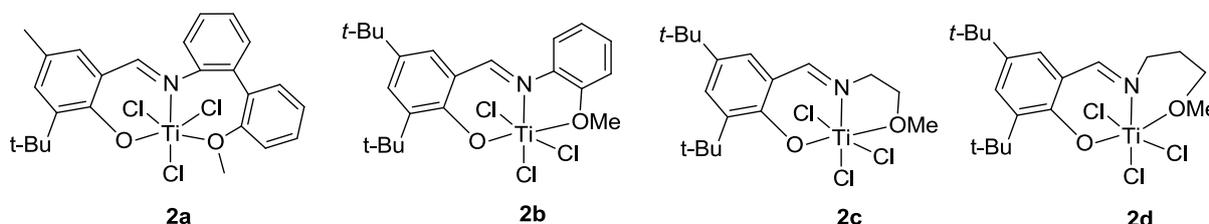


**RATIONALISATION DES
EFFETS DES LIGANDS ET
ETUDE MECANISTIQUE**

I- Introduction

Les chapitres précédents ont montré qu'une légère modification des ligands provoquait un changement radical de comportement des complexes vis-à-vis de l'éthylène. Cette partie a pour but de rationaliser les effets de ligand et de comprendre la relation structure/réactivité des complexes correspondants avec l'éthylène. Pour ce faire, une réflexion sur le mécanisme mis en jeu dans le cas d'un système de trimérisation et de polymérisation a été engagée.

Dans cette partie quatre complexes ont été étudiés (**2a-d**). Ces complexes permettent d'être représentatifs concernant la famille des complexes phénoxy-imine avec un catalyseur sélectif de trimérisation de l'éthylène (**2a**), deux catalyseurs ne produisant que du polyéthylène (**2b-c**) et un catalyseur de polymérisation présentant une légère sélectivité en hexène-1 (**2d**). Ces études pourront être par la suite étendues aux autres familles de complexes.



Le mécanisme mis en jeu lors de la réaction de trimérisation de l'éthylène a notamment été étudié par Bercaw.^[1,2] L'utilisation d'un agent alkylant (le [MeMgBr]) puis d'un acide de Lewis (le [B(C₆F₅)₃]) a permis d'accéder à une espèce Ti(IV) cationique (Schéma 47). Ces deux étapes, souvent utilisées dans la littérature, permettent de simuler l'action du MAO seul. Cette étude a notamment mis en avant le caractère hémilabile du troisième donneur. La trialkylation du précurseur catalytique conduit à la décoordination du troisième donneur (OMe), la structure pouvant être stabilisée grâce à l'introduction des groupements méthyles (**LIII**). Cette décoordination du groupement méthoxy a notamment été confirmée grâce à une analyse aux rayons X. En revanche, l'ajout du dérivé [B(C₆F₅)₃], abstracteur de méthyle engendre de nouveau la coordination du méthoxy pour mieux stabiliser le complexe cationique ainsi formé (**LIV**). Ce phénomène est très bien décrit en RMN ¹H grâce au déplacement chimique des protons du méthoxy.

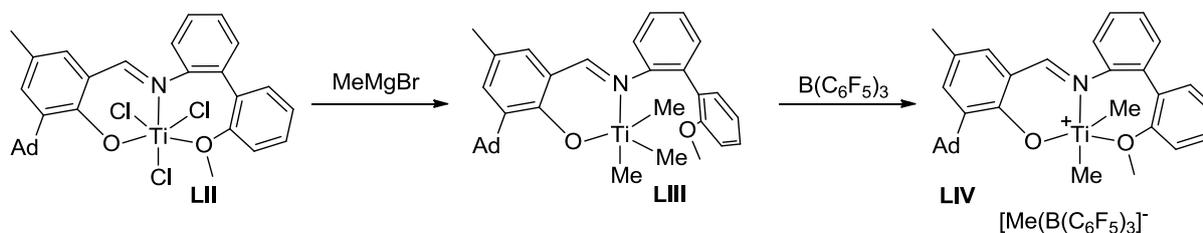


Schéma 47 : Obtention du pré-catalyseur Ti(IV) cationique.

Des tests notamment avec de l'éthylène deutéré réalisé par Bercaw ont tenté de démontrer la formation du Ti(II) cationique. Le Schéma 48 présente le chemin réactionnel proposé à partir de l'espèce Ti(IV) cationique diméthylée. Une molécule d'éthylène se coordonne au titane, puis s'insère dans la liaison Ti-Me. Lors de cette étape, plusieurs insertions d'éthylène sont possibles. La phase d'activation se poursuit avec une β -H élimination et une élimination réductrice de méthane pour former l'espèce active Ti(II) cationique. Bercaw propose l'implication d'une liaison Ti-H car il observe en RMN ^1H un dégagement de méthane. Des études sur le système de trimérisation $[(\text{Cp-Arène})\text{TiCl}_3]$ ont montré que l'éthylène s'insérait sur les deux liaisons Ti-Me et qu'un transfert d'hydrogène entre les deux chaînes amenait à la formation de l'espèce active sans formation d'une liaison Ti-H.^[3-5]

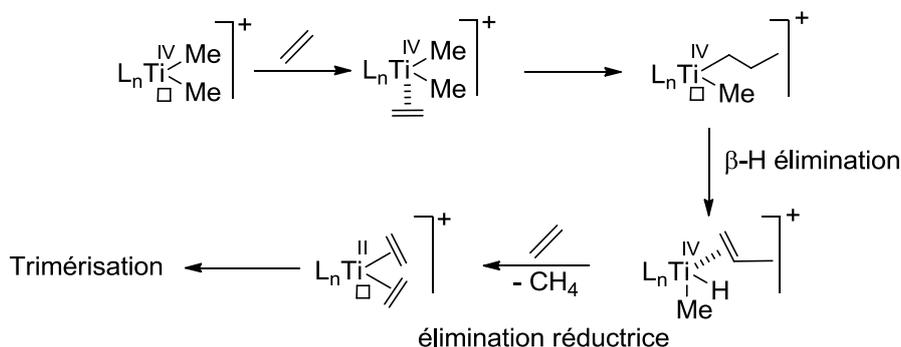


Schéma 48 : Mécanisme proposé par Bercaw pour la phase d'activation (le ligand est noté L_n et le contre-ion est omis pour plus de clarté).

Nous avons souhaité reproduire cette approche en utilisant cette fois-ci un précurseur de titane conduisant préférentiellement à la polymérisation de l'éthylène. Notre objectif était d'identifier l'étape à laquelle le processus d'activation ne suivait pas le chemin réactionnel défini par Bercaw. Le complexe **2b** a été mis en contact avec le $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}]$ puis le $[\text{MeMgBr}]$ (Schéma 49). L'utilisation de ce premier magnésien permet d'obtenir des complexes plus stables et également plus accessibles que les espèces exclusivement méthylées.^[2] Malheureusement dans notre cas, la sensibilité de ces complexes à la température ne nous a pas permis d'isoler proprement l'espèce trialkylée souhaitée. La présence du groupement *tert*-butyle en lieu et place de l'adamantyle pourrait être à l'origine de ce changement de réactivité

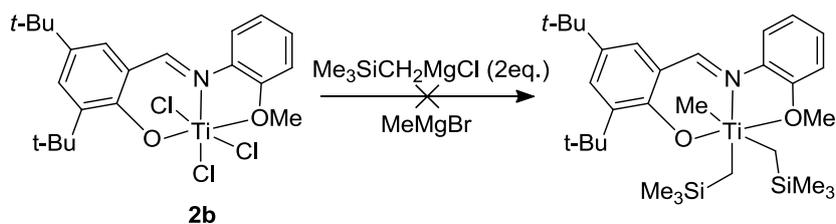


Schéma 49 : Tentative d'alkylation du complexe **2b**.

L'utilisation d'autres grignards ou encore d'autres voies de synthèse, comme par exemple l'utilisation du $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$, n'ont pas été plus concluantes pour des raisons similaires. L'étape de trialkylation a également été entreprise en utilisant un alkylaluminium (AlMe_3 et AlEt_3). Cette expérience a été réalisée en tube RMN mais malheureusement aucune analyse n'a pu être effectuée car directement après l'ajout de l'alkylaluminium la solution devient noire indiquant probablement la formation d'une espèce réduite de $\text{Ti}(0)$.

Face à ces difficultés, nous avons envisagé d'autres voies susceptibles de nous permettre de mieux appréhender les différences mécanistiques entre les systèmes. Dans un premier temps, nous avons étudiés les propriétés redox des précurseurs catalytiques d'expériences de voltampérométrie cyclique. Notre réflexion s'est poursuivie avec l'étude de la réactivité des oléfines longues à la place de l'éthylène afin de démontrer le rôle majeur de l'éthylène dans le processus d'activation. Des études RPE nous ont permis également de vérifier la présence d'espèces réduites de type $\text{Ti}(\text{III})$ après activation au MAO. Ces approches expérimentales sont par ailleurs complétées par des calculs DFT à partir des espèces actives supposées.

