Transition Metal Cations. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (2), 185–189.
- (121) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (2), 157–167.
- (122) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (123) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, Y. *In Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Dobson, J. F., Vignale, G., Das, M. P., Plenum: New-York, 1998.
- (124) Maron, L.; Eisenstein, O. Do *f* Electrons Play a Role in the Lanthanide-Ligand Bonds? A DFT Study of Ln (NR₂)₃; R= H, SiH₃. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (30), 7140–7143.
- (125) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (5), 2257–2261.
- (126) Hellmann, H. A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3* (1), 61–61.
- (127) Phillips, J. C.; Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* **1959**, *116* (2), 287.
- (128) Kahn, L. R.; Goddard III, W. A. A Direct Test of the Validity of the Use of Pseudopotentials in Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2* (8), 667–670.
- (129) Küchle, W.; Dolg, M.; Stoll, H. Ab Initio Study of the Lanthanide and Actinide Contraction. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (38), 7128–7133.
- (130) Laerdahl, J. K.; Fægri, K.; Visscher, L.; Saue, T. A Fully Relativistic Dirac–Hartree–Fock and Second-Order Moller–Plesset Study of the Lanthanide and Actinide Contraction. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (24), 10806–10817.
- (131) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Lappert, M. F. γ Agostic C–H or β Agostic Si–C Bonds in La{CH(SiMe₃)₂}₃? A DFT Study of the Role of the Ligand. *New J. Chem.* **2003**, *27* (1), 121–127.
- (132) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. Some Structural and Electronic Properties of MX₃ (M= Ln, Sc, Y, Ti⁺, Zr⁺, Hf⁺; X= H, Me, Hal, NH₂) from DFT Calculations. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 25–39.
- (133) Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O. DFT Study of CH₄ Activation by d⁰Cl₂LnZ (Z= H, CH₃) Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 4, 534–539.
- (134) Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A. Are the Carbon Monoxide Complexes of Cp₂M (M= Ca, Eu, or Yb) Carbon or Oxygen Bonded? An Answer from DFT Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (20), 5614–5615.
- (135) Werkema, E. L.; Messines, E.; Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A. Hydrogen for Fluorine Exchange in CH_{4-x}F_x by Monomeric [1,2,4-(Me₃C)₃C₅H₂]₂CeH: Experimental and Computational Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (21), 7781–7795.
- (136) Barros, N.; Eisenstein, O.; Maron, L.; Tilley, T. D. DFT Investigation of the Catalytic Hydromethylation of α -Olefins by Metallocenes. 1. Differences between Scandium and Lutetium in Propene Hydromethylation. *Organometallics* **2006**, *25* (24), 5699–5708.

- (137) Truhlar, D. G.; Hase, W. L.; Hynes, J. T. Current Status of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (15), 2664–2682.
- (138) Eyring, H. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3* (2), 107–115.
- (139) Laidler, K. J.; King, M. C. Development of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (15), 2657–2664.
- (140) Kang, X.; Zhou, G.; Wang, X.; Qu, J.; Hou, Z.; Luo, Y. Alkyl Effects on the Chain Initiation Efficiency of Olefin Polymerization by Cationic Half-Sandwich Scandium Catalysts: A DFT Study. *Organometallics* **2016**, *35* (6), 913–920.
- (141) Luo, Y.; Luo, Y.; Qu, J.; Hou, Z. QM/MM Studies on Scandium-Catalyzed Syndiospecific Copolymerization of Styrene and Ethylene. *Organometallics* **2011**, *30* (11), 2908–2919.
- (142) Perrin, L.; Sarazin, Y.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Maron, L. On the Initiation Mechanism of Syndiospecific Styrene Polymerization Catalyzed by Single-Component Ansa-Lanthanidocenes. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (15), 3773–3783.
- (143) Perrin, L.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Maron, L. DFT Investigation of the Tacticity Control during Styrene Polymerization Catalyzed by Single-Component Allyl Ansa-Lanthanidocenes $\{(C_5H_4CMe_2(9-C_{13}H_8))Ln(C_3H_5)\}$. *Macromolecules* **2010**, *43* (15), 6330–6336.
- (144) Maron, L.; Eisenstein, O. DFT Study of H-H Activation by $Cp_2LnH d^0$ Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (6), 1036–1039.
- (145) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. A DFT Study of SiH_4 Activation by Cp_2LnH . *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (17), 4355–4362.
- (146) Rodrigues, A.-S.; Kirillov, E.; Vuillemin, B.; Razavi, A.; Carpentier, J.-F. Binary Ansa-Lanthanidocenes/Dialkylmagnesium Systems versus Single-Component Catalyst: Controlled Synthesis of End-Capped Syndiotactic Oligostyrenes. *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, *273* (1–2), 87–91.
- (147) Castro, L.; Kirillov, E.; Miserque, O.; Welle, A.; Haspeslagh, L.; Carpentier, J.-F.; Maron, L. Are Solvent and Dispersion Effects Crucial in Olefin Polymerization DFT Calculations? Some Insights from Propylene Coordination and Insertion Reactions with Group 3 and 4 Metallocenes. *ACS Catal.* **2014**, *5* (1), 416–425.
- (148) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.
- (149) Watson, L.; Eisenstein, O. Entropy Explained: The Origin of Some Simple Trends. *J. Chem. Educ.* **2002**, *79* (10), 1269.
- (150) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian Inc Wallingford CT, 2009.
- (151) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. Ab Initio Energy-Adjusted Pseudopotentials for Elements of Groups 13–17. *Mol. Phys.* **1993**, *80* (6), 1431–1441.
- (152) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-Adjusted Abinitio Pseudopotentials for the First Row Transition Elements. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (2), 866–872.
- (153) Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of d -Polarization Functions for Pseudo-Potential Basis Sets of the Main Group Elements Al-Bi and f -Type Polarization Functions for Zn, Cd, Hg. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208* (3–4), 237–240.
- (154) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. Energy-Adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75* (3), 173–194.
- (155) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.

