

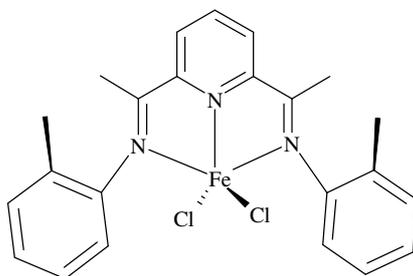
**L'OLIGOMÉRIISATION** **DU**  
**BUTÈNE-1**

Note : les résultats de ce chapitre ont été publiés dans le journal *Organometallics* (voir p259 annexe D).<sup>1</sup>

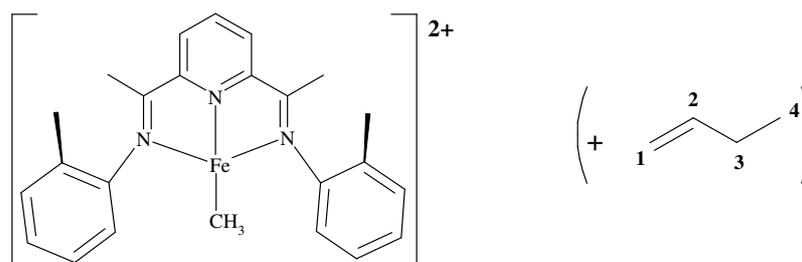
## V.1. Introduction

La réaction d'oligomérisation du butène-1, catalysée par le précurseur {2,6-(2-(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=C(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}Fe(II)Cl<sub>2</sub> (Figure 1) préalablement activé par le MAO, a été décrite dans la littérature par Small et Schmidt.<sup>2</sup> Expérimentalement, la dimérisation du butène-1 est la réaction majoritaire (80%) qui génère principalement des octènes linéaires (70%) (une telle dimérisation majoritaire de monomère, en présence d'une espèce catalytique identique, a également été rapportée dans la littérature pour le substrat propène<sup>3</sup>). Or, un chemin *unique* de réactions produit des octènes linéaires : les insertions successives du butène-1 suivant les modes (1,2) (c'est-à-dire, l'atome de carbone indexé **1** en Figure 2 se lie à l'atome de fer) puis (2,1) (l'atome de carbone indexé **2** se lie à l'atome de fer) suivies d'une réaction de terminaison par BHT ou BHE.

Partant de l'espèce activée retenue dans le chapitre IV (Figure 2),<sup>4</sup> les résultats théoriques obtenus après le calcul de l'oligomérisation du butène-1 peuvent être comparés à ces résultats expérimentaux. Cette comparaison doit permettre de consolider ou non la nature de l'espèce active Fe(III). Toutes les étapes de la réaction ont donc été calculées avec une approche basée sur la DFT, en particulier les réactions d'insertion du butène-1 (1,2) ou (2,1) et les réactions de terminaisons, BHT et BHE, concurrentes. Afin de calculer la quantité de chaque produit qui peut être formé, pour comparer les résultats théoriques aux données expérimentales, un modèle micro-cinétique a été établi, qui utilise les résultats des calculs DFT.



**Figure 1** : Structure du précurseur bis(arylimino)pyridine au fer(II) dichloré.



**Figure 2** : Structure du catalyseur activé bis(arylimino)pyridine au fer(III) et d'une molécule de butène-1.<sup>4</sup>

## V.2. Méthode théorique

Tous les calculs sont réalisés dans le cadre de la méthodologie décrite au chapitre II. Cependant, l'emploi du butène-1 comme substrat implique une chaîne en croissance qui fait intervenir un nombre d'atomes de carbone devenant vite important (C4, C8, C12) et pouvant entraîner l'existence de plusieurs conformères pour une même espèce. Pour satisfaire des exigences de stabilité maximale pour les produits (ou réactifs) calculés, et accroître les "chances" d'obtenir des conformères représentatifs de minima d'énergie globaux, un calcul de mécanique moléculaire a été réalisé à l'aide du logiciel Materials Studio<sup>5</sup> pour chaque produit LFe-C4, LFe-C8, LFe-C12. Pour ce faire, le champ de force Dreiding<sup>6</sup> (dans lequel nous avons ajouté les paramètres spécifiques au fer) à T = 500 K a été utilisé. Le conformère le plus stable, issu de ce calcul empirique, a ensuite été optimisé au niveau quantique, grâce au logiciel Jaguar<sup>7</sup>, en suivant la méthode classique décrite au chapitre III.

Les calculs B3LYP ont montré que les réactions d'insertion et de terminaison (BHT et BHE) se déroulaient toutes sur la PES quadruplet si la grandeur thermodynamique considérée est l'enthalpie libre G. Le choix d'utiliser l'enthalpie libre s'impose pour prendre en compte les effets entropiques qui peuvent être importants pour une chaîne en croissance relativement longue dans le cas du substrat butène-1.

Enfin, chaque valeur d'entropie (S) obtenue pour une réaction de coordination ou de dissociation d'oléfine (butène-1, octènes, etc) a été approximée comme étant les deux tiers de la valeur S calculée en phase gaz. Cette approximation, suggérée par Tobisch et Ziegler,<sup>8</sup> permet de simuler la valeur d'une entropie en phase liquide (qui est la phase de la réaction d'oligomérisation du butène-1) pour un calcul réalisé en phase gaz.

### V.3. Nomenclature

Pour ce chapitre, une nomenclature particulière a été adoptée. La lettre majuscule **A** désigne une approche ou une insertion de type (1,2) du butène-1 dans le catalyseur, la lettre majuscule **B** une approche ou une insertion de type (2,1). La lettre minuscule **a** indique une approche ou une insertion du butène-1 selon le mode *anti* (c'est-à-dire du côté opposé aux groupements Me des cycles aryles), la lettre minuscule **s** indique une approche ou une insertion en mode *syn* (c'est-à-dire du côté des groupements Me). Par exemple, le label **As** signifie une approche (1,2) du butène-1 selon le mode *syn*. **ABFeL** désigne alors le produit LFe-octyl issu des réactions d'insertion successives (1,2) puis (2,1), et **AB** fait référence au produit dimère généré après une réaction de terminaison effective sur ce produit. Noter que **AB** désigne un octène linéaire. La lettre majuscule **L** désigne dans tous les cas le ligand bis(arylimino)pyridine.