II- Propriétés redox des précurseurs catalytiques

Le mécanisme de couplage concerté ou est généralement proposé pour décrire des systèmes catalytiques sélectifs produisant une seule α -oléfine (Schéma 50).^[6,7] L'espèce générée après activation du précurseur métallique au MAO est un métal réduit possédant au moins deux lacunes électroniques. La formation du métallacycle est obtenue par un couplage oxydant de deux molécules d'éthylène puis croissance de celui-ci par insertion de nouvelles molécules d'éthylène. La libération de l'oléfine est ensuite réalisée par un transfert de proton assisté par le centre métallique ou dans certains cas par une séquence β -H élimination/élimination réductrice. Au cours du processus, le métal change de degré d'oxydation ($n \leftrightarrow n+2$). Il est généralement admis que les espèces de titane impliquées dans ce cycle sont des espèces de degré +II et +IV. Ce

mécanisme peut également décrire des systèmes de polymérisation par croissance du macrocycle par insertions successives d'éthylène.^[8,9]

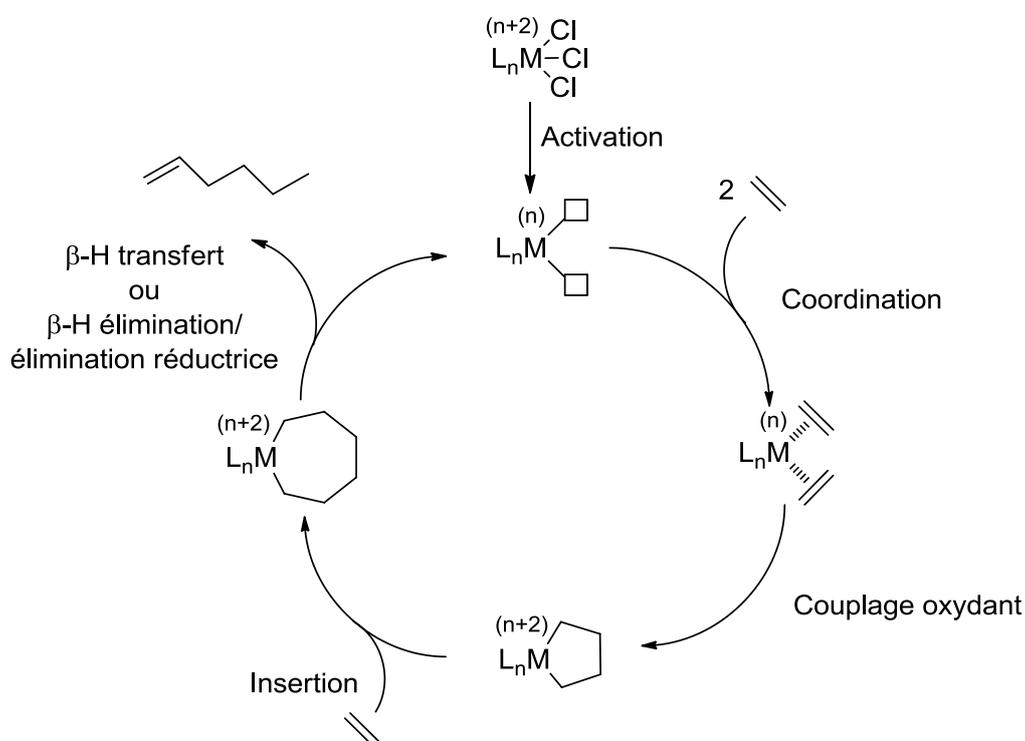


Schéma 50 : Mécanisme de couplage concerté (le ligand est noté L_n pour plus de clarté).

Dans ce contexte, il nous paraissait intéressant d'établir les propriétés redox de nos précurseurs catalytiques par des expériences de voltampérométrie cyclique. Pour des raisons de contraintes techniques, ces essais ont été réalisés sur les précurseurs catalytiques. En effet, l'utilisation de MAO dans ce type d'équipement est contre-indiquée.

Le système utilisé pour cette étude comprend une électrode de travail et une contre-électrode au platine et un fil d'argent comme électrode de référence. Les voltammogrammes sont enregistrés dans un système clos sous Argon. Pour toutes nos manipulations, l'électrolyte utilisé est une solution de dichlorométhane contenant du $[NBu_4][PF_6]$ à 0,1 mol/L comme sel de fond conducteur. Cet électrolyte souvent utilisé dans la littérature est tout indiqué pour nos complexes.^[10-12] En effet, ce milieu permet une solubilisation totale des complexes sans coordination du sel au titane. Les voltammogrammes sont enregistrés sur une fenêtre électrochimique comprise entre -1,5V et +1,5V. Le couple Ferrocène/Ferrocénium est utilisé comme référence et les potentiels sont rapportés à cette référence. Pour une comparaison optimale, les conditions sont identiques pour tous les complexes évalués, la vitesse de balayage étant fixée à 50 mV/s et la concentration en complexe dans l'électrolyte fixée à 5 mmol/L.

Le premier complexe analysé est le complexe **2a**, son voltampérogramme est représenté ci-dessous (Figure 65). Pour chaque voltamogramme enregistré, 11 cycles ont été effectués pour s'assurer de la stabilité du système mais pour une meilleure lisibilité des graphes un seul cycle est représenté.

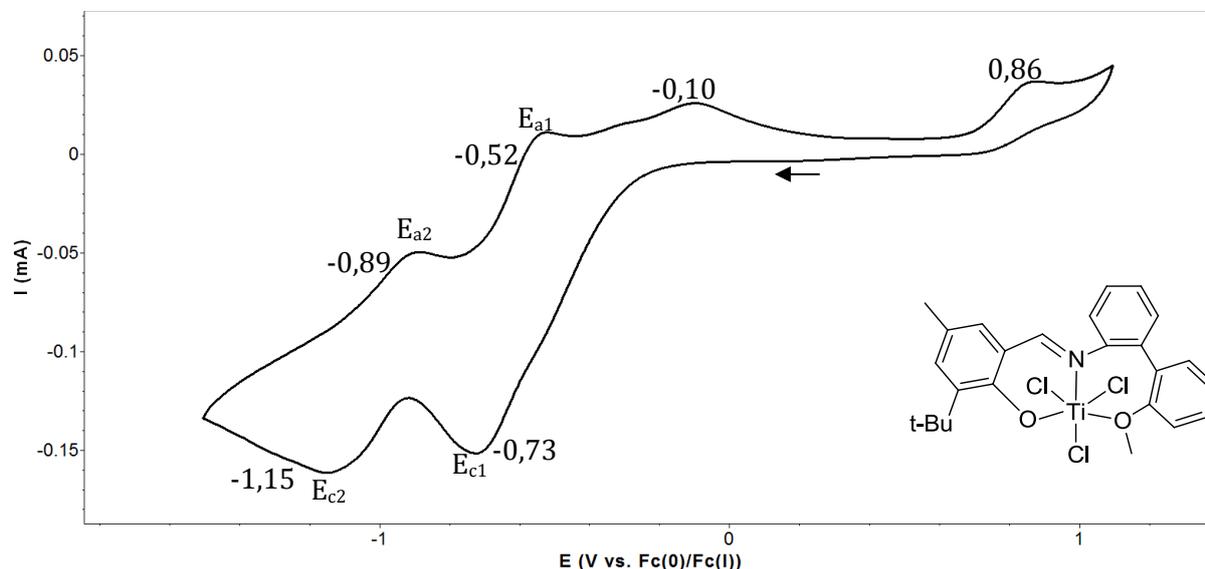


Figure 65 : Voltampérogramme du complexe **2a**.

On remarque sur ce premier voltamogramme deux vagues de réduction et quatre vagues d'oxydation. La vague d'oxydation à 0,86V est attribuée au ligand, le voltampérogramme du ligand **1a** seul étant préalablement enregistré (Figure 66). La vague d'oxydation du ligand est à 1,02V, cette différence s'expliquant par la présence du titane modifiant les propriétés redox intrinsèques du ligand. La réversibilité des différentes vagues a été étudiée et chaque couple redox isolé. Un premier couple redox à -0,73V (E_{c1}) et -0,52V (E_{a1}) a pu être attribué. Un deuxième couple est observé à -1,15V (E_{c2}) pour la réduction et -0,89V (E_{a2}) pour l'oxydation. Ces deux paires présentent des différences d'énergies anodiques et cathodiques assez élevées (0,21V et 0,26V) par rapport à ce que l'on observe dans la littérature. Ce phénomène est probablement dû à une résistivité trop importante de notre électrolyte (505 Ω). Néanmoins dans chaque cas, ces couples redox ont été attribués à des phénomènes impliquant le transfert d'un seul électron. Le premier couple redox (E_{c1} , E_{a1}) peut être associée au couple $Ti(IV)/Ti(III)$ et le deuxième (E_{c2} , E_{a2}) au couple redox $Ti(III)/Ti(II)$. La vague d'oxydation à -0,10V n'a pas pu être identifiée.

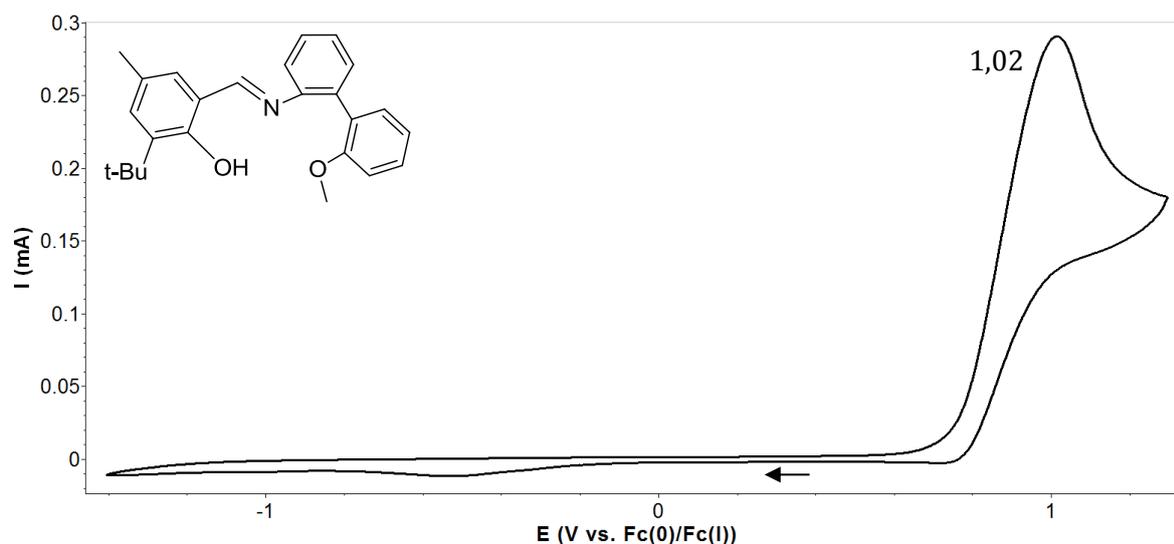


Figure 66 : Voltampérogramme du ligand **1a**.

L'enregistrement du voltamogramme correspondant au complexe **2d** a montré des similitudes avec le complexe **2a** (Figure 67). On retrouve les deux vagues pseudo-réversibles (E_{c1} , E_{a1}) et (E_{c2} , E_{a2}) attribuables aux couples redox Ti(IV)/Ti(III) et Ti(III)/Ti(II). En revanche, ces vagues sont moins bien définies. Une équation reliant l'intensité des vagues à la quantité d'électrons échangés permet de montrer que plus l'intensité d'une vague est importante plus l'échange d'électrons est grand et la quantité de complexes passant d'un degré d'oxydation à un autre est importante.^[13] Cette relation semble donc montrer que dans le cas du complexe **2d** la réduction du précurseur catalytique est plus difficile. Une vague de réduction est également détectée à -0,36V, mais n'a malheureusement pas pu être identifiée.