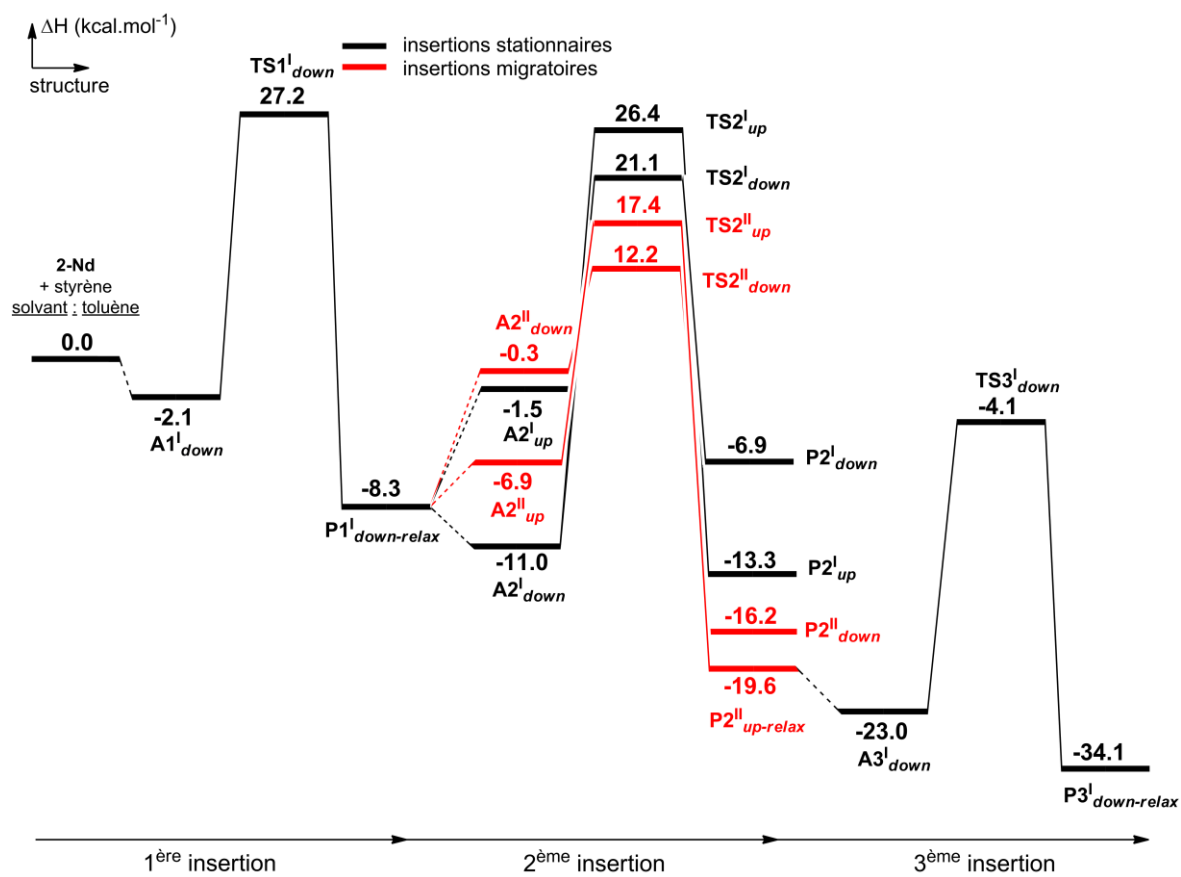
- (156) Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Poli, R. DFT Study of Tris(Bis(Tri-methylsilyl)Methyl)Lanthanum and Samarium. *Organometallics* **2002**, *21* (23), 5000–5006.
- (157) Laur, E.; Louyriac, E.; Dorcet, V.; Welle, A.; Vantomme, A.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Maron, L.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. Substitution Effects in Highly Syndioselective Styrene Polymerization Catalysts Based on Single-Component Allyl *Ansa*-Lanthanidocenes: An Experimental and Theoretical Study. *Macromolecules* **2017**, *50* (17), 6539–6551.
- (158) Alt, H. G.; Samuel, E. Fluorenyl Complexes of Zirconium and Hafnium as Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (5), 323–329.
- (159) Louyriac, E.; Laur, E.; Welle, A.; Vantomme, A.; Miserque, O.; Brusson, J.-M.; Maron, L.; Carpentier, J.-F.; Kirillov, E. Experimental and Computational Investigations on Highly Syndioselective Styrene–Ethylene Copolymerization Catalyzed by Allyl *Ansa*-Lanthanidocenes. *Macromolecules* **2017**, *50* (24), 9577–9588.
- (160) Peruzzini, M.; Poli, R. *Recent Advances in Hydride Chemistry*; Elsevier, 2002.