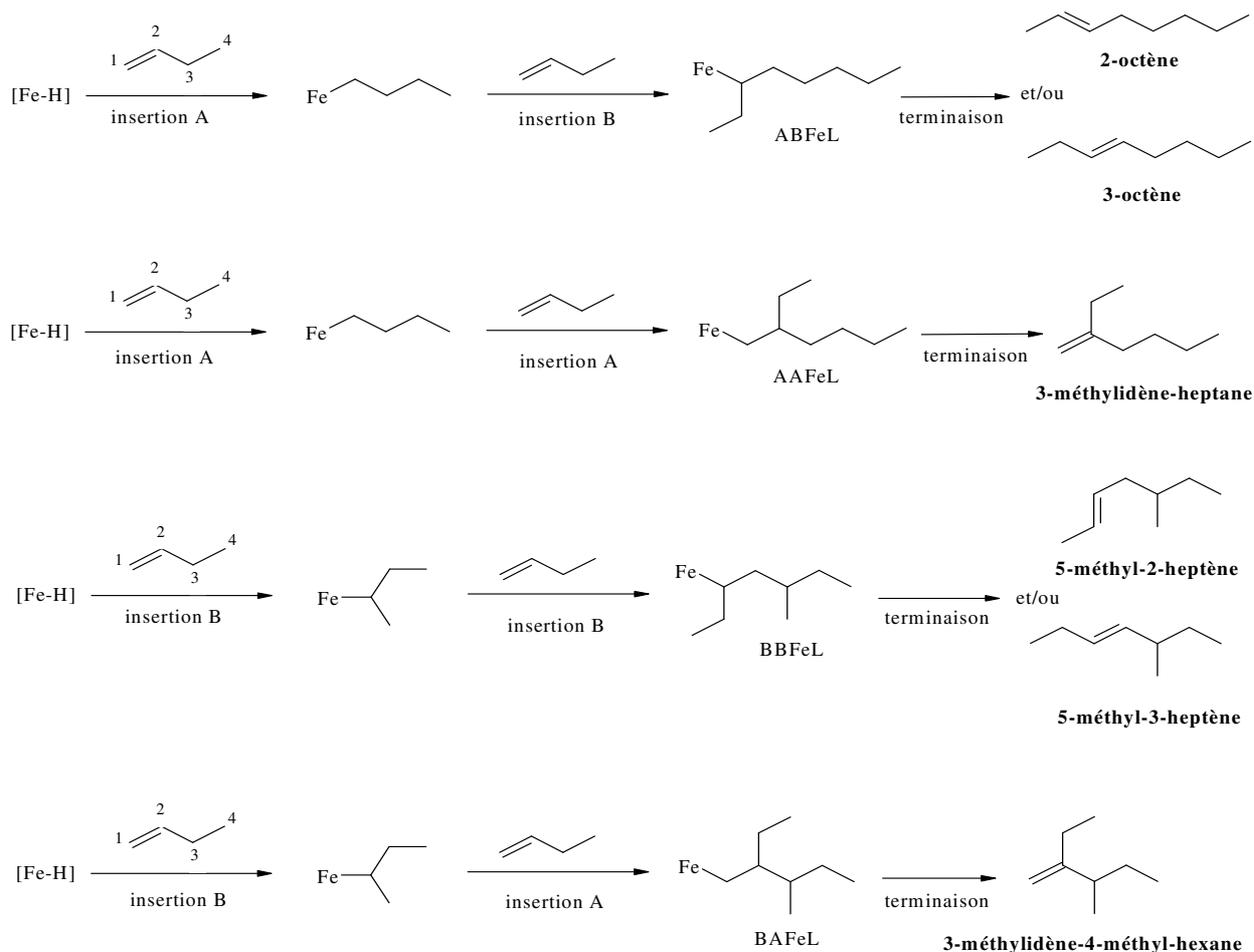
### V.4. Résultats et discussion

Comme il est mentionné en introduction, les résultats expérimentaux obtenus par Small et Schmidt montrent que les produits majoritaires sont à 70 % des octènes linéaires, rigoureusement de l'octène-2 (**AB<sup>2=</sup>**) et l'octène-3 (**AB<sup>3=</sup>**).<sup>2</sup> Selon le mécanisme des réactions d'insertion possibles, ces octènes sont issus des insertions successives **A** et **B** (Figure 3).\*

---

\* Note : pour la suite, seuls les isomères (E) des oléfines sont considérés, les quelques calculs faits sur les isomères (Z) ayant donné des valeurs d'énergie proches.

## Chapitre V : L'oligomérisation du butène-1



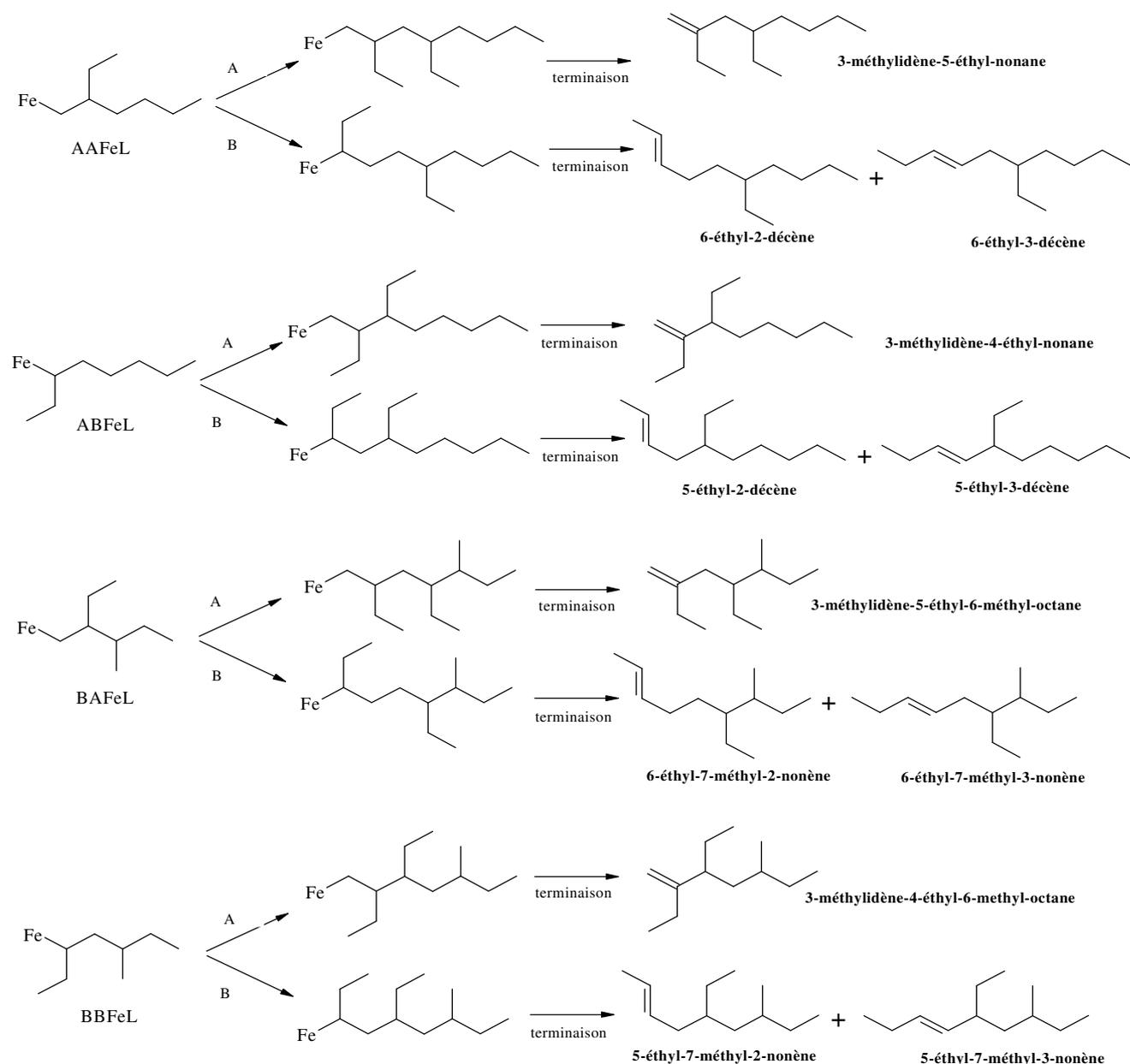
**Figure 3 :** Réactions d'insertions successives du butène-1 générant les dimères linéaires et branchés après une étape de terminaison.

Tous les autres types de réactions d'insertion successives produisent des dimères branchés (Figure 3). On distingue alors deux natures différentes pour ces dimères : les dimères avec 7 atomes de carbone alignés (les "méthyl-C7" ou **MC7**) et les dimères avec 6 atomes de carbone alignés (les "diméthyl-C6" ou **DMC6**). Les résultats expérimentaux montrent que 30 % de **MC7** sont obtenus et uniquement des traces de **DMC6**.<sup>2</sup> En Figure 3, il est possible de vérifier que les deux chemins de réaction d'insertion successives **A + A** et/ou **B + B** génèrent les **MC7** (3-méthylidène-heptane, 5-méthyl-2-heptène, 5-méthyl-3-heptène) et que seules les réactions d'insertion successives **B + A** aboutissent à un produit **DMC6** unique (3-méthylidène-4-méthyl-hexane).

L'espèce activée retenue au chapitre IV présente un centre actif ferrique (Fe(III)) portant un ligand Me.<sup>4</sup> Cependant, une telle espèce méthyliée ne peut pas être active tout au long de la réaction d'oligomérisation du butène-1, puisque des dimères avec un nombre impair d'atomes de carbone (C5, C9, C13) seraient dans ce cas générés. Or, des oligomères à nombre pair

d'atomes de carbone sont obtenus expérimentalement. Néanmoins, l'hypothèse peut être faite que cette espèce active subisse une (ou plusieurs) réaction(s) d'insertion de butène-1 puis une réaction de terminaison par BHT ou BHE, formant respectivement l'espèce **LFe-butyl** ou **LFe-H**. De telles espèces actives peuvent alors générer des produits C8 ou C12.