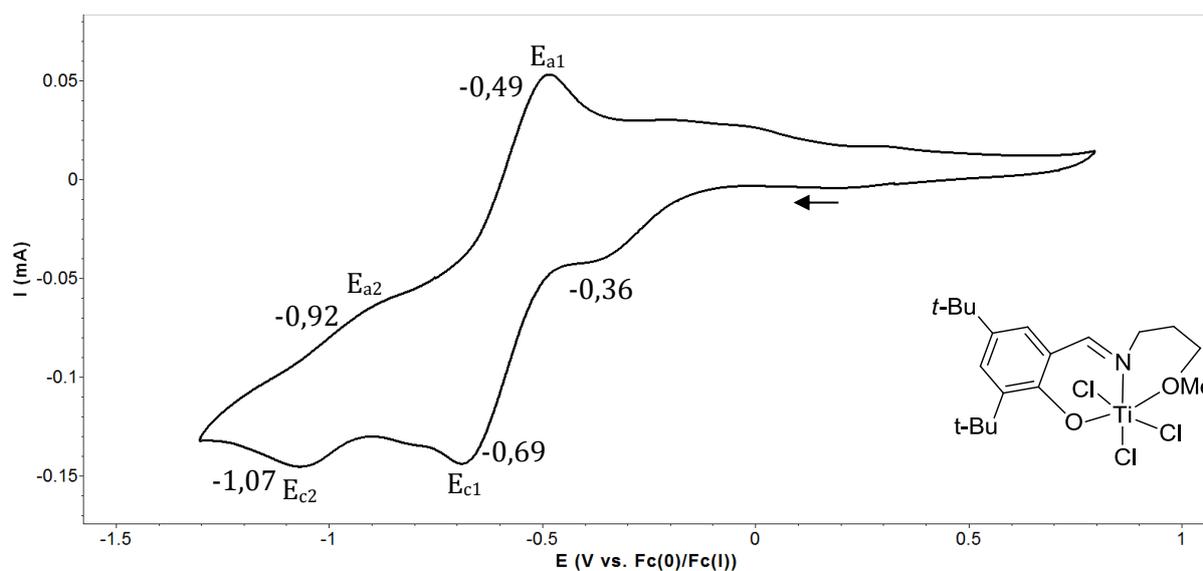


Figure 67 : Voltampérogramme du complexe **2d**.

Le complexe **2b** présente un voltampérogramme assez différent des deux premiers complexes (Figure 68). Les vagues de réduction observées sont extrêmement proches. La

première vague à -0,61V correspond à la réduction du Ti(IV) en Ti(III). Elle est très proche en terme de potentiel et d'intensité de celles observées avec les deux complexes précédents. Une deuxième vague est quant à elle observée à -0,71V correspondant à la réduction du Ti(III) en Ti(II). Cette vague de réduction ne se situe pas dans la même gamme électrochimique que les deux complexes précédents. Lors de la phase d'oxydation du complexe, trois vagues sont observées. La vague à -0,62V correspond à l'oxydation du Ti(II) en Ti(III) et la vague à -0,41V à la deuxième oxydation du titane pour former le Ti(IV). Enfin, la dernière vague à 1,16V correspond à la vague d'oxydation du ligand. Ce rapprochement des potentiels redox dans le cas du complexe **2b** peut laisser supposer que l'espèce Ti(II) est moins stable et moins différenciée de l'espèce Ti(IV).

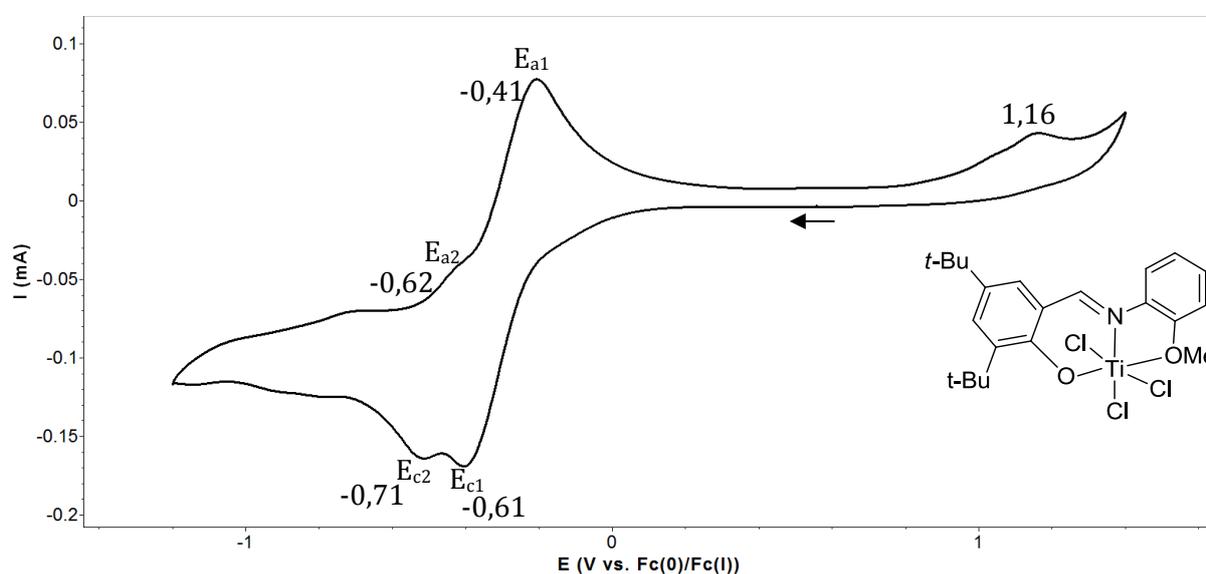


Figure 68 : Voltampérométrie du complexe **2b**.

Le complexe **2c** a un profil similaire au complexe **2b** (Figure 69). Les deux vagues de réduction Ti(IV)/Ti(III) et Ti(III)/Ti(II) sont très proches (-0,67V et -0,81V respectivement). Trois vagues d'oxydation sont aussi présentes à -0,68V (Ti(III)/Ti(II)), à -0,40V (Ti(IV)/Ti(III)) et à 1,19V (ligand). Ce comportement du complexe nous permet de faire un lien avec les résultats catalytiques décrits dans le chapitre III. En effet, les complexes **2b** et **2c** se rapprochent du point de vue des potentiels redox tout en étant proches au niveau de la réactivité vis-à-vis de l'éthylène.

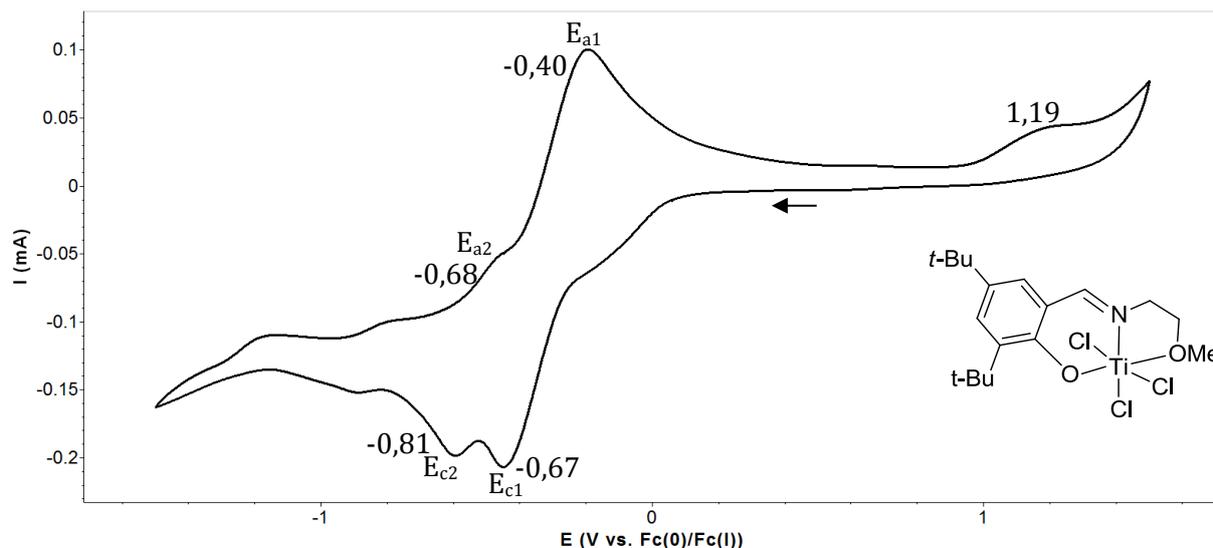


Figure 69 : Voltampérogramme du complexe **2c**.

Pour conclure, cette étude de voltampérométrie cyclique nous permet de définir le profil redox des complexes **2a-d**. Pour chaque complexes, deux couples redox du métal ont été servis, il s'agit des couples Ti(IV)/Ti(III) et Ti(III)/Ti(II). En partant du précurseur catalytique, on peut s'apercevoir qu'il est possible de descendre à un Ti(II), degré d'oxydation considéré comme espèce active dans un mécanisme métallacyclique.

Néanmoins, des différences de potentiels notables existent pour les couples redox entre les complexes et un rapprochement avec les résultats catalytiques peut être proposé. En effet, on peut distinguer les deux complexes produisant exclusivement du polyéthylène (complexes **2b-c**) du complexe **2a** de trimérisation de l'éthylène. Le cas du complexe **2d**, système présentant une sélectivité en hexène-1 dans la phase liquide, est beaucoup plus ambigu. Ses propriétés redox se rapprochent plus du complexe de référence **2a**. Ces résultats demandent encore des vérifications avec d'autres complexes phénoxy tridentes au titane mais cette technique peut s'avérer utile pour différencier un système de trimérisation sélectif d'un système produisant exclusivement du polymère.