Annexes

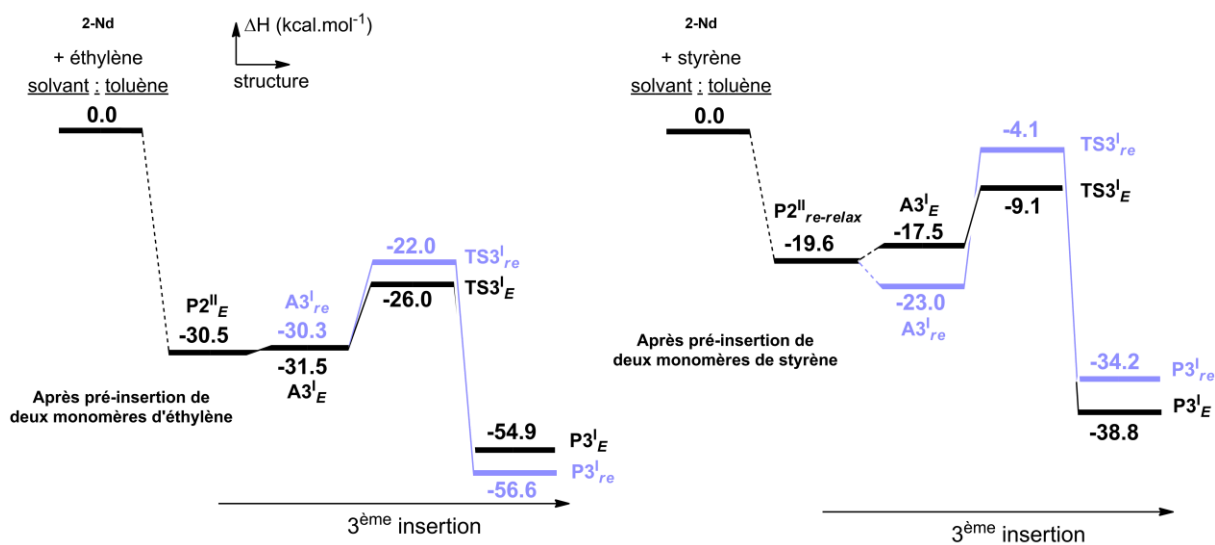
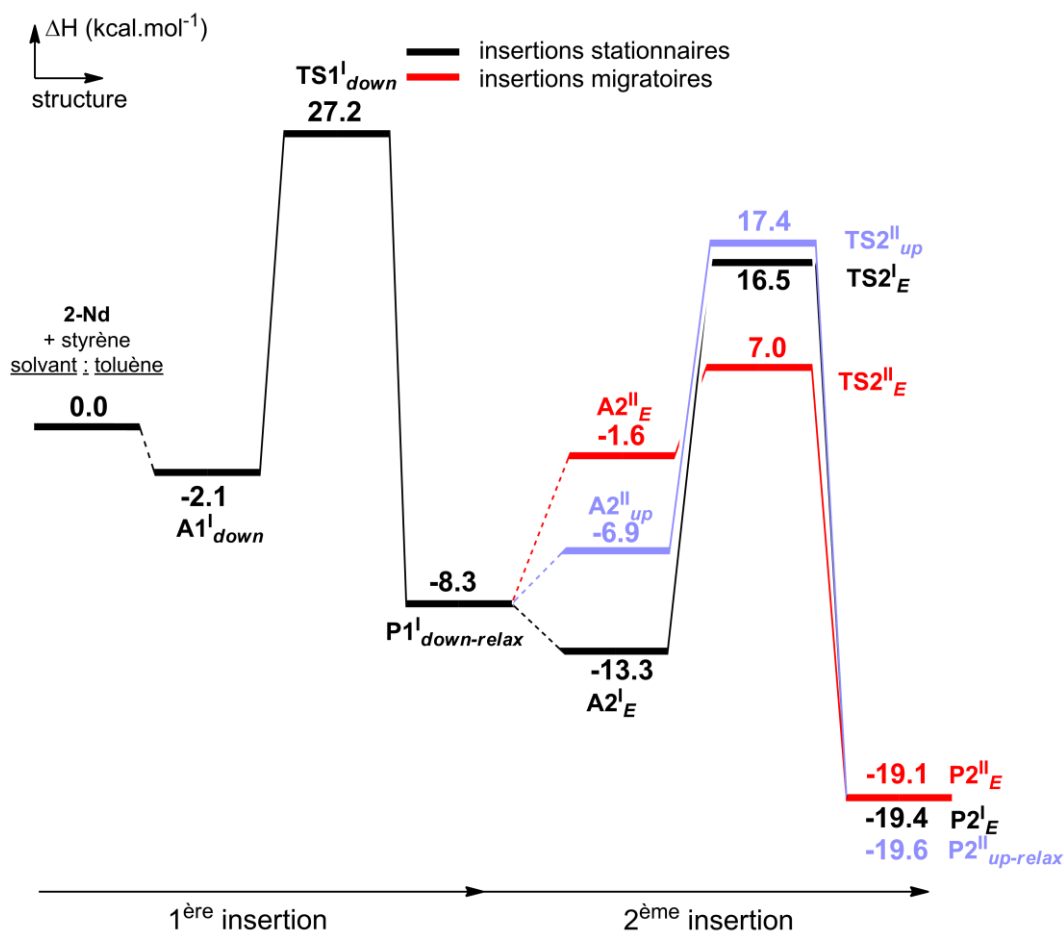
Annexe 1 : Profils réactionnels pour la copolymérisation styrène-éthylène dans le complexe 1-Nd