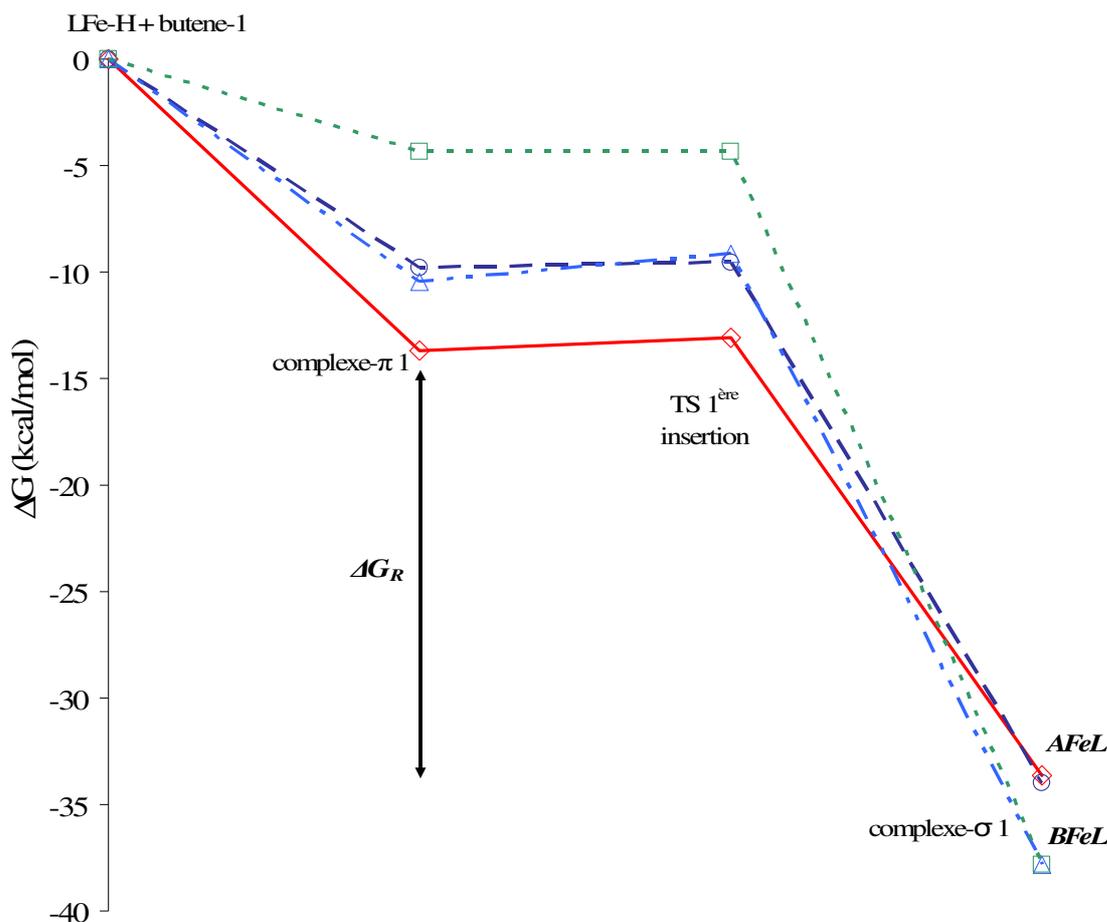
Partant d'une espèce hydruure **LFeH**, les trois réactions d'insertion successives ont donc été calculées. La Figure 4 montre tous les trimères qui peuvent *en théorie* être formés après trois réactions d'insertion successives. Ces réactions peuvent être en compétition à chaque étape avec des réactions de terminaison BHT et/ou BHE.



**Figure 4** : Description, à partir des produits issus de deux réactions d'insertion successives de butène-1, de tous les trimères qui peuvent être générés après une troisième réaction d'insertion (**A** ou **B**) successive.

V.4.1. Dimérisation : les réactions de 1<sup>e</sup> insertion

La coordination d'une première molécule de butène-1 sur l'espèce hydrure **LFeH** est une réaction exergonique favorable qui aboutit à la formation de **complexes- $\pi$  1** (Figure 5). Des différences significatives sont observées selon le type d'approche du butène-1 vers la liaison Fe-H, *anti* ou *syn* et **A** ou **B** (c'est-à-dire **Aa**, **Ba**, **As** ou **Bs**). Le **complexe- $\pi$  1** le plus stable est celui issu d'une approche **Aa**.



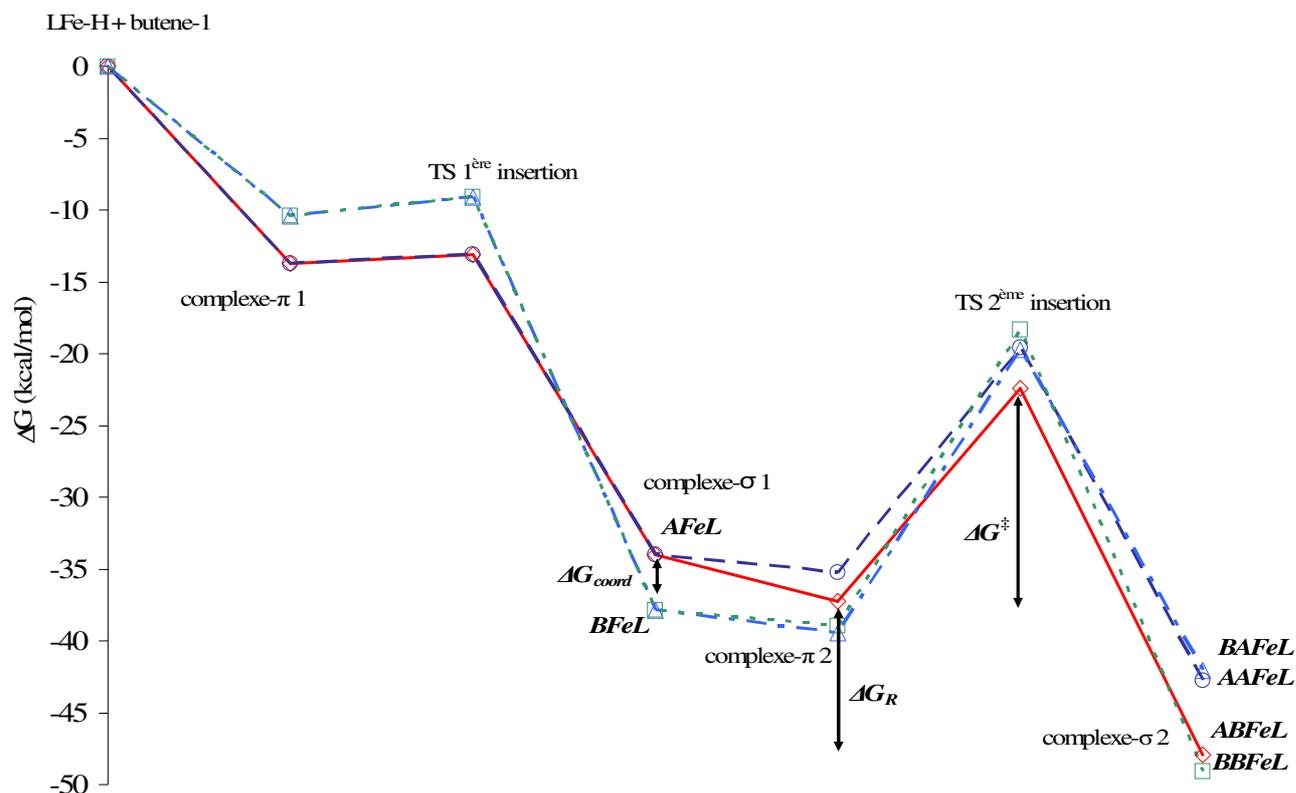
**Figure 5** : Variation de l'enthalpie libre pour une première coordination puis insertion de butène-1 dans la liaison Fe-H selon les quatre chemins de réaction possibles : **Aa** en rouge ( $\diamond$ ), **As** en bleu foncé ( $\circ$ ), **Ba** en bleu clair ( $\Delta$ ) et **Bs** en vert ( $\square$ ).

Pour chaque cas, il est intéressant de remarquer que cette première réaction d'insertion a une barrière d'activation négligeable, l'enthalpie libre de réaction étant quant à elle fortement exergonique ( $\Delta G_R = -20$  à  $-30$  kcal/mol). Donc, la sélectivité de cette première étape est principalement dirigée par la thermodynamique. Enfin, le produit ou **complexe- $\sigma$  1** le plus stable est **BFeL** issu des réactions d'insertion **Ba** ou **Bs**. On précise encore que plusieurs

conformères de **BFeL** et **AFeL** ont été obtenus, mais que seul le plus stable pour chaque produit est conservé par la suite.

#### V.4.2. Dimérisation : les réactions de 2<sup>e</sup> insertion et les réactions de terminaison

Bien que les deux modes *anti* et *syn* aient été calculés pour chaque deuxième coordination puis insertion de butène-1 dans les espèces **AFeL** et **BFeL** les plus stables, seuls les conformères les plus stables pour les **complexes- $\pi$  2** sont représentés en Figure 6 pour des questions de lisibilité. L'ensemble des variations d'enthalpie libre pour chaque chemin de réaction de deuxième insertion (*versus* BHT et BHE) est rapporté en Tableau 1.



**Figure 6** : Variation de l'enthalpie libre pour les premières et deuxièmes réactions de coordination puis insertion successives de butène-1 le long des chemins de réactions **Aa + Ba** en rouge ( $\diamond$ ), **Aa + Aa** en bleu foncé ( $\circ$ ), **Ba + As** en bleu clair ( $\Delta$ ) et **Ba + Ba** en vert ( $\square$ ).