III- Etude de la réactivité des complexes vis-à-vis des oléfines longues

Le remplacement de l'éthylène par une oléfine longue a deux objectifs. Premièrement, la discussion sur les mécanismes impliqués en oligomérisation et en polymérisation peut être poursuivie. La diminution de réactivité en fonction de la taille des oléfines défavorise l'insertion

d' α -oléfines longues par rapport à la β -H élimination, les systèmes de polymérisation de l'éthylène seront susceptibles de ne former que des oligomères plus facilement analysables.^[14] Deuxièmement, les produits issus de l'oligomérisation des α -oléfines longues peuvent être valorisés. Les α -oléfines courtes sont les plus demandées dans l'industrie pétrochimique pour leur rôle de co-monomères du polyéthylène. Néanmoins les α -oléfines plus longues sont également valorisables comme lubrifiants, surfactants ou additifs de diesel par exemple.^[15] Ces α -oléfines sont généralement obtenues par oligomérisation non-sélective d'éthylène. Il peut être intéressant de remplacer l'éthylène par d'autres charges plus longues (propylène, butène-1, etc...) dans des systèmes d'oligomérisation sélectif pour permettre l'obtention rapide et sélective de molécules à hautes valeurs ajoutées.

Dans la littérature plusieurs exemples décrivent l'oligomérisation d' α -oléfines longues. Par exemple Christoffers et Bergman ont rapporté que le complexe $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, activé par le MAO, dimérisait le pentène-1 en 2-propylheptène-1 sans formation d'autre oligomère.^[16] Il est toutefois important de noter que la réactivité des oléfines décroît avec la longueur de la chaîne. On peut aussi noter que la sélectivité baisse car la formation d'isomères est plus importante que pour l'éthylène.^[14]

Une étude de Bercaw met en avant la possibilité de produire des trimères d' α -oléfines avec une sélectivité de plus 95% en partant du complexe **LII** décrit par Fujita trialkylé et activé par le $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (**LIV**) (Schéma 51).^[1] Ce système montre comme attendu des activités assez faibles, de l'ordre de 350 « turnover number » (TON) pour le pentène-1 et l'hexène-1 et de 100 TON pour le decène-1. De façon surprenante, les trimères formés sont composés d'un isomère majoritaire à 85% et de deux autres minoritaires. Ceci suggère fortement une espèce active similaire. En revanche, McGuinness décrit très succinctement l'oligomérisation de l'hexène-1 avec le même complexe **LII** qui activé par du MAO, ne mène pas à ce type de réactivité.^[17] Dans ce cas, les produits issus du test catalytique à partir d'hexène-1 sont un mélange de dimères, trimères et tétramères.

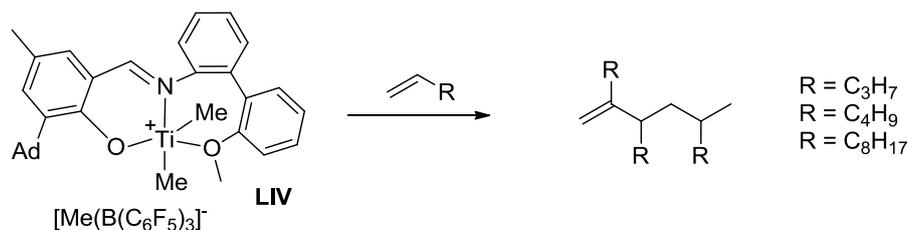


Schéma 51 : Oligomérisation d' α -oléfines longues par l'équipe de Bercaw.

III-1 Oligomérisation du pentène-1

Dans un premier temps, nous avons effectué la catalyse avec l'utilisation du pentène-1 seul, sans éthylène. Cette réaction catalytique est réalisée dans un schlenk, le pentène-1 étant le solvant de réaction. Le complexe est activé par le MAO puis le système est laissé sous agitation, fermé pendant 4 heures. A la fin, la réaction est quenchée au méthanol puis à l'acide sulfurique aqueux. La phase organique est récupérée puis analysée, sachant qu'aucun polymère n'est formé. Les résultats sont présentés ci-dessous avec deux catalyseurs, le complexe **2a** de référence et le complexe **2d** formant majoritairement du polyéthylène à partir d'éthylène (Tableau 28).

Tableau 28 : Oligomérisation du pentène-1 avec les complexe **2a** et **2d**.

Entrée	Complexe	Conversion C ₅ ⁼ (%)	Sélectivité produits formés (%)		
			Isomères C ₅	C ₁₀	C ₁₅
1	2a	65	63	20	5
2	2d	54	64	26	6

Conditions : pentène-1 (3mL), 20°C, 5 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500, 4 heures.

Le complexe **2a** activé par le MAO ne permet pas d'obtenir sélectivement des produits de trimérisation du pentène-1. Nos tests ne reproduisent pas les expériences de Bercauw mais se rapprochent des résultats de McGuinness.^[1,17] La majorité des produits formés (>70%) sont des isomères du pentène (2 produits, le pentène-2 *cis* et *trans*). Aucune isomérisation n'est pourtant détectée lors de l'oligomérisation de l'éthylène. Cette caractéristique ne peut pas être induite par le MAO car des tests sans catalyseur ont révélé que le MAO était inerte vis-à-vis du pentène-1. Des quantités non négligeables de produits C₁₀ et C₁₅ correspondant à des produits de dimérisation et trimérisation ont aussi été détectées. Dans la coupe C₁₀ on retrouve différents produits, plus de 15 composés sont présents à cause du pouvoir isomérisant du catalyseur. En revanche, un produit est majoritaire (>70%). Grâce à une analyse GC-MS, technique qui couple une chromatographie phase gaz et une spectroscopie de masse, ce composé a pu être identifié, il s'agit du 2-propylheptène-1. Malheureusement, on remarque que les deux grands types de mécanisme (métallacyclique et Cossee-Arlman) peuvent expliquer la formation d'un tel produit (Schéma 52). Comme vu au-dessus, le catalyseur possède un fort pouvoir isomérisant sur une durée de 4 heures. Les mécanismes de formation des isomères impliquent la formation, au cours du cycle catalytique ou de la phase d'activation, d'une liaison Ti-H, liaison présente lors du mécanisme de Cossee-Arlman.

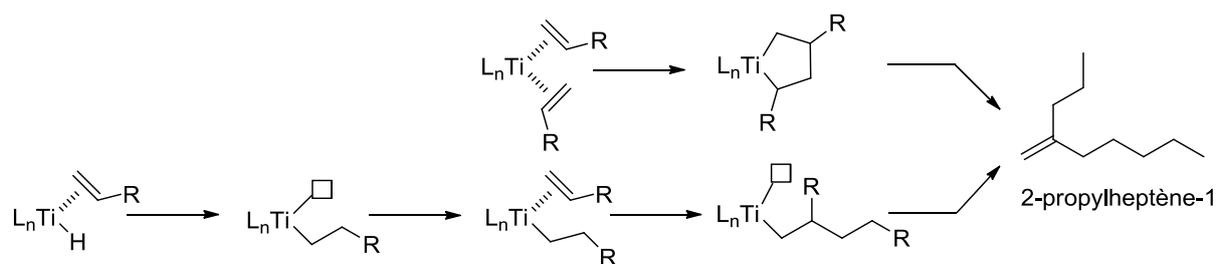


Schéma 52 : Formation du 2-propylheptène-1 selon les deux mécanismes (haut : mécanisme métallacycle ; bas : mécanisme de Cossee-Arlman).

Dans un deuxième temps, la même expérience est réalisée avec un système de polymérisation (complexe **2d**) dans les mêmes conditions. Les données collectées montrent des résultats assez similaires au précédent. La conversion du pentène-1 mène à la formation majoritaire d'isomères du pentène. Le plus surprenant est la similarité des composés des coupes C_{10} et C_{15} pour les deux tests catalytiques. Cette reproductibilité inattendue suggère que, dans le cas d'une utilisation d' α -oléfines longues, les espèces actives impliquées lors du chemin réactionnel sont similaires.

III-2 Co-oligomérisation éthylène/ α -oléfine

La suite de l'étude consiste à évaluer le rôle joué par l'éthylène lors de la formation de l'espèce active. Pour cela des tests de co-oligomérisation avec de l'éthylène et une α -oléfine longue sont effectués.

Les premiers tests consistent à activer le catalyseur avec du MAO en présence d'éthylène, puis d'observer la réactivité du catalyseur vis-à-vis d'une α -oléfine plus longue. Ces tests sont réalisés dans un réacteur semi-batch, le système (complexe + MAO) est agité pendant 20 minutes en présence d'éthylène (consommation d'éthylène d'environ 2,50g), puis le réacteur est isolé et laissé sous agitation pendant 1 ou 4 heures. Pour des raisons expérimentales, l' α -oléfine utilisée sera l'hexène-1 formé *in situ* lors de la première phase. Les résultats de ces deux tests sont présentés ci-dessous et comparés à un test de référence (Tableau 29).

Tableau 29 : Co-oligomérisation éthylène/hexène-1 avec le complexe **2a**.

Entrée	Temps	Ethylène consommé (g)	Sélectivité produits formés (%) ^b			
			C_6 ($\text{C}_6^=$)	C_{10}	C_{14}	PE
1 ^a	35min	10,0	82 (99+)	15	<1	2
2	20min + 1h	2,37	82 (99+)	14	<1	3
3	20min + 4h	2,76	81 (99+)	15	<1	4

Conditions : toluène (10mL), 5bars, 30°C, 2 μmol Ti, MAO, Al /Ti = 500. ^a 10 bars, pas d'agitation supplémentaire après 35 minutes. ^b C_4 , C_8 , C_{12} sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Les résultats catalytiques sur les entrées 2 et 3 montrent des résultats similaires. On remarque que l'on obtient une distribution de produits très proche du test de référence (entrée 1), aucun isomère de l'hexène-1 est formé. La quantité de coupe C₁₀ et C₁₄ ne varie pas. On peut supposer que l'hexène-1 impliqué dans la formation de produits de co-trimérisation (C₁₀ et C₁₄) est issu d'hexène-1 tout juste formé et encore présent dans la sphère de coordination du titane. De façon surprenante, le système n'évolue pas au cours du temps. Les produits de co-trimérisation de l'éthylène ou encore d'oligomérisation de l'hexène-1 n'augmente pas. Après consommation de l'éthylène restant dans le milieu (baisse de la pression), on peut supposer que le système se désactive et devient inerte. Ces résultats sont radicalement différents de ceux obtenus avec le pentène-1 seul, suggérant la présence de deux espèces actives distinctes en fonction de l' α -oléfine utilisée.

Pour poursuivre, une autre série de tests a été effectuée en inversant l'ordre d'introduction des α -oléfines. Dans le réacteur semi-batch est introduit le catalyseur **2a**, le MAO et du pentène-1. Le système est agité pendant 15 minutes puis mis sous pression d'éthylène. Après 35 minutes et 10 grammes de consommation d'éthylène, le test est stoppé. Le Tableau 30 décrit la distribution de produits obtenus.