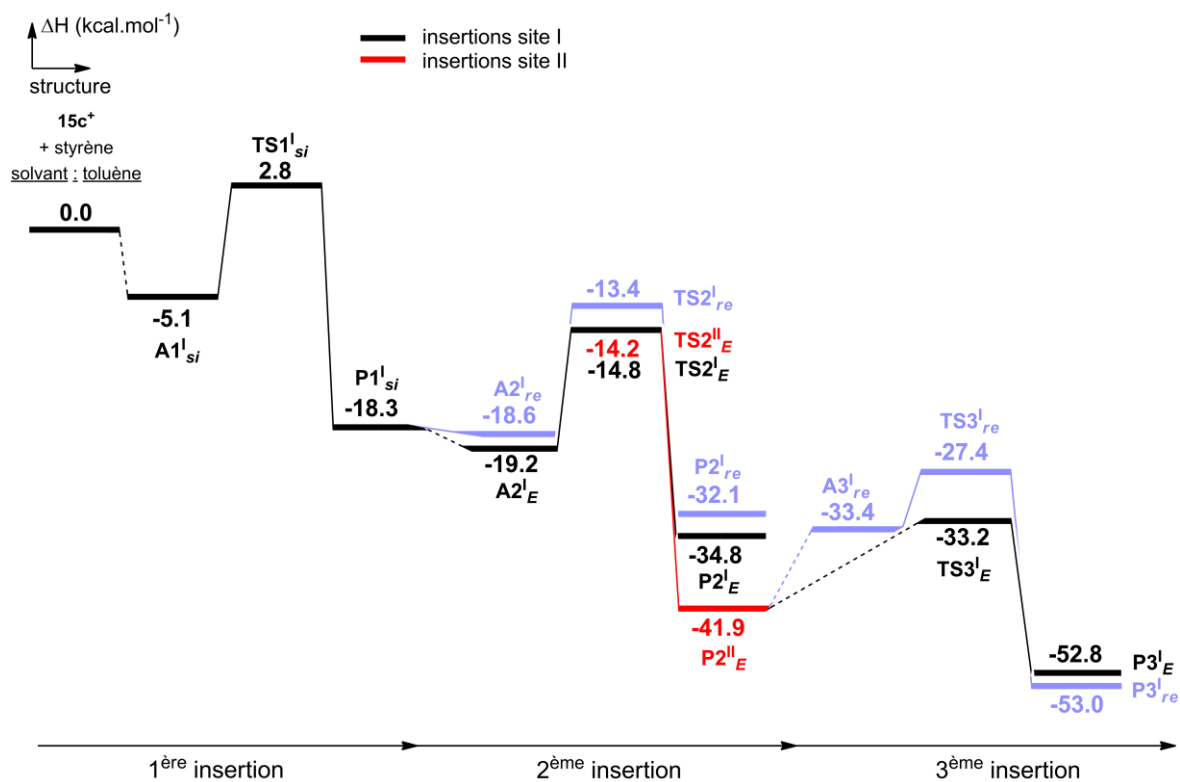
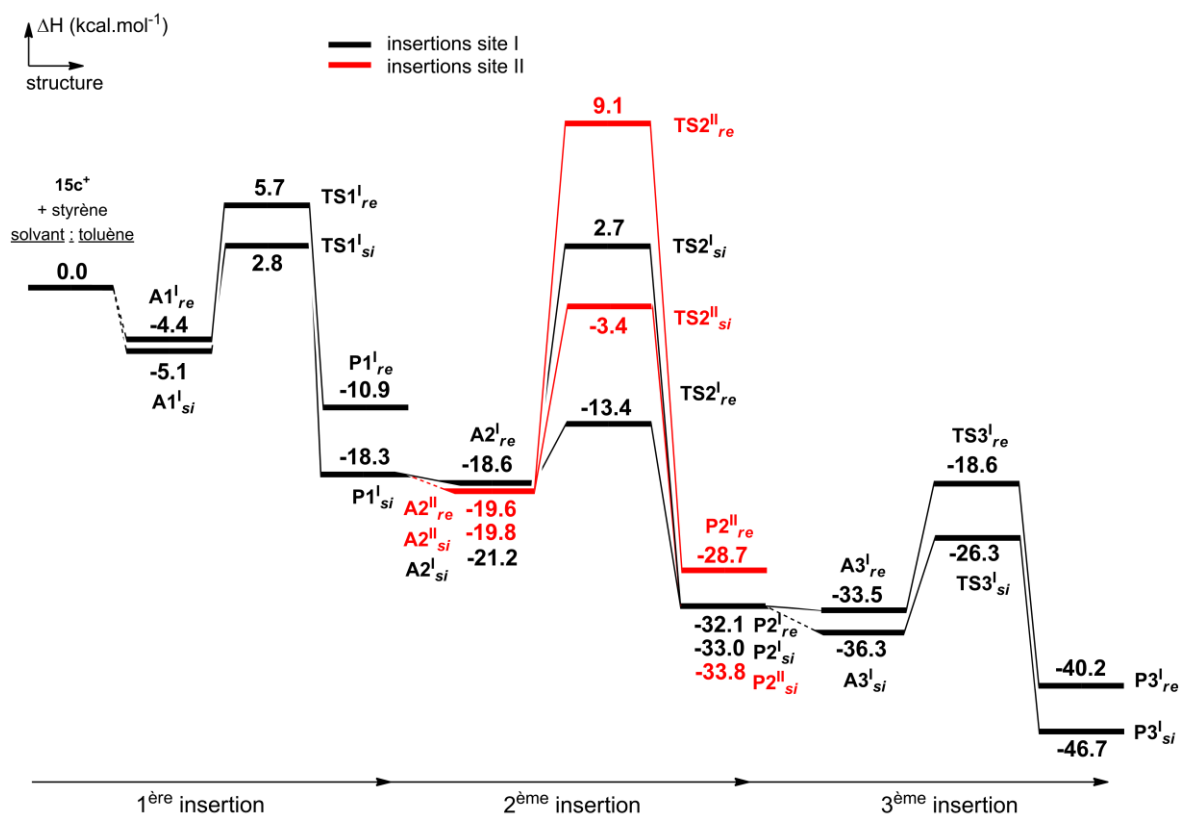
Annexe 2 : Profils réactionnels pour l'homopolymérisation du styrène dans le complexe 2-Nd