2 <sup>es</sup> insertions / terminaisons BHT								
	AFeL + <b>Aa</b> /BHT	AFeL + <b>As</b> /BHT	AFeL+ <b>Ba</b> /BHT	AFeL + <b>Bs</b> /BHT	BFeL + <b>Aa</b> /BHT	BFeL + <b>As</b> /BHT	BFeL + <b>Ba</b> /BHT	BFeL + <b>Bs</b> /BHT
$\Delta G_{\text{coord}}$	<b>-1,2</b>	1,8	<b>-3,2</b>	0,2	0,8	<b>-1,6</b>	<b>-1,1</b>	1,4
$\Delta G^{\ddagger}$	<b>23,7 / 20,8</b>	12,6 / 16,4	<b>14,8 / 19,5</b>	13,2 / 19,5	18,0 / 24,0	<b>19,8 / 24,5</b>	<b>20,6 / 22,4</b>	21,3 / 22,5
$\Delta G_{\text{R}}$	<b>-7,4</b>	-10,6	<b>-10,3</b>	-14,1	-5,0	<b>-2,1</b>	<b>-10,1</b>	-12,3
Produit	AAFeL	AAFeL	ABFeL	ABFeL	BAFeL	BAFeL	BBFeL	BBFeL
terminaisons BHE								
	AFeL + BHE	BFeL + BHE	BFeL + BHE					
$\Delta G_{\text{coord}}$	/	/	/					
$\Delta G^{\ddagger}$	20,6	27,4	26,2					
$\Delta G_{\text{R}}$	/	/	/					
Produit	butène-1 (C4 <sup>1=</sup> )	butène-1 (C4 <sup>1=</sup> )	butène-2 (C4 <sup>2=</sup> )					

**Tableau 1** : Variations de l'enthalpie libre pour les réactions de deuxième coordination du butène-1 ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), de deuxième insertion, de BHT et de BHE possibles ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) et variations de l'enthalpie libre pour la formation des produits d'insertions ( $\Delta G_{\text{R}}$ ) ; les valeurs en gras sont celles rapportées en Figure 6.

En Tableau 1, les informations fournies par les enthalpies libres de réaction ( $\Delta G_{\text{R}}$ ) indiquent que la thermodynamique privilégie la formation des produits **ABFeL** et **BBFeL** (respectivement -14,1 et -12,3 kcal/mol). Les informations fournies par les enthalpies libres d'activation ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) indiquent que la cinétique privilégie les réactions d'insertion successives **A + As** ( $\Delta G^{\ddagger} = +12,6$  kcal/mol) et **A + Bs** ( $\Delta G^{\ddagger} = +13,2$  kcal/mol). Mais le chemin de réaction qui aboutit à la formation du produit **ABFeL** est celui qui a la plus forte enthalpie libre de coordination ( $\Delta G_{\text{coord}} = -3,2$  kcal/mol) et une enthalpie libre d'activation subséquente relativement faible ( $\Delta G^{\ddagger} = +14,8$  kcal/mol).

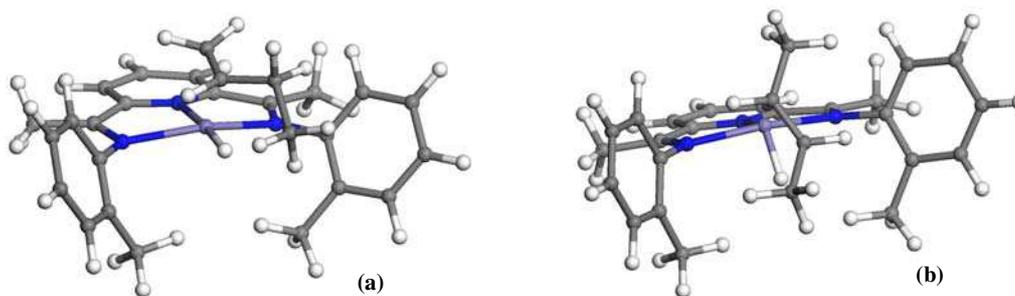
Pour certains **complexes- $\pi$  2**, des valeurs d'enthalpie libre de coordination endergoniques ( $\Delta G_{\text{coord}} > 0$ ) ont été calculées, qui suggèrent alors des coordinations thermodynamiquement défavorables (**AFeL + As**, **AFeL + Bs**, **BFeL + Aa**, **BFeL + Bs**). Cependant, une réaction de deuxième insertion ne peut pas être exclue pour certains de ces adduits car la barrière d'activation est relativement faible : **AFeL + As** :  $\Delta G^{\ddagger} = +12,6$  kcal/mol, **AFeL + Bs** :  $\Delta G^{\ddagger} =$

+13,2 kcal/mol. Il est donc difficile de trancher qualitativement sur tel ou tel chemin de réaction qui serait privilégié. Ainsi, un modèle cinétique a été établi (V.4.4) pour prendre en compte les influences thermodynamiques et cinétiques ténues pour chaque chemin de réaction et mettre le doigt de manière quantitative sur un éventuel produit majoritaire issu des calculs DFT.

Quoi qu'il en soit, à ce stade du cycle catalytique, les réactions de terminaison par BHT ou BHE apparaissent défavorables par rapport aux réactions de deuxième insertion du monomère. En effet, les barrières d'activation des réactions de terminaison sont significativement plus hautes que les barrières d'activation des réactions d'insertion. Toutefois, une exception peut être notée : la réaction de terminaison par BHT à partir du complexe- $\pi$  **AFeL** + **Aa** possède une enthalpie libre d'activation de +20,8 kcal/mol, alors que la réaction d'insertion correspondante a une enthalpie libre d'activation de +23,7 kcal/mol. Mais cette réaction de terminaison favorable n'a pas de conséquence qualitative ou quantitative sur le cycle catalytique global puisqu'elle engendre la formation du produit **AFeL** (LFe-*n*-butyl) qui est aussi le réactif.

Par ailleurs, deux réactions de terminaison par BHE sont les réactions inverses des premières réactions d'insertion sur la même PES : **AFeL**  $\rightarrow$  LFeH + butène-1 (**C4<sup>1=</sup>**) et **BFeL**  $\rightarrow$  LFeH + **C4<sup>2=</sup>**.

Comme il est possible de le vérifier en Figure 5, la plus faible enthalpie libre d'activation BHE ( $\Delta G^\ddagger = +20,6$  kcal/mol) correspond à la réaction du produit **AFeL** vers l'état de transition le plus stable (chemin de réaction en rouge). Cet état de transition présente alors la structure la moins répulsive (Figure 7a) : la décoordination se fait en mode *anti* et la chaîne alkyle est orientée vers l'extérieur du ligand bis(arylimino)pyridine. La Figure 7b représente l'état de transition BHE issu du produit **BFeL** qui aboutirait à la formation du butène-2 (**C4<sup>2=</sup>**). Cependant, l'enthalpie libre d'activation pour former le butène-2 ( $\Delta G^\ddagger = +26,2$  kcal/mol) est significativement plus importante que celle du butène-1. Cela peut expliquer pourquoi le butène-2 n'est pas expérimentalement obtenu,<sup>2</sup> c'est-à-dire que l'isomérisation du butène-1 en butène-2 ne se fait pas.



**Figure 7** : Structures optimisées des états de transition des réactions de terminaison par BHE :  $\text{AFeL} \rightarrow \text{LFeH} + \text{C4}^{1=}$  (a) et  $\text{BFeL} \rightarrow \text{LFeH} + \text{C4}^{2=}$  (b) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

#### V.4.3. Trimérisation : les réactions d'insertion successives et les réactions de terminaison

En Tableau 2 sont reportées les variations d'enthalpie libre des réactions de troisième coordination ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), de troisième insertion, de terminaison ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) et de formation de produits d'insertion ( $\Delta G_{\text{R}}$ ).

3 <sup>es</sup> insertions / terminaisons BHT								
	AAFeL + <b>Aa/BHT</b>	AAFeL + <b>As/BHT</b>	AAFeL + <b>Ba/BHT</b>	AAFeL + <b>Bs/BHT</b>	ABFeL + <b>Aa/BHT</b>	ABFeL + <b>As/BHT</b>	ABFeL + <b>Ba/BHT</b>	ABFeL + <b>Bs/BHT</b>
$\Delta G_{\text{coord}}$	-0,6	1,7	-0,7	1,1	-0,2	-2,1	-1,2	0,6
$\Delta G^{\ddagger}$	25,1 / 15,5	28,4 / 18,6	30,9 / 16,1	28,2 / 19,1	22,8 / 16,4	21,5 / 20,0	23,4 / 20,5	17,8 / 14,0
$\Delta G_{\text{R}}$	-2,6	-4,8	-6,4	-8,2	-1,6	0,3	-4,8	-6,7
Produit	AAAFeL	AAAFeL	AABFeL	AABFeL	ABAFeL	ABAFeL	ABBFeL	ABBFeL
3 <sup>es</sup> insertions / terminaisons BHT								
	BBFeL + <b>Aa/BHT</b>	BBFeL + <b>As/BHT</b>	BBFeL + <b>Ba/BHT</b>	BBFeL + <b>Bs/BHT</b>	BAFeL + <b>Aa/BHT</b>	BAFeL + <b>As/BHT</b>	BAFeL + <b>Ba/BHT</b>	BAFeL + <b>Bs/BHT</b>
$\Delta G_{\text{coord}}$	6,3	7,2	5,1	7,4	7,0	3,6	6,3	3,5
$\Delta G^{\ddagger}$	15,2 / 23,6	16,0 / 14,3	23,5 / 18,1	22,4 / 15,9	19,1 / 17,1	20,5 / 17,3	20,8 / 17,3	20,9 / 21,5
$\Delta G_{\text{R}}$	-2,6	-3,5	-10,7	-13,0	-6,6	-3,2	-13,7	-10,9
Produit	BBAFeL	BBAFeL	BBBFeL	BBBFeL	BAAFeL	BAAFeL	BABFeL	BABFeL
terminaisons BHE								
	AAFeL + <b>BHE</b>	ABFeL + <b>BHE</b>	ABFeL + <b>BHE</b>	BBFeL + <b>BHE</b>	BBFeL + <b>BHE</b>	BAFeL + <b>BHE</b>		
$\Delta G_{\text{coord}}$	/	/	/	/	/	/		
$\Delta G^{\ddagger}$	19,9	20,9	22,9	26,9	23,6	23,9		
$\Delta G_{\text{R}}$	/	/	/	/	/	/		
Produit	MC7	C8 <sup>=2</sup>	C8 <sup>=3</sup>	MC7 <sup>=2</sup>	MC7 <sup>=3</sup>	DMC6		