Tableau 30 : Co-oligomérisation pentène-1/éthylène avec le complexe **2a**.

Entrée	Temps	Pentène-1 introduit (g)	Éthylène consommé (g)	Sélectivité produits formés (%) ^b				
				C ₅ (C ₅ ⁼)	C ₆ (C ₆ ⁼)	C ₉	C ₁₀	PE
1^a	35min	-	10,0	-	82 (99 ⁺)	-	15	2
2	15 + 35min	1,26	10,1	10 (97)	72 (99 ⁺)	2	13	2

Conditions : toluène (10mL), 10bars, 30°C, 2 μ mol Ti, MAO, Al /Ti = 500. ^a Pas de pentène-1 introduit. ^b C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%).

Les résultats montrent que l'agitation sans éthylène pendant 15 minutes n'altère pas les performances catalytiques du système après introduction de l'éthylène. L'activité du système n'est pas modifiée et la quantité de polyéthylène formé est identique. Pratiquement aucune isomérisation du pentène-1 n'est observée au cours de la catalyse suggérant que l'espèce responsable de cette isomérisation est une espèce qui se forme après un certain temps de latence. On détecte la présence de trois isomères de coupe C₉, produits de co-trimérisation C₂ + C₂ + C₅. Mais cette quantité est assez faible appuyant l'hypothèse que les produits de co-trimérisation se forment préférentiellement avec des oléfines déjà présentes dans la sphère du titane. En effet juste après la mise sous pression d'éthylène, la quantité de pentène-1 est supérieure à la quantité d'hexène-1 et l'on pourrait s'attendre à plus de produits de coupe C₉. Ce test pourrait être reproduit en introduisant une quantité plus importante de pentène-1 pour

valider les résultats obtenus. Enfin les isomères présents dans la coupe C₁₀ sont dus à la co-trimérisation de l'éthylène avec l'hexène-1, on ne détecte pas la présence du 2-propylheptène-1, espèce majoritaire provenant de la dimérisation du pentène-1.

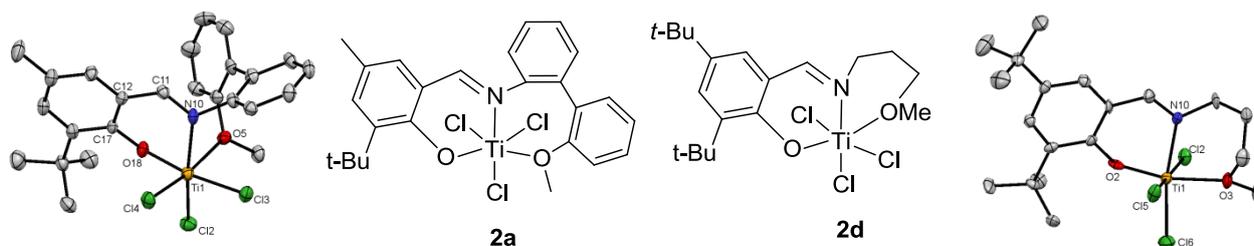
III-3 Conclusion

Les résultats décrits par Bercaw sont spécifiques aux espèces trialkylées activées par du [B(C₆F₅)₃]. En effet, en présence d' α -oléfines longues, le complexe **2a** activé par du MAO ne mène pas à un système de trimérisation, la réaction avec du pentène-1 menant principalement à l'isomérisation de l'oléfine. Les tests effectués ont permis de mettre en évidence le rôle joué par l'éthylène dans l'optique d'atteindre l'espèce active en trimérisation, le Ti(II) cationique. Le mécanisme d'accès à l'espèce active et à la trimérisation décrit par Bercaw nécessite la présence d'une oléfine, néanmoins le pentène-1 ne semble pas remplir ce rôle.

De plus, le dernier test catalytique effectué tend à montrer que le pentène-1 est inactif dans les premiers temps de la catalyse. On peut supposer qu'une dégradation du titane à partir d'un certain temps mène aux réactivités observées. Des tests complémentaires sont encore à effectuer pour déterminer à partir de quel moment la dégradation s'opère et également pour identifier les espèces actives mises en jeu.

IV- Etude DFT du cycle catalytique

Une étude théorique a été menée pour appuyer et approfondir la compréhension du système phénoxy-imine produisant sélectivement de l'hexène-1. Le but de cette étude est multiple. Premièrement, nous voulons éclaircir le mécanisme proposé par l'équipe de Fujita et confirmer les d'études expérimentales décrivant ce mécanisme.^[1,7] Deuxièmement, nous voulons comprendre quels paramètres clés orientent la catalyse entre la polymérisation et la trimérisation. Pour cela deux complexes vont être étudiés, le complexe **2a** de trimérisation et le complexe **2d** de polymérisation.



IV-1 Hypothèses émises

Au cours de cette étude DFT, seul le cycle catalytique est étudié. A cause d'un temps de calcul trop long, la phase d'activation n'a pas été prise en compte. En effet le MAO, le co-catalyseur utilisé, est un mélange mal défini comprenant un système multimétallique et du triméthylaluminium libre rendant le calcul très couteux en temps.^[18] L'hypothèse suivante est faite pour l'espèce active. L'action du MAO sous pression d'éthylène va permettre d'alkyler et réduire les complexes de titane et former une espèce Ti(II) cationique (Figure 70). Cette hypothèse est supportée par des études de Bercaw^[1,2] et Talsi.^[19] Pour un temps de calculs allégé certaines parties des ligands non critiques ont été modifiées comme le groupement en *para* du phénol.

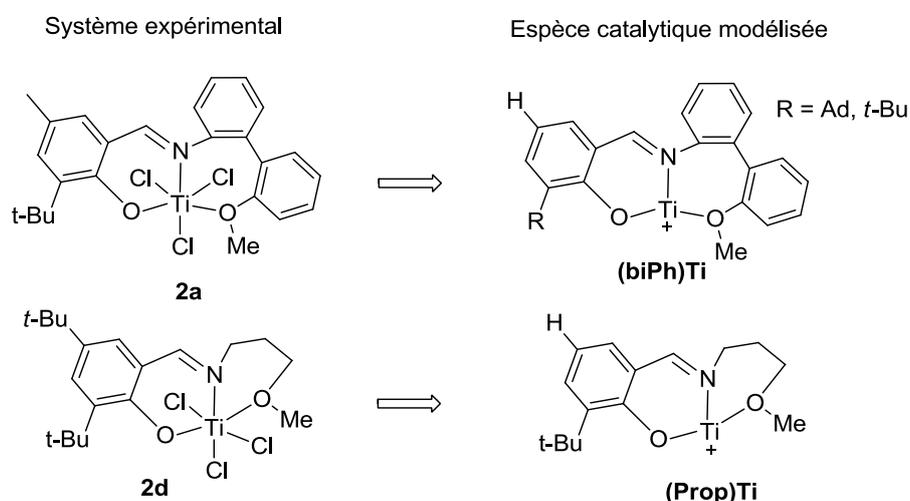


Figure 70 : Systèmes étudiés et espèces actives modélisées.

Nos calculs DFT sont effectués en suivant les mêmes étapes catalytiques que celles décrites lors d'études théoriques par Budzelaar^[3] et Tobisch^[4] sur le titane et Houk^[20] sur le tantale (Schéma 53). Après la formation du métallacycloheptane, deux voies sont envisageables, une β -H élimination menant à la formation d'hexène-1 ou alors l'insertion d'une nouvelle molécule d'éthylène. Une nouvelle hypothèse, déjà évoquée par de Bruin, consiste à dire que la formation d'un métallacyclononane engendre la formation de polyéthylène par croissance du

macrocycle.^[5] La différence de barrières énergétiques entre ces deux voies compétitives permettra d'évaluer la sélectivité de ces systèmes.

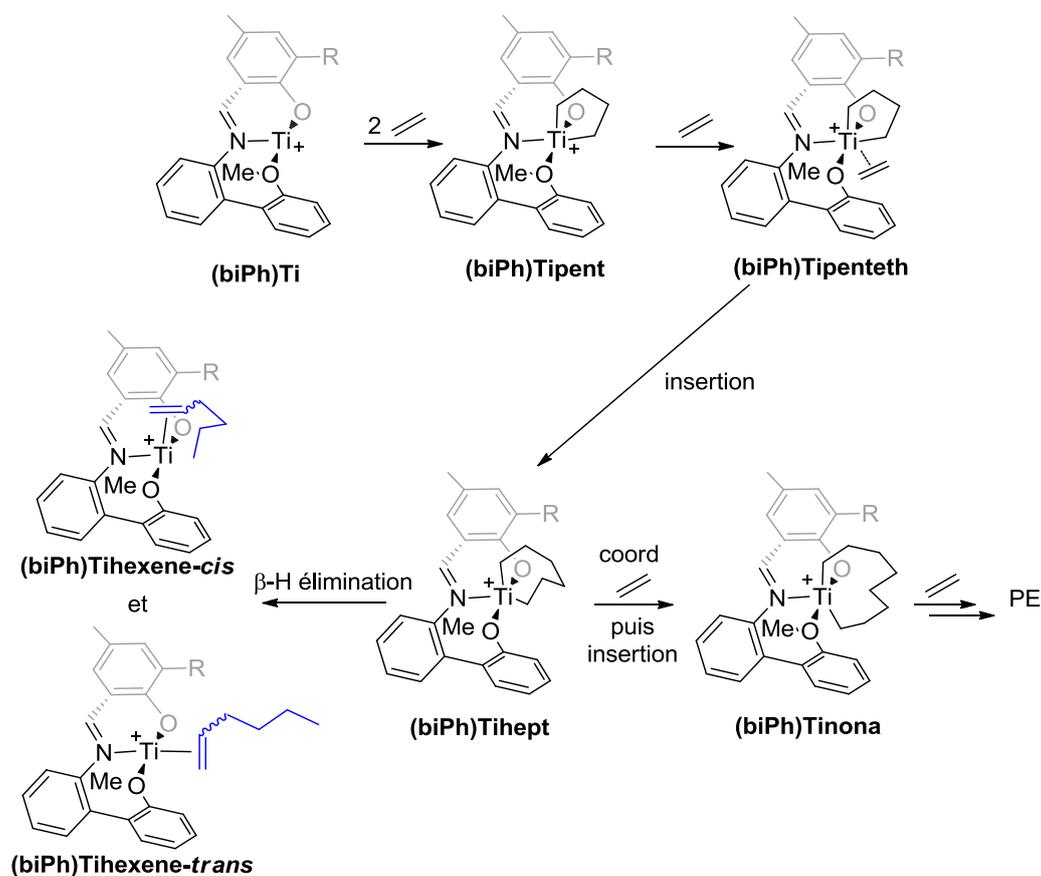


Schéma 53 : Etapes du mécanisme pour les calculs DFT.