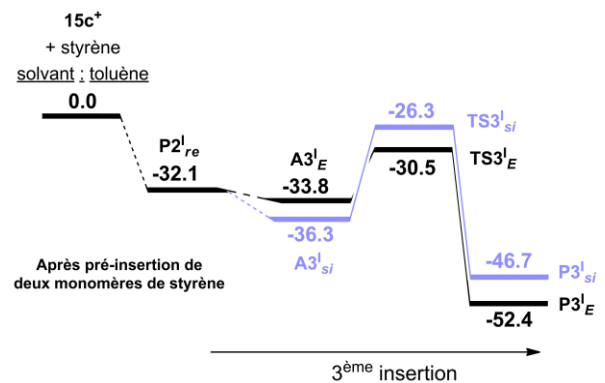
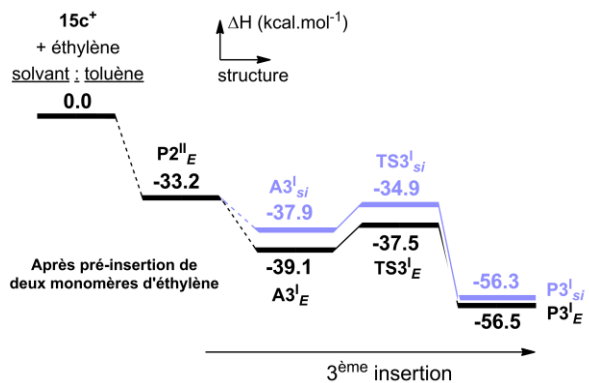


Annexe 3 : Profils réactionnels pour la copolymérisation styrène-éthylène dans le complexe 2-Nd