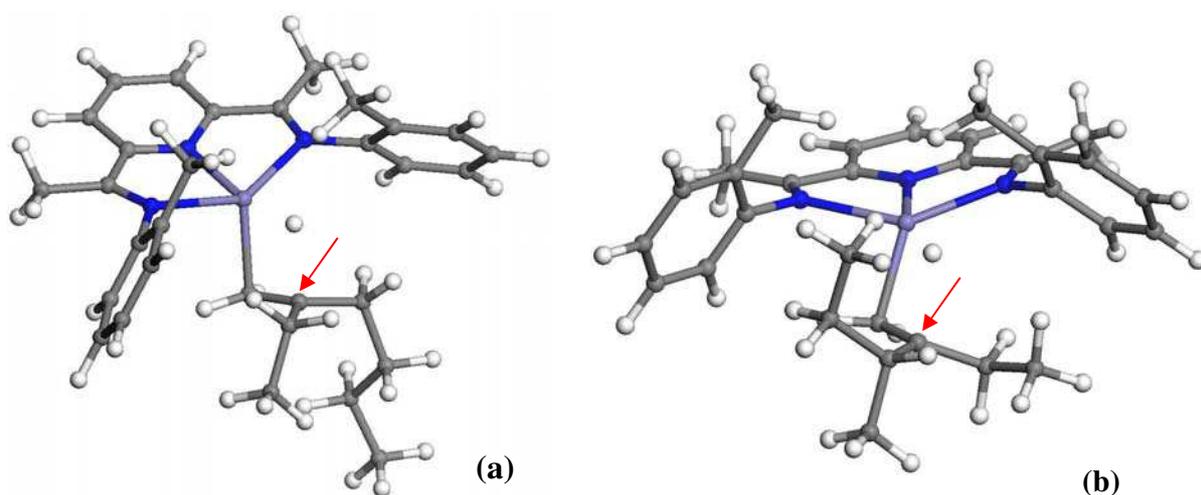
**Tableau 2** : Variations de l'enthalpie libre pour les réactions de troisième coordination du butène-1 ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), d'insertion, de BHT et de BHE ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) et enthalpies libres de réaction pour la formation des produits d'insertion ( $\Delta G_{\text{R}}$ ).

Les enthalpies libres de coordination varient de -2,1 à +7,4 kcal/mol selon le mode d'approche du butène-1 et le type de **complexe- $\sigma$  2** issu des deux réactions d'insertion successives précédentes. Une troisième réaction de coordination est favorable (c'est-à-dire exergonique avec  $\Delta G_{\text{coord}} < 0$ ) dans 5 cas : **AAFeL + Aa**, **AAFeL + Ba**, **ABFeL + Aa**, **ABFeL + As**, **ABFeL + Ba**.

Les enthalpies libres d'activation varient de +15,2 à +30,9 kcal/mol. La plus faible barrière d'activation (+15,2 kcal/mol) appartient au chemin de réaction **BBFeL + Aa** qui cependant possède une enthalpie libre de coordination fortement défavorable ( $\Delta G_{\text{coord}} = +6,3$  kcal/mol). En toute rigueur, cette réaction possède une "barrière" d'énergie à franchir de +21,5 kcal/mol (15,2 + 6,3) pour aboutir à la formation de l'espèce **BBAFeL**.

À ce stade du cycle catalytique, les résultats montrent que les réactions de terminaison par BHT et BHE deviennent effectives. En particulier, la quasi totalité des barrières d'activation BHT sont inférieures aux barrières d'activation des réactions d'insertion correspondantes,

excepté pour les espèces **BBFeL + Aa** et **BAFeL + Bs** pour lesquelles les enthalpies libres d'activation pour l'insertion (respectivement +15,2 et +20,9 kcal/mol) restent favorables par rapport aux enthalpies libres d'activation BHT (respectivement +23,6 et +21,5 kcal/mol). Concernant les barrières d'activation BHE, on peut relever que la plus faible (+19,9 kcal/mol) est associée au réactif **AAFeL** et aboutit à la formation du 3-méthylidène-heptane (**MC7**). Cette enthalpie libre d'activation BHE particulièrement faible peut être comprise par l'analyse de la structure de l'état de transition (Figure 8a) qui montre la présence d'un radical<sup>†</sup> tertiaire donc relativement stable. Un autre radical tertiaire a été calculé, générant le produit 3-méthylidène-4-hexane (**DMC6**), mais celui-ci présente un niveau d'énergie relativement haut (+23,9 kcal/mol) lié en partie aux fortes interactions répulsives H-H intramoléculaires de cette structure qui est la plus ramifiée des états de transition BHE (Figure 8b). Tous les autres TS pour une BHE sont des radicaux secondaires qui apparaissent moins stables que le TS radical tertiaire le plus stable.

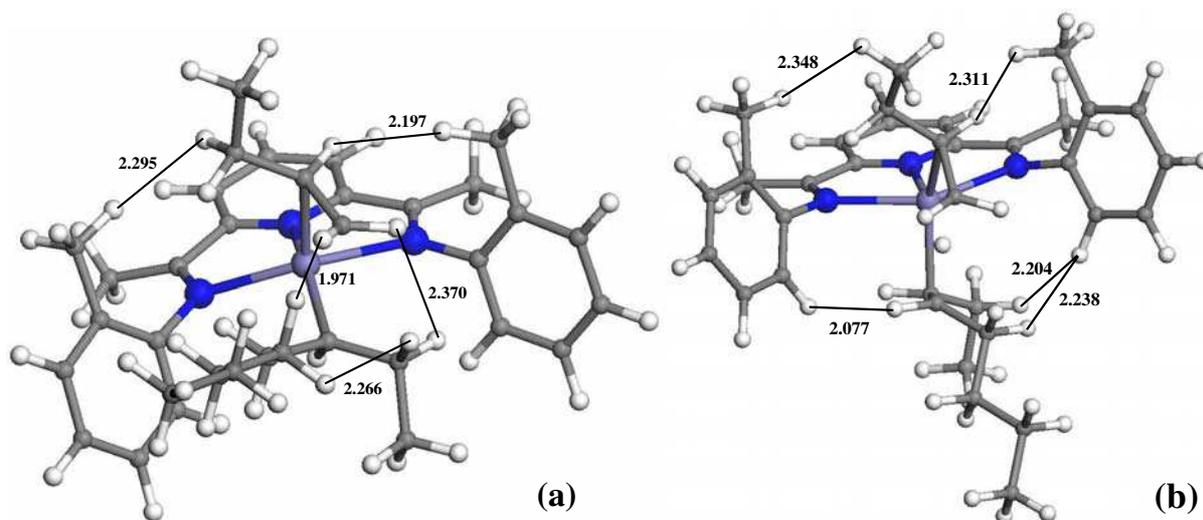


**Figure 8** : Structures optimisées de l'état de transition le plus stable pour une réaction de BHE (a) et d'un autre état de transition pour une réaction de BHE qui présente la structure la plus ramifiée (b) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer). La flèche rouge indique le radical de carbone tertiaire.

L'analyse des structures optimisées des TS pour les réactions de troisième insertion permet aussi la rationalisation des barrières d'activation calculées qui montrent, à ce stade, des réactions de BHT favorables par rapport à ces réactions d'insertion. La Figure 9 montre les structures optimisées du plus stable des états de transition pour une réaction de troisième

<sup>†</sup> Sur la base de la charge nette NBO de l'atome d'hydrogène transféré (-0,0081  $e$ ), nous en avons déduit qu'il possède un caractère radicalaire et non anionique.

insertion (**ABFeL + Bs**) et l'état de transition BHT correspondant (généralisant le produit octène-3).