IV-2 Validation du mécanisme métallacyclique avec le complexe 2a

Pour décrire ce mécanisme, de nombreuses fonctionnelles sont utilisées dans la littérature. (MP2 et B3LYP par Houk, BP86 par Tobisch, B3LYP par Budzelaar ou encore M06 par Basset^[21]). Pour notre étude, trois couples fonctionnelles/bases différentes ont été testés pour obtenir le résultat le plus proche de l'expérience. La première approche utilisera la fonctionnelle B3PW91 avec la base 6-31g* pour les atomes C, N, O, H et def2-tzvp pour le titane. Les approches suivantes prendront en compte les phénomènes de dispersions avec les fonctionnelles M06 et ω B97XD. Les bases utilisées sont tzvp pour C, N, O, H et def2-tzvp pour le titane. Les structures et états de transition seront optimisés sans contraintes imposées en phase gaz avec le logiciel Gaussian 09. Comme la plupart des réactions élémentaires sont bimoléculaires, nous avons décidé de discuter le profil des enthalpies libres G.

La première approche (avec B3PW91) est moins couteuse en temps permettant d'avoir un bon point de départ pour les calculs. La première structure optimisée est l'espèce active (biPh)Ti. On remarque sur cette structure un réarrangement du ligand. Le précurseur catalytique **2a** possède un arrangement facial du ligand sur le titane, mais après optimisation les deux oxygènes se situent en position *trans*. Le métallacyclopentane est obtenu par insertion de deux molécules d'éthylène et le complexe (biPh)Tipent optimisé possède une configuration pyramide à base carré légèrement déformée dans laquelle le ligand occupe trois positions de la base (Figure 71). Un groupement CH₂ du métallacycle occupe la position en *trans* de l'azote de l'imine alors que l'autre groupement CH₂ occupe la position apicale. On peut noter que le CH₂ en *trans* de l'imine est légèrement au-dessus du plan de base (formé par l'atome O du phénol, N et Ti. L'angle N-Ti-C est de 161,7°). L'atome d'oxygène du méthoxy est lui plus bas.

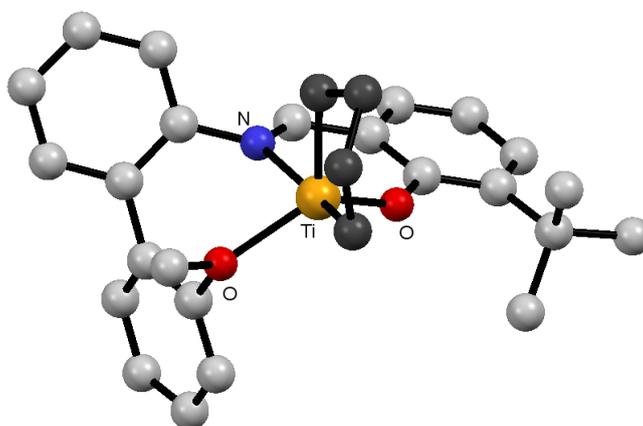


Figure 71 : Structure optimisée de (biPh)Tipent. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le complexe est insaturé et peut facilement coordonner une nouvelle molécule d'éthylène. Le minimum énergétique trouvé pour la structure (biPh)Tipenteth est 13,4 kcal/mol plus élevé en enthalpie libre G que (biPh)Tipent, mais seulement 3,0 kcal/mol plus élevé en enthalpie H (Schéma 54). L'enthalpie libre de l'état de transition pour l'insertion de cet éthylène dans le métallacycle est 34,7 kcal/mol plus élevée que pour (biPh)Tipent (20,0 kcal/mol pour l'enthalpie H). Cet état de transition mène à la formation d'un métallacycle à 7 atomes (biPh)Tihept, plus stable de 7,5 kcal/mol. La géométrie du complexe (biPh)Tihept est encore une pyramide à base carré déformée (Figure 72). Le CH₂ en *trans* de l'imine est maintenant très en-dessous du plan O(phénol), N, Ti (l'angle N-Ti-C est de 142,5°).

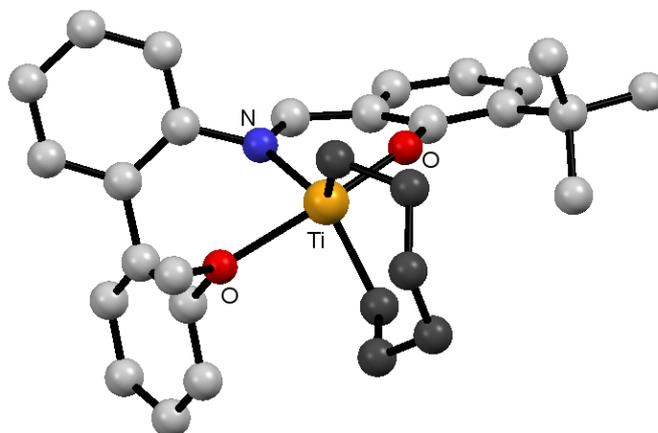


Figure 72 : Structure optimisée de (biPh)Tihept. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

L'approche d'une nouvelle molécule d'éthylène mène à la formation du métallacyclononane (biPh)Tinona. L'enthalpie libre G de l'état de transition est très élevée 41,9 kcal/mol (25,9 kcal/mol pour l'enthalpie H). En revanche, l'optimisation du complexe (biPh)Tinona montre une enthalpie libre plus basse de 6,1 kcal/mol par rapport au métallacycloheptane. L'enthalpie libre est environ 7 kcal/mol plus basse pour chaque insertion d'éthylène. Ces résultats sont très similaires aux travaux décrits par l'équipe de Basset.^[21]

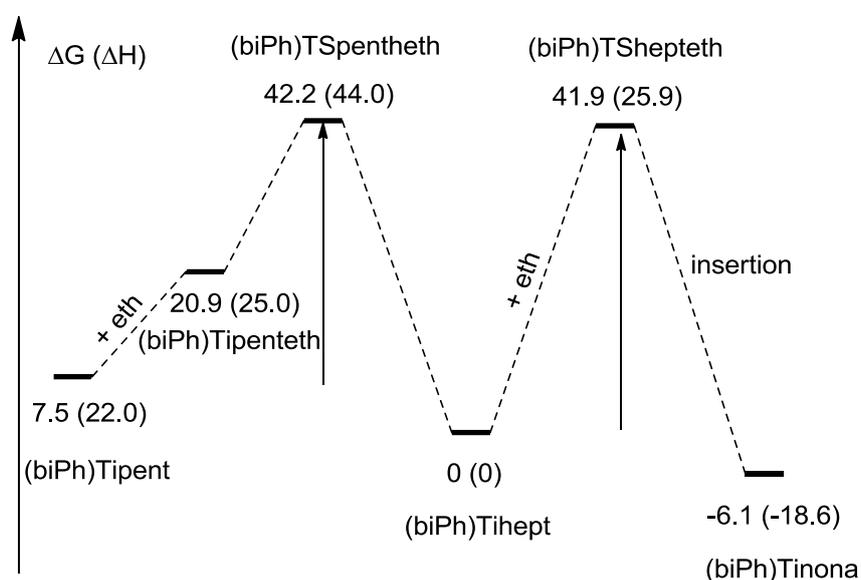


Schéma 54 : Profil énergétique du processus successif de coordination/insertion (B3PW91 / 6-31g* (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

A partir du (biPh)Tihept, quatre réactions de β -H élimination différentes peuvent être envisagées puisque le ligand n'est pas symétrique. Deux réactions résultent de la formation d'un complexe avec la molécule d'hexène-1 coordonné en position *cis* par rapport à l'imine (nommé (biPh)Tihexene-*cis*) et deux en position *trans* (nommé (biPh)Tihexene-*trans*) (Figure 73).

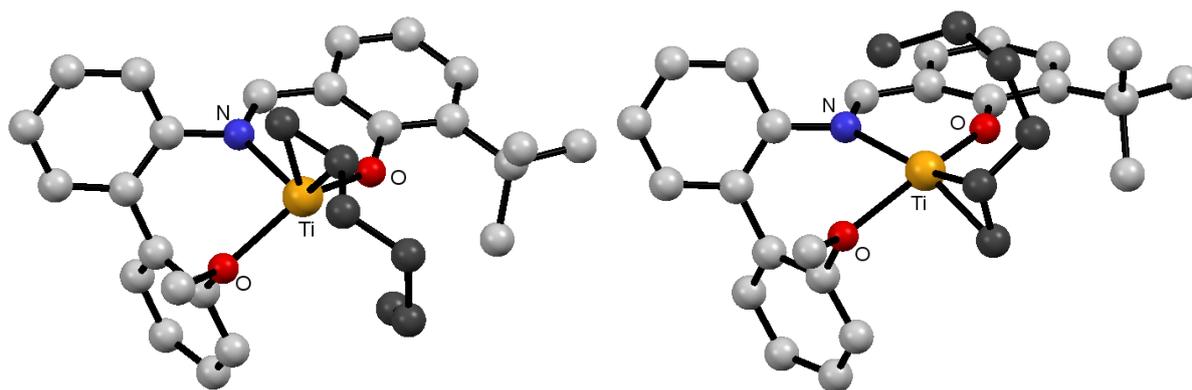


Figure 73 : Structures optimisées de (biPh)Tihexene-*cis* (à gauche) et (biPh)Tihexene-*trans* (à droite). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté.

Le Schéma 55 résume les calculs obtenus pour ces quatre β -H éliminations. On peut noter que les barrières énergétiques sont identiques pour les quatre réactions (environ 16,0 kcal/mol). En revanche, l'isomère en position *cis* est plus stable de 5 kcal/mol que l'isomère en position *trans*. Par la suite, seul le cas avec l'hexène-1 en position *cis* par rapport à l'imine sera discuté.