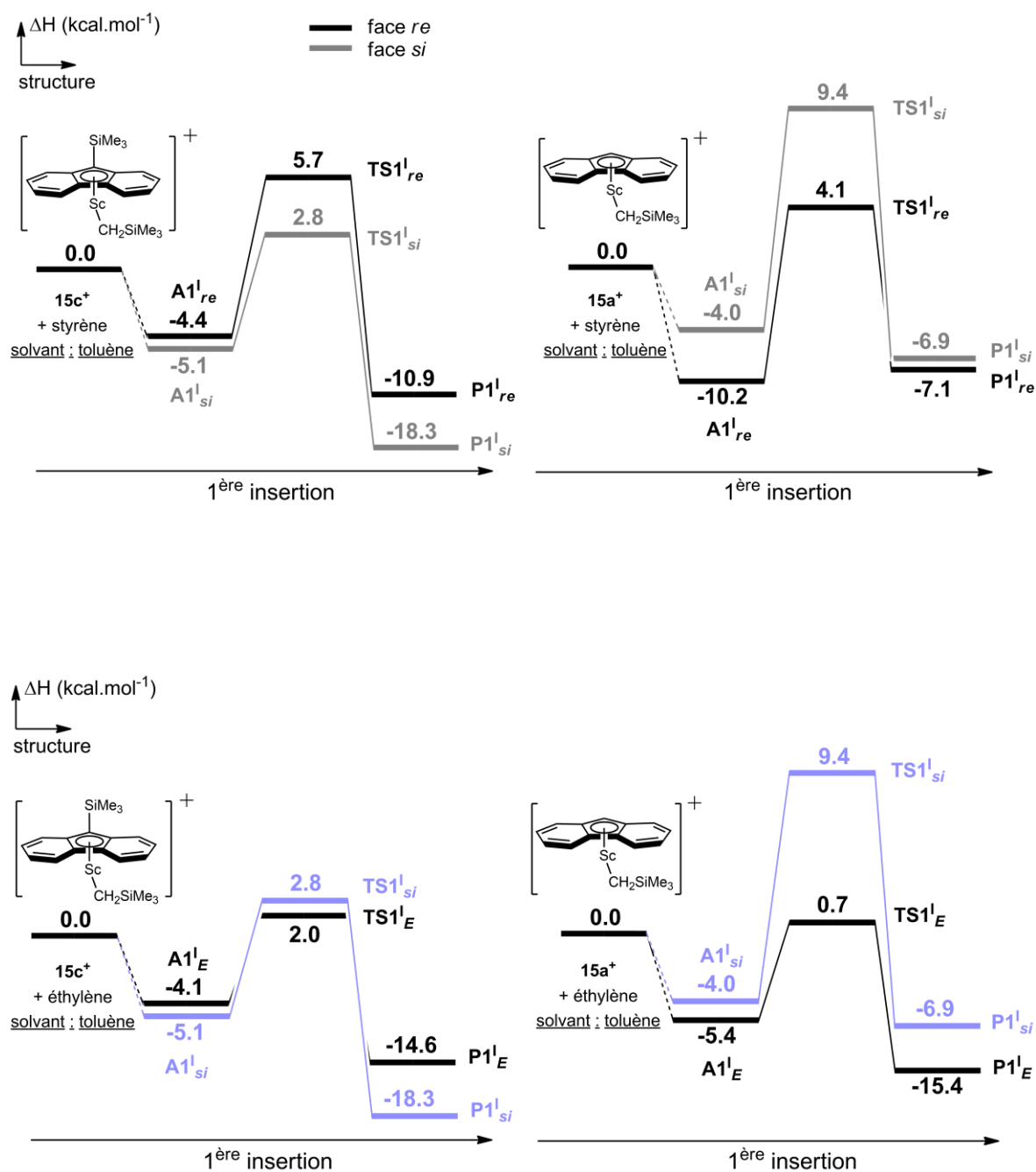


Annexe 4 : Profils réactionnels pour la (co)polymérisation styrène-éthylène