**Figure 9** : Structures optimisées de l'état de transition le plus stable (**ABFeL + Bs**) pour une réaction de troisième insertion (a) et de l'état de transition pour le BHT correspondant (b) (les distances interatomiques sont données en angströms ; en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

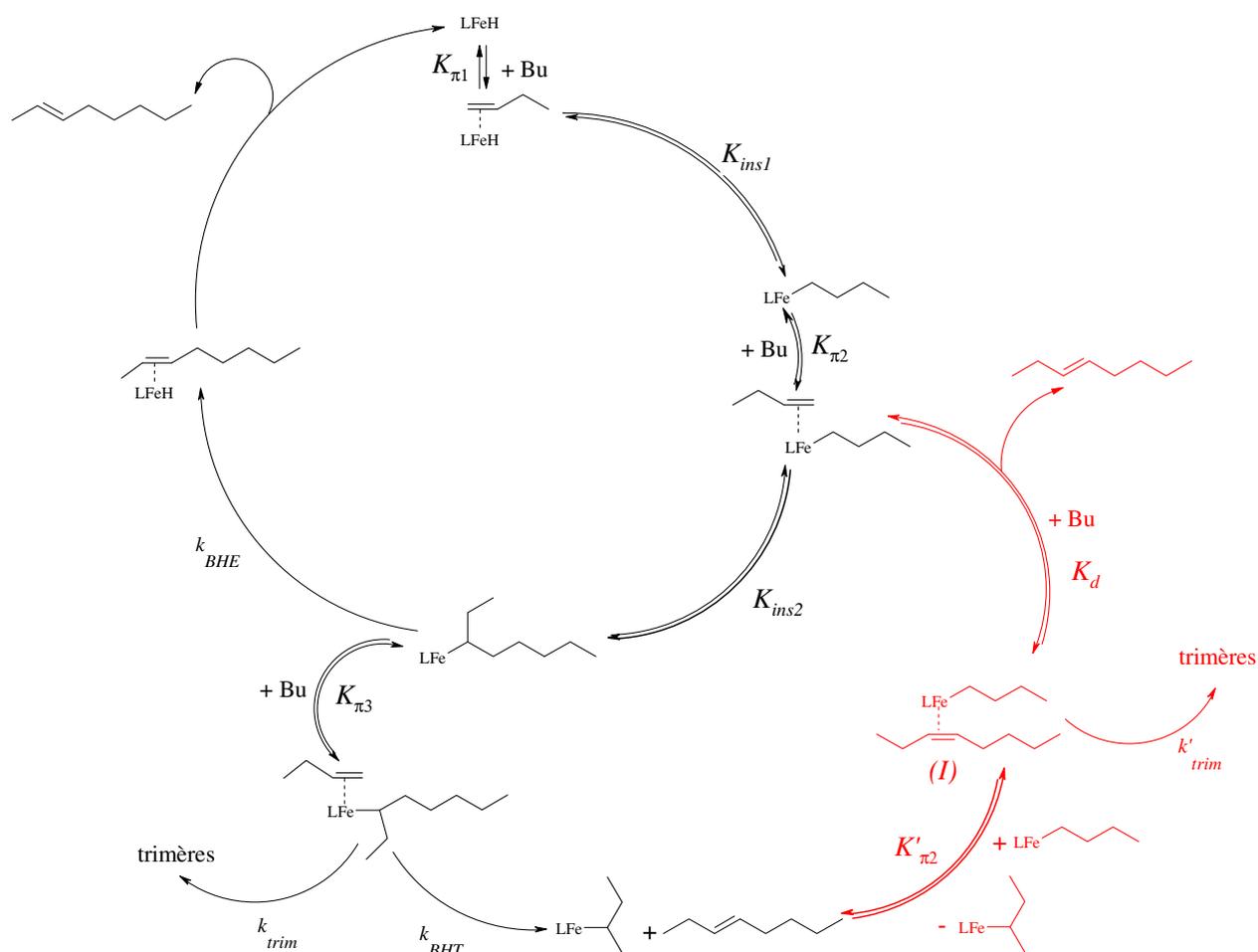
On peut alors constater que la structure relative à la réaction d'insertion (Figure 9a) possède une interaction H-H particulièrement répulsive (1,97 Å) et une chaîne alkyle dirigée vers les deux cycles aryles qui sont gênés dans leur libre rotation. La structure pour le BHT (Figure 9b) présente quant à elle des interactions H-H moins répulsives et une chaîne alkyle orientée de manière linéaire, dans une position qui minimise les interactions avec les cycles aryles. À ce stade du cycle catalytique, les réactions de terminaison par BHT sont donc favorables par rapport aux réactions de troisième insertion successives de butène-1. Cela signifie que les calculs théoriques réalisés avec l'espèce active Fe(III) permettent jusqu'ici de reproduire qualitativement la donnée expérimentale relative à la quantité observée de dimères supérieure à la quantité de trimères.

Ce résultat est pour le moment qualitatif (ou semi-quantitatif) mais il suit la tendance expérimentale. Ainsi, le comportement sélectif du catalyseur apparaît d'une manière générale bien reproduit : (a) le chemin de réaction des insertions successives **A + B**, qui génère les dimères linéaires semble cinétiquement le plus favorable, (b) les réactions de terminaison deviennent compétitives seulement au niveau des réactions de troisième insertion successives de butène-1, (c) les réactions de terminaison par BHT effectives sur les **complexes- $\pi$  3** sont

cinétiquement les plus favorables. Ce dernier point semble invalider *a priori* l'hypothèse initiale de l'hydrure **LF<sub>2</sub>H** comme point de départ du cycle catalytique. Toutefois, cela n'est pas préjudiciable car, en réduisant l'importance d'une première insertion de butène-1 dans la liaison Fe-H (qui privilégie la formation de l'espèce **BFeL**), la sélectivité en espèces **AB** est accrue. Par ailleurs, nous verrons plus loin que les réactions de terminaison par **BHE** sont celles qui permettent la production (l'élimination) des trimères et que cette quantité de trimères produite n'est pas négligeable. En définitive, l'hypothèse initiale ne peut pas être, à ce stade, remise en question. Le modèle cinétique, que nous présentons maintenant, doit nous permettre d'acquérir des données quantitatives, quant à elles directement opposables à l'expérience.

### V.4.4. Modèle micro-cinétique

À partir des résultats DFT précédents, un modèle micro-cinétique est établi pour quantifier les distributions relatives des différents types de dimères et trimères calculés. Ce modèle est construit sur le même principe que celui décrit par Murdoch.<sup>9</sup> Les différentes concentrations de réactifs sont évaluées en assumant l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique de toutes les espèces, excepté celles qui sont impliquées dans une étape cinétiquement déterminante (caractérisée par une constante de vitesse  $k$ ) d'un chemin de réaction du cycle catalytique global (Figure 10).



**Figure 10** : Schéma détaillé, à partir de l'espèce activée LFe-H, du cycle catalytique avec les constantes d'équilibre ( $K_{\pi 1}$ ,  $K_{ins1}$ ,  $K_{\pi 2}$ ,  $K_{ins2}$ ,  $K_{\pi 3}$ ,  $K'_{\pi 2}$ ,  $K_d$ ), les constantes de vitesse des réactions de terminaison par BHE ( $k_{BHE}$ ) et BHT ( $k_{BHT}$ ), et les constantes de vitesse des réactions de troisième insertion successives ( $k_{trim}$ ) et d'insertion consécutives d'octènes ( $k'_{trim}$ ). En noir est représentée la partie du cycle catalytique relative aux insertions successives, en rouge la partie relative aux insertions consécutives.

Les constantes d'équilibre  $K_n$  sont calculées à partir de la relation classique :

$$K_n = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right), \quad (5.1)$$

avec  $n$  les différents niveaux du cycle catalytique ( $n = \pi 1$ ,  $ins1$ ,  $\pi 2$ , etc) et  $\Delta G_R$  l'enthalpie libre de réaction relative au niveau  $n$ .

Les constantes de vitesse  $k_m$  sont calculées à partir de la relation d'Eyring<sup>10</sup> :

$$k_m = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (5.2)$$

avec,  $m$  le type de la réaction cinétiquement déterminante ( $m = BHE, BHT, trim$ ) et  $\Delta G^\ddagger$  l'enthalpie libre d'activation de cette réaction.

Un dimère formé au cours du cycle est obtenu après deux réactions d'insertion successives de butène-1 suivies d'une réaction de terminaison par BHT (ou BHE) qui devient favorable. Cette réaction de terminaison correspond à l'étape cinétiquement déterminante (voir Tableau 1 et Tableau 2). Donc, la vitesse de formation d'un dimère après une réaction par BHE peut s'écrire :

$$v_{\text{dimer}}^{\text{BHE}} = k_{\text{BHE}} K_{\text{ins}2} [\text{HFeL}] [\text{Bu}]^2, \quad (5.3)$$

c'est-à-dire

$$v_{\text{dimer}}^{\text{BHE}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{BHE}}^\ddagger + \Delta G_{\text{ins}2}}{RT}\right) [\text{HFeL}] [\text{Bu}]^2, \quad (5.4)$$

avec  $[\text{HFeL}]$  la concentration initiale en espèce activée hydrure et  $[\text{Bu}]$  la concentration initiale en butène-1.