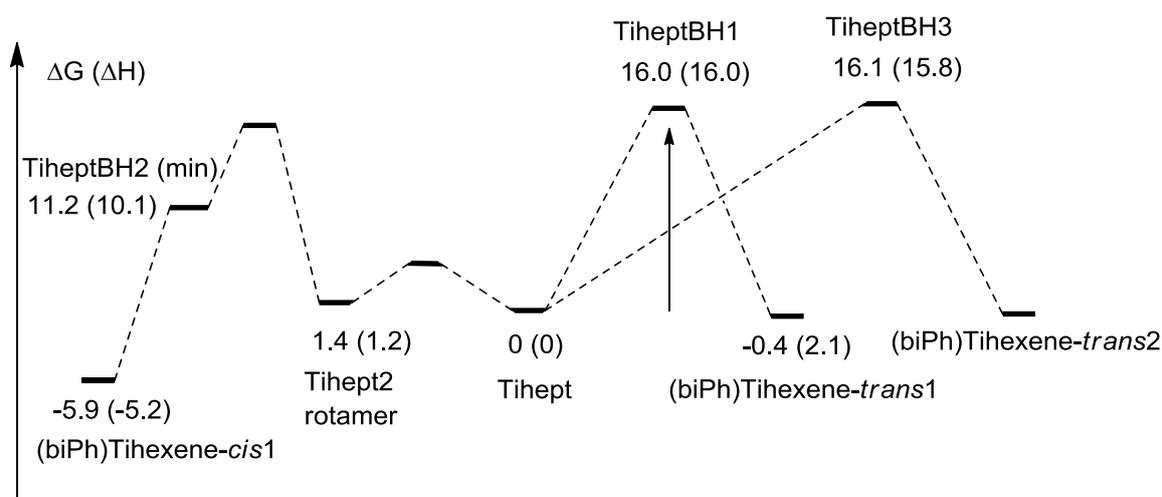


Schéma 55 : Profil énergétique des quatre réactions de β -H élimination à partir du (biPh)Tihept (B3PW91 / 6-31g* (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

Pour conclure, la barrière énergétique pour la β -H élimination menant à la formation d'hexène-1 est beaucoup moins importante que pour l'insertion menant à la polymérisation. Ceci est en accord avec un procédé hautement sélectif en hexène-1. Cependant, la barrière énergie pour atteindre le métallacycloheptane (biPh)Tihept est trop élevée pour nos conditions opératoires (30°C, 60 minutes). Par conséquent cette première approche n'est pas totalement en adéquation avec les résultats expérimentaux. Les difficultés rencontrées sont dues aux réactions bimoléculaires dont le facteur entropique est clé. Des fonctionnelles prenant en compte les effets de dispersion sont utilisées par la suite (M06 et ω B97XD). Ces approches prenant plus de temps

de calculs, seulement trois étapes clés ont été compilées avec ces deux fonctions : a) la formation du (biPh)Tihept à partir du (biPh)Tipent ($\Delta G^{\ddagger}_{5-7}$) ; b) la formation du (biPh)Tinona à partir du (biPh)Tihept ($\Delta G^{\ddagger}_{7-9}$) ; c) la β -H élimination pour former le (biPh)Tihexene-*cis* ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}}$). Les résultats des calculs DFT sont présentés ci-dessous (Tableau 31).

Tableau 31 : Comparaison des couples fonctionnelle/base.

Fonctionnelle/base	$\Delta G^{\ddagger}_{5-7}{}^a$	$\Delta G^{\ddagger}_{7-9}{}^a$	$\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}}{}^a$	$\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}} - \Delta G^{\ddagger}_{7-9}{}^a$
B3PW91 / 6-31g* (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)	34,7	41,9	16,0	-25,9
M06 / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)	2,6	8,5	13,5	5,0
ωB97XD / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)	30,4	37,7	13,9	-23,8

^a kcal/mol

Le changement de fonctionnelles ne modifie que très peu l'enthalpie libre de la β -H élimination, ce qui était attendu puisque cette réaction est intramoléculaire. En revanche, les enthalpies libres des autres étapes du mécanisme sont fortement impactées. Pour la fonctionnelle M06, les barrières d'insertion de l'éthylène sont réduites à seulement quelques kcal/mol. Dans ce cas, on prédit la formation rapide et majoritaire de polymère ce qui n'est pas conforme avec les observations expérimentales, cette fonctionnelle est abandonnée.

Enfin, la fonctionnelle correspondant le mieux aux résultats expérimentaux est la troisième (Schéma 56). En effet, la formation d'hexène-1 est prédite majoritaire avec une réaction de β -H élimination beaucoup plus facile à réaliser que l'insertion d'éthylène ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}} - \Delta G^{\ddagger}_{7-9} = -23,8$ kcal/mol). De plus, la barrière de formation du métallacycloheptane peut être franchie dans nos conditions ($\Delta G^{\ddagger}_{5-7} = 30,4$ kcal/mol). Cette fonctionnelle est conservée par la suite.

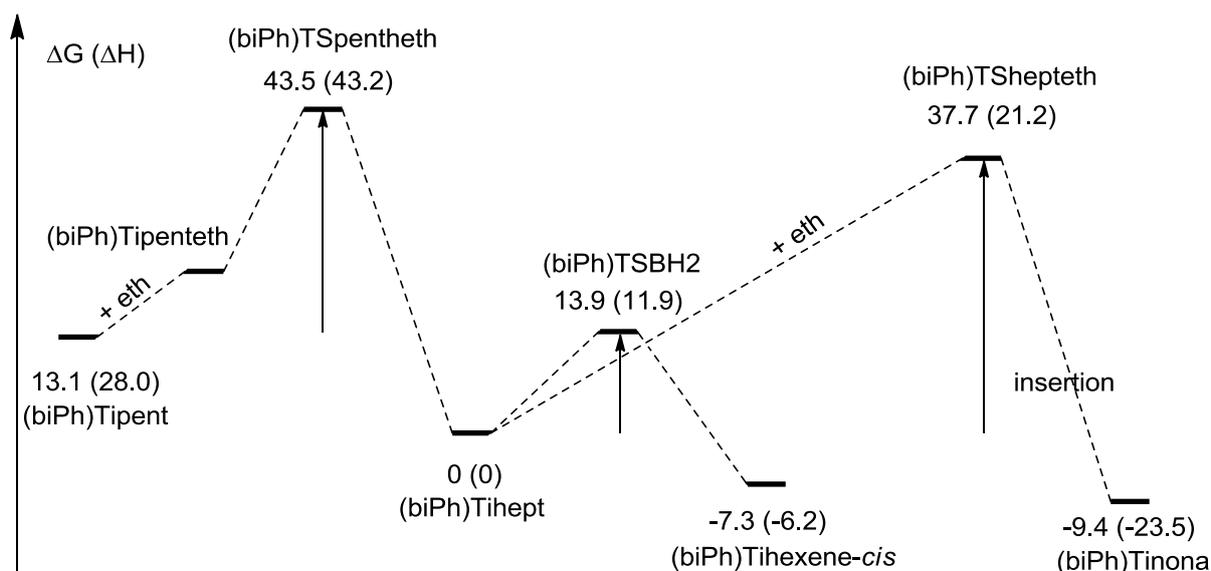


Schéma 56: Profil énergétique des trois étapes clés (ω B97XD / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

IV-3 Evaluation DFT du complexe 2d et nouvelles hypothèses

Les conditions de modélisation adéquates étant trouvées, nous avons voulu rationaliser les résultats obtenus sur le complexe **2d** donnant majoritairement du PE. Les résultats des calculs réalisés sur l'espèce active (Prop)Ti sont décrits dans le Tableau 32. Les barrières énergétiques sont très similaires entre les deux complexes ce qui est incohérent avec les résultats expérimentaux. La théorie nous indique qu'il n'y a aucune raison pour que le complexe (Prop)Ti ne produise pas sélectivement de l'hexène-1 avec les hypothèses initiales.

Tableau 32 : Energies libres des trois étapes clés avec (biPh)Ti et (Prop)Ti (ω B97XD / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

Espèce active	$\Delta G_{5-7}^{\ddagger a}$	$\Delta G_{7-9}^{\ddagger a}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger a}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} - \Delta G_{7-9}^{\ddagger a}$
(biPh)Ti	30,4	37,7	13,9	-23,8
(Prop)Ti	28,3	37,7	14,2	-23,5

^a kcal/mol

Suite à ces résultats contradictoires, une nouvelle hypothèse a été formulée pour que les résultats théoriques se rapprochent des résultats catalytiques. On considère maintenant que lors du cycle catalytique, le méthoxy possède un caractère hémilabile et peut se dissocier du titane, on notera cette nouvelle espèce active (Prop)Ti_D (Figure 74). Un premier calcul a montré que la différence d'énergie entre ces deux espèces est de 16,9 kcal/mol. La décooordination du méthoxy est donc réalisable thermiquement dans nos conditions.

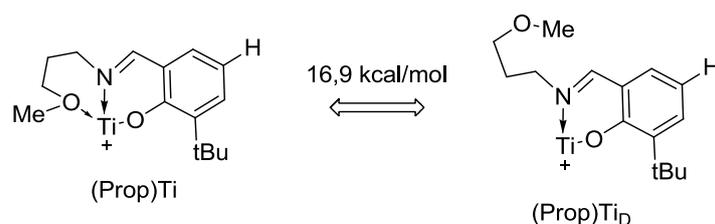


Figure 74 : Hypothèse de décooordination du méthoxy.

Les résultats DFT avec cette nouvelle espèce sont décrits dans le Tableau 33. On remarque que la dissociation du méthoxy modifie complètement les enthalpies libres des étapes clés. La différence ($\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}} - \Delta G^{\ddagger}_{7.9}$) passe de très négative pour (Prop)Ti, avec la réaction de β -H élimination favorisée, à légèrement positive pour (Prop)Ti_D, l'augmentation de la taille du cycle étant maintenant favorisée. La décooordination conduit à une augmentation importante de l'électrophilie du centre métallique. La facilité de coordination d'un éthylène supplémentaire et la facilité d'insertion conduisent à la diminution des barrières correspondantes.