dans le complexe 15c⁺

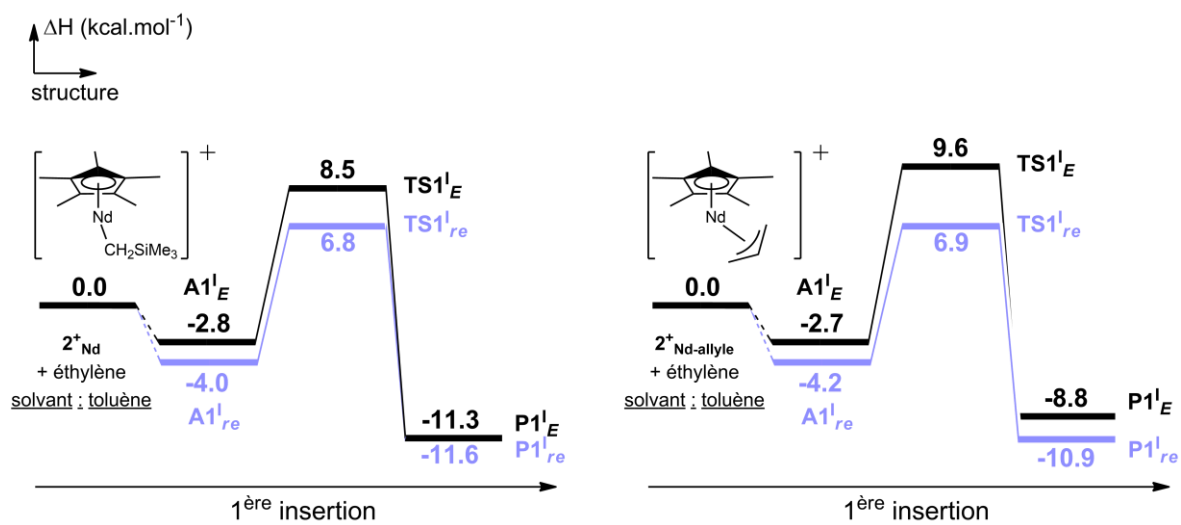
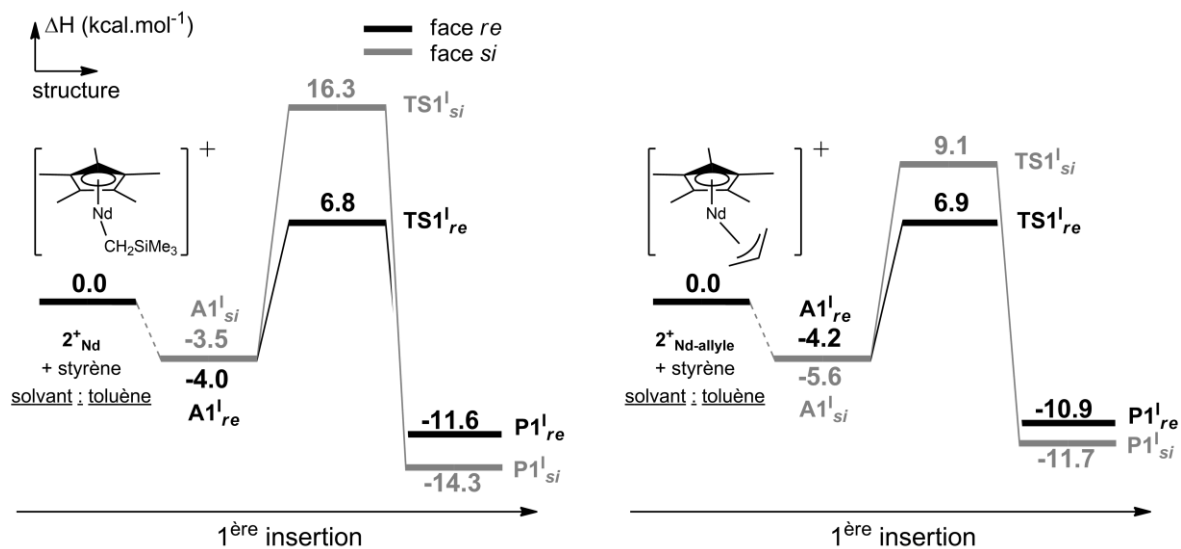




Annexe 5 : Influence du groupement 9-SiMe₃ sur les premières insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 15c⁺



Annexe 6 : Influence du groupement initiateur de la polymérisation sur les premières insertions de styrène et d'éthylène dans le complexe 2^{+Nd}



Catalyse de polymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène pour la production de matériaux sPSE – Approche par modélisation moléculaire

Le polystyrène syndiotactique est un matériau attractif pour divers domaines d'application, notamment ceux de l'emballage ou de l'électronique. En revanche des inconvénients peuvent limiter sa production industrielle : un procédé de synthèse à température élevée et une fragilité qui pose problème dans des applications où les propriétés mécaniques sont importantes. L'amélioration du procédé de fabrication et des propriétés physico-chimiques du polystyrène syndiotactique peut se faire par l'incorporation d'un co-monomère, comme l'éthylène, durant la polymérisation stéréosélective du styrène. Les systèmes catalytiques à base de métaux du groupe 3 présentent une forte syndiospécificité et semblent prometteurs pour la copolymérisation styrène-éthylène. L'optimisation par modélisation moléculaire de tels systèmes permettra à terme de concevoir un procédé moins énergivore et satisfaisant les exigences industrielles pour la production de matériaux haute performance. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux de cette thèse, qui présente l'étude de la réaction de copolymérisation stéréosélective du styrène avec l'éthylène catalysée par des complexes de métaux du groupe 3 par une approche théorique au niveau DFT. Cette thèse a été réalisée en collaboration avec un laboratoire expérimental et suivie par un groupe industriel.

Mots clés : polymérisation, catalyse, styrène, terres rares, modélisation moléculaire, DFT

Styrene-ethylene stereoselective copolymerization catalysis for sPSE materials Molecular modelling method

Syndiotactic polystyrene is an attractive material used in several fields, in particular packaging or electronics. Its industrial production may be restricted by: a high temperature synthesis process and its brittleness, which is a drawback for applications with mechanical requirements. The improvement of the production process and the physicochemical properties of the syndiotactic polystyrene can be achieved by copolymerization with ethylene. Catalytic systems based on group 3 metals exhibit a high syndiospecificity and seem promising for styrene-ethylene copolymerization. By using molecular modelling, the optimization of such systems will allow to design a less energy-consuming process that fulfils the industrial requirements for the production of high performance materials. In this context, the work presented within this thesis is a theoretical study of styrene-ethylene stereoselective copolymerization catalysis by using DFT calculations. This PhD thesis was conducted in collaboration with an experimental team and followed by an industrial group.

Keywords: polymerization, catalysis, styrene, rare earth, molecular modelling, DFT