De la même manière, on peut écrire la vitesse de formation d'un dimère après une réaction par BHT :

$$v_{\text{dimer}}^{\text{BHT}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger + \Delta G_{\pi 3}}{RT}\right) [\text{HFeL}] [\text{Bu}]^3. \quad (5.5)$$

Les équations (5.4) et (5.5) sont valables pour tous les chemins de réaction qui aboutissent à la formation de dimères. On observe que la quasi-totalité des dimères sont formés après des réactions BHT. Le Tableau 3 rapporte la vitesse totale de formation de chaque dimère et les distributions obtenues pour l'ensemble des dimères.

Dimères	$K*k_{rds}$	Distribution (%)
3-méthylidène-heptane (AA)	2,43E+33	0,0
octène-2 ( $AB^{2=}$ )	1,10E+36	7,3
octène-3 ( $AB^{3=}$ )	1,41E+37	92,7
3-méthylidène-4-méthyl-hexane (BA)	2,11E+28	0,0
5-méthyl-heptène (BB)	1,19E+33	0,0

**Tableau 3** : Comparaison des vitesses de formation des différents dimères et des distributions résultantes (en %) pour chaque type de dimères.

D'après les calculs, des octènes linéaires sont majoritairement formés, ce qui est en ligne avec les données expérimentales de Small et Schmidt qui trouvent 70 % de dimères linéaires.

Deux principaux chemins de réaction peuvent être distingués dans la production des trimères.

Le premier suit trois réactions d'insertion successives de butène-1. Pour la quasi totalité des trimères issus de ce chemin de réaction, la réaction de troisième insertion est l'étape cinétiquement déterminante ( $k_{trim}$ ) et la vitesse de formation d'un trimère s'écrit alors :

$$v_{trim} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ins3}^\ddagger + \Delta G_{\pi3}}{RT}\right) [HFeL][Bu]^3. \quad (5.6)$$

On assume ici l'hypothèse (vérifiée ensuite par le calcul) que les barrières d'activation de BHE n'augmentent plus avec la croissance de chaîne et deviennent, après trois réactions d'insertion, inférieures aux barrières d'activation des quatrièmes réactions d'insertion ou de BHT correspondantes. Cette hypothèse repose sur le constat que les barrières d'activation de BHE semblent relativement constantes tandis que les barrières d'activation d'insertion augmentent avec le nombre des insertions (voir Tableau 1 et Tableau 2). De plus, le fort encombrement stérique, après trois réactions d'insertion effectives, doit défavoriser toute réaction bimoléculaire (BHT, 4<sup>e</sup> insertions) au profit de réactions unimoléculaires (BHE). Néanmoins, nous avons souhaité vérifier la validité de cette hypothèse par un calcul d'enthalpie libre d'activation pour une réaction de BHE, en l'occurrence celle qui aboutit à l'élimination du 5-

méthyl-5-undécène (**MeC11**). L'enthalpie libre d'activation calculée est +13,1 kcal/mol. L'hypothèse a donc été validée.

Le Tableau 4 rapporte les vitesses de formation des trimères issus des réactions d'insertion successives de butène-1 comparées aux vitesses de formation des dimères. Il apparaît clairement que le ratio dimères/trimères (99,8/0,2) est surestimé par rapport au ratio expérimental (80/20).

<b>Produits</b>	<b><math>K^*k_{rds}</math></b>	<b>Distribution (%)</b>
<b>Trimères</b>	<b>2,75E+34</b>	<b>0,2</b>
AAA	1,58E+26	0,0
AAB	5,74E+22	0,0
ABA	4,92E+33	0,0
5-éthyl-décène (ABB)	2,25E+34	0,2
BBB	9,62E+25	0,0
BBA	5,90E+25	0,0
BAB	5,23E+31	0,0
BAA	7,33E+27	0,0
<b>Dimères</b>	<b>1,52E+37</b>	<b>99,8</b>
3-méthylidène-heptane (AA)	2,43E+33	0,0
octène-3 ( $AB^{2=}$ )	1,10E+36	7,3
octène-3 ( $AB^{3=}$ )	1,41E+37	92,5
3-méthylidène-4-méthyl-hexane (BA)	2,11E+28	0,0
5-méthyl-heptène (BB)	1,19E+33	0,0

**Tableau 4** : Comparaison des vitesses de formation des différents dimères et trimères et des distributions résultantes (en %) pour chaque espèce, après trois réactions d'insertion successives de butène-1

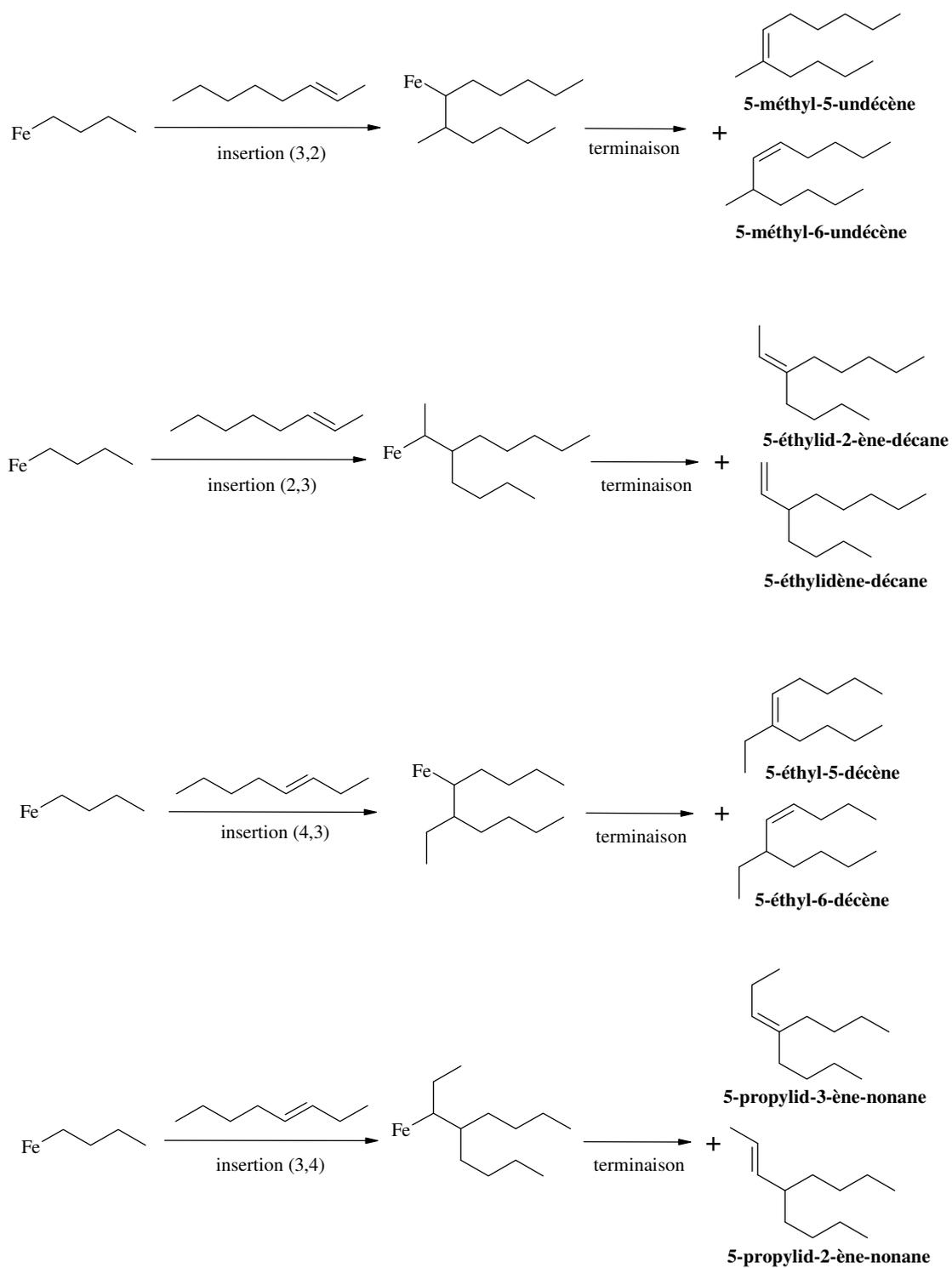
Cependant, un second type de chemin de réaction pour la formation des trimères doit être considéré. En effet, une part des octènes générés peut subir des réactions consécutives en s'insérant dans une liaison Fe-butyl. En Tableau 1 et Tableau 2, les résultats ont montré que le

produit **LFeB** se trouve dans un puits de potentiel puisqu'une réaction de deuxième insertion de butène-1 est nettement défavorisée dans cette espèce par rapport à une réaction de deuxième insertion dans l'espèce **LFeA**. En définitive, le complexe- $\sigma$  **LFeA** (c'est-à-dire LFe-*n*-butyl) pris comme réactif dans l'étude des réactions d'insertion consécutives des octènes, est suffisant (Figure 11).