Tableau 33 : Enthalpies libres en fonction de la coordination du méthoxy (ω B97XD / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

Espèce active	$\Delta G^{\ddagger}_{5.7}$ ^a	$\Delta G^{\ddagger}_{7.9}$ ^a	$\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}}$ ^a	$\Delta G^{\ddagger}_{\text{BHT}} - \Delta G^{\ddagger}_{7.9}$ ^a
(Prop)Ti	28,3	37,7	14,2	-23,5
(Prop)Ti _D	6,4	20,8	21,7	0,9

^a kcal/mol

De plus, l'énergie du complexe (Prop)Ti_{hexene_D} est supérieure à l'énergie du complexe (Prop)Ti_{hept_D} de 8,3 kcal/mol (Schéma 57). Spontanément le système (Prop)Ti_{hexene_D} évolue vers la reformation du métallacycloheptane (Prop)Ti_{hept_D}. En effet, la barrière énergétique inverse est seulement de 13,4 kcal/mol. Ces résultats accréditent la formation majoritaire de polymère.

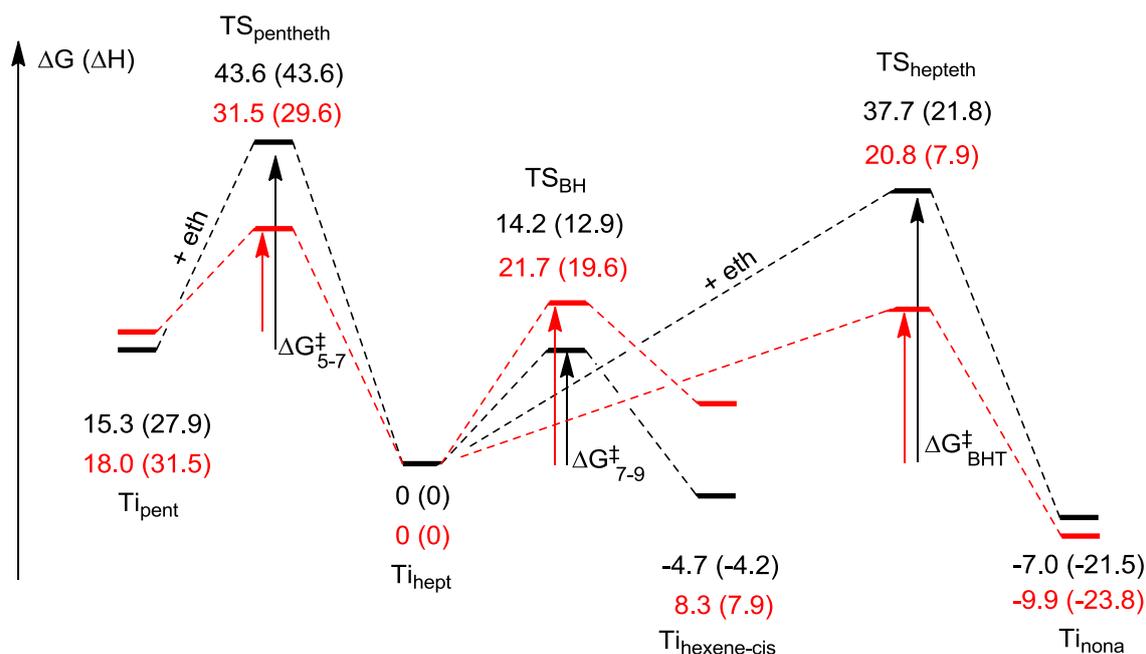


Schéma 57 : Profil des enthalpies libres de (Prop)Ti (en noir) et (Prop)Ti_D (en rouge) (ω B97XD / tzvp (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti)).

L'équipe de de Bruin a effectué une étude consistant à évaluer théoriquement le pouvoir dissociant du pendant arène sur le système de trimérisation de l'éthylène [(Cp-Arène)TiCl₃]. Cette étude révélait une relation entre cette énergie et les résultats catalytiques.^[22] Nous avons voulu appliquer la même stratégie et voir si le complexe (biPh)Ti comportait une énergie de dissociation plus importante ne permettant pas une dissociation du méthoxy. Sur ce complexe, une série de scans de l'énergie en fonction de la distance Ti-O(OMe) est effectuée. Ces scans montrent que l'énergie augmente comme attendu lors de l'éloignement de l'atome d'oxygène. Pour une valeur relative de 0 kcal/mol à la distance d'équilibre (Ti-O 2,083 Å), l'énergie calculée pour une élongation de 1,0 Å (soit une Ti-O 3,083 Å) vaut 14,2 kcal/mol. Cette énergie n'est pas très élevée, et par conséquent peut être franchie dans les conditions expérimentales. Cette donnée montre que l'énergie de dissociation du méthoxy ne peut pas être prise en compte comme élément discriminant de notre système au niveau théorique.

L'étude théorique nous apprend que la décooordination du méthoxy est un paramètre à éviter pour nos systèmes catalytiques. En revanche, les calculs théoriques ne permettent pas d'établir une différence d'énergie de dissociation entre un système de polymérisation et de trimérisation. Des études expérimentales sont menées pour définir le caractère plus ou moins hémilabile de nos systèmes.

Une étude RMN en température est menée pour tenter de dissocier le troisième coordinaat. Des études similaires ont été réalisées dans le cas des systèmes de trimérisation [(Cp-

Arène)TiCl₃] permettant de déterminer la température de coalescence de ces systèmes.^[23] Dans un tube RMN, le complexe est solubilisé dans du toluène-d₈ puis une analyse RMN ¹H est effectuée en augmentant la température. Ces analyses sont réalisées à 30°C, 50°C et 80°C avec les quatre précurseurs catalytiques **2a-d**. Le déplacement chimique des protons du méthoxy est utilisé comme indicateur pour évaluer sa décoordination.

Le premier complexe testé est le complexe **2a** de référence (Figure 75). On remarque sur les trois spectres que les signaux sont identiques. Il n'y a pas de déplacement chimique du pic correspondant au méthoxy à 4,07 ppm. Ceci montre une coordination relativement forte du méthoxy sur le titane.

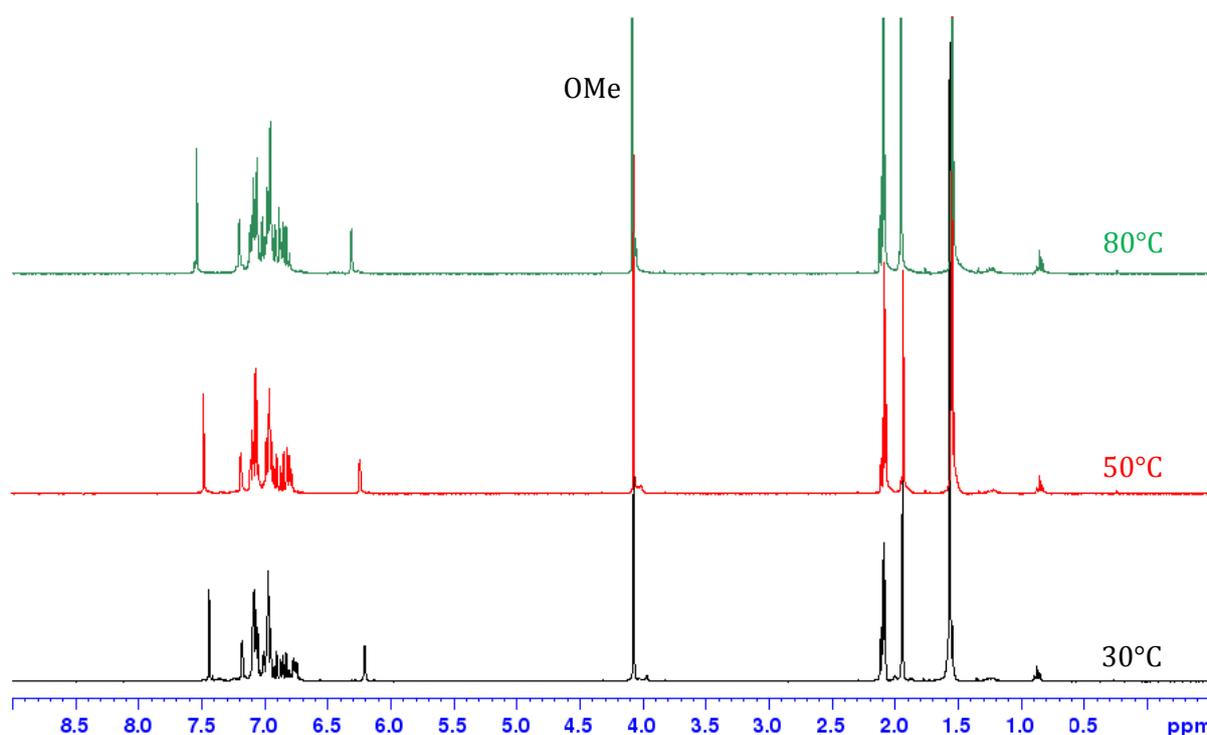


Figure 75 : Spectre RMN ¹H du complexe **2a** à 30°C (courbe noire), 50°C (courbe rouge), et 80°C (courbe verte).

Le même exercice est effectué sur les trois autres complexes **2b-d**. Les mêmes observations sont faites, le déplacement chimique des protons du méthoxy n'est pas modifié en augmentant la température.

Sur les précurseurs catalytiques, le groupement méthoxy reste coordonné au titane même à 80°C. Cette étude montre que le groupement méthoxy est fortement coordonné au titane et met en avant la stabilité de nos complexes à haute température en solution. Comme aucune différence entre les quatre complexes est observée, la température ne peut être utilisée comme élément discriminant.

Une seconde étude est effectuée en mettant en compétition le troisième donneur du complexe avec un autre ligand donneur fort. Cette méthode consiste à introduire en solution un compétiteur fort tel que la pyridine ou le THF avec nos précurseurs catalytiques. Comme dans l'étude précédente, cette procédure est testée sur nos quatre complexes **2a-d** en introduisant le THF comme nouveaux donneurs. Le déplacement chimique des protons du méthoxy en RMN ^1H reste notre indicateur pour déterminer la coordination ou non du troisième donneur

Le complexe **2a** de référence est testé en premier. Dans un tube RMN, le complexe est dissout dans du CD_2Cl_2 puis est ajouté environ 15 équivalents de THF. Les signaux RMN du THF étant proches des signaux du méthoxy, nous avons utilisé du THF deutéré permettant de s'affranchir d'un possible recouvrement des pics. Deux spectres RMN ^1H ont été enregistrés avant et après ajout du THF (Figure 76). On remarque une modification des signaux RMN du complexe après ajout de THF.