On peut alors remarquer qu'un adduit du type **LFeA + octene** (noté **(I)** en Figure 10) est à la fois le réactif d'une réaction de trimérisation consécutive ( $k'_{trim}$ ) et le réactif d'une réaction d'échange entre une molécule d'octène et une molécule de butène-1 ( $K_d$ ).

Comme nous n'avons pas été en mesure de localiser un état de transition pour une réaction d'échange, nous avons fait l'hypothèse raisonnable que son niveau d'énergie est proche du niveau d'énergie du réactif et du produit. Notons que le niveau d'énergie du produit d'échange est connu puisqu'il est égal à la somme du niveau d'énergie du complexe- $\pi$  **LFeA + butène-1** le plus stable (**LFeA + Ba**) avec le niveau d'énergie de l'octène-2 ou -3 considéré à l'infini du complexe. En définitive, et selon l'hypothèse faite, une réaction d'échange n'est pas une étape cinétiquement déterminante et doit être considérée, dans le cadre de notre modèle, à l'équilibre thermodynamique ( $K_d$ ).

## Chapitre V : L'oligomérisation du butène-1



**Figure 11** : Réactions d'insertion consécutives de l'octène-2 et de l'octène-3 dans l'espèce LFeA.

Les enthalpies libres d'activation pour les réactions d'insertion consécutives des octènes et les enthalpies libres des réactions d'échange sont reportées en Tableau 5.

Réactions consécutives LFe- <i>n</i> -butyl + octène-2				
<i>type d'approche</i>	(2,3) a	(2,3) s	(3,2) a	(3,2) s
$\Delta G^\ddagger$ insertion	16,4	18,6	18,4	17,1
$\Delta G_R$ échange	-0,70	1,1	0,5	-0,2
Réactions consécutives LFe- <i>n</i> -butyl + octène-3				
<i>type d'approche</i>	(3,4) a	(3,4) s	(4,3) a	(4,3) s
$\Delta G^\ddagger$ insertion	16,9	18,5	16,6	16,9
$\Delta G_R$ échange	-1,8	0,1	-1,2	-1,8

**Tableau 5** : Valeurs des enthalpies libres d'activation pour les réactions d'insertion consécutives des octènes ( $\Delta G^\ddagger$ ) et valeurs des enthalpies libres de réaction pour les échanges entre une molécule d'octène et de butène-1 ( $\Delta G_R$ ).

Une des réactions d'insertion consécutives de l'octène-2 a une enthalpie libre d'activation (+16,4 kcal/mol) en compétition avec l'enthalpie libre d'activation de la réaction BHT qui génère la plus forte quantité (90%) d'octène-2 (+16,4 kcal/mol en Tableau 2). Les autres barrières d'activation des réactions d'insertion consécutives de l'octène-2 sont bien des barrières cinétiquement déterminantes. Les réactions d'insertion consécutives de l'octène-3 ont toutes, quant à elles, des barrières d'activation plus hautes que la barrière d'activation de la réaction BHT qui génère la plus forte quantité (99%) d'octène-3 (+14,0 kcal/mol en Tableau 2). Donc, nous pouvons considérer l'ensemble de ces réactions consécutives comme des étapes cinétiquement déterminantes.

La vitesse de formation d'un trimère issu d'une réaction d'insertion consécutive d'octène, peut être définie par l'expression suivante :

$$v'_{\text{trimère}} = k'_{\text{trim}} [I], \quad (5.7)$$

avec,  $k'_{\text{trim}}$  la constante de vitesse de la réaction d'insertion consécutive considérée et  $[I]$  la concentration en adduit **LFeA + octène** de cette réaction.

La concentration en octène issu de la réaction d'échange entre une molécule d'octène et une molécule de butène-1, est définie par l'expression :

$$[\text{octene}] = K_d [I], \quad (5.8)$$

avec,  $K_d = \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$  où  $\Delta G_R$  est l'enthalpie libre de la réaction d'échange considérée et

$[\text{octene}]$  la concentration en octène issue de cette réaction d'échange.

Le pourcentage d'octènes présents dans le milieu à la fin des réactions d'insertion consécutives s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\sum K_d [I]}{\sum k_{trim} [I] + \sum K_d [I]} * 100, \quad (5.9)$$

c'est-à-dire, en simplifiant par  $[I]$ ,

$$\frac{\sum K_d}{\sum k_{trim} + \sum K_d} * 100. \quad (5.10)$$

De la même manière, le pourcentage en trimères issu des réactions d'insertion consécutives s'écrit :

$$\frac{\sum k'_{trim}}{\sum k'_{trim} + \sum K_d} * 100. \quad (5.11)$$

Le Tableau 6 montre les distributions finales en dimères et trimères obtenues après le calcul des réactions consécutives. On peut constater que 44 % d'octène-2 et 19 % d'octène-3 sont convertis en espèces trimères, ce qui donne un total d'environ 79 % de dimères et 21 % de trimères. On remarque que les pourcentages d'octène-2 (44 %) et d'octène-3 (19 %) consommés sont cohérents quant à la réactivité respective de chaque espèce car l'octène-3 est moins réactif que l'octène-2 puisque la double liaison C=C est moins accessible (par exemple les oléfines- $\alpha$  sont les plus réactives).

Par ailleurs, un trimère apparaît formé en quantité plus importante que les autres : le **5-éthyl-décène** (environ 65 %) qui est issu de la réaction d'insertion (4,3) consécutive de l'octène-3 dans l'espèce **LFeA**. De plus, si l'on remarque que le 5-éthylidène-décane (environ 15 %) et le 5-éthyl-décène aboutissent au même produit hydrogéné (qui nécessite donc une étape

d'hydrogénation après la réaction catalytique), on obtient alors environ 80 % d'un produit trimère : le **5-éthyl-décane**.

Finalement, le ratio théorique dimères/trimères final (79/21) est en parfait accord avec le ratio expérimental (80/20). Il conforte donc la méthode de calculs employée (B3LYP/LACVP\*\*, modèle cinétique) et renforce aussi le choix préalable de l'espèce active Fe(III).<sup>4</sup>

<b>Produits</b>	<b>Distribution (%)</b>
<b>Trimères</b>	<b>20,9</b>
5-éthyl-décène	13,3
5-propylidène-nonane	4,4
5-éthylidène-décane	2,8
5-méthyl-undécène	0,4
<b>Dimères</b>	<b>79,1</b>
3-méthylidène-heptane	0,0
2-octène	4,1
3-octène	75,0
3-méthylidène-4-méthyl-hexane	0,0
5-méthyl-heptène	0,0

**Tableau 6** : Distribution finale des produits dimères et trimères.

## V.5. Conclusions

Une bonne connaissance de la nature d'une espèce active d'un catalyseur est primordiale pour améliorer l'activité et/ou la sélectivité d'une réaction catalytique. Après avoir montré qu'une espèce bis(arylimino)pyridine-Fe(III) est plus active que son homologue Fe(II) pour promouvoir des réactions d'oligomérisation d'oléfines, nous avons appliqué cette espèce dans l'étude de sa réactivité vis-à-vis du butène-1 et comparé les résultats théoriques aux données expérimentales disponibles. Dans cette étude DFT/B3LYP, les différents modes d'insertion du butène-1 ((1,2), (2,1), *anti*, *syn*) ont été calculés à chaque étape du cycle catalytique jusqu'aux trimérisations. Les réactions de terminaison par BHT et BHE ont été aussi évaluées à chaque étape en tant que réactions concurrentes possibles des insertions. Un modèle cinétique a été

construit dans lequel toutes les étapes élémentaires d'un chemin de réaction sont considérées à l'équilibre thermodynamique, excepté l'étape cinétiquement déterminante. De ce modèle, il ressort que le butène-1 est sélectivement converti en dimères linéaires. Ce résultat est conforme aux données expérimentales. Si, dans un premier temps, les réactions d'insertion *successives* sont calculées, alors la part de trimères formés est négligeable (<1 %). Si, dans un deuxième temps, les réactions d'insertion *consécutives* des octènes sont prises en compte, alors le ratio théorique dimères/trimères (79/21) devient conforme au ratio expérimental (80/20). Ce résultat conforte notre choix sur la nature Fe(III) de l'espèce active dans les catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine au fer.

## Références bibliographiques

---

<sup>1</sup> Raucoules, R.; De Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2009**, *28*, 5358.

<sup>2</sup> Small, B. L.; Schmidt, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1014.

<sup>3</sup> Babik, S. T.; Fink, G. *J. Organom. Chem.* **2003**, *683*, 209.

<sup>4</sup> Raucoules, R.; De Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 3368.

<sup>5</sup> Materials Studio, version 4.3.0.0, Accelrys Software Inc., **2008**.

<sup>6</sup> Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.

<sup>7</sup> Jaguar, version 7.5, Schrodinger, LLC, New York, NY, **2008**.

<sup>8</sup> Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9059.

<sup>9</sup> Murdoch, J. R. *J. of Chem. Ed.* **1981**, *58* (1), 32.

<sup>10</sup> Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1934**, *3*, 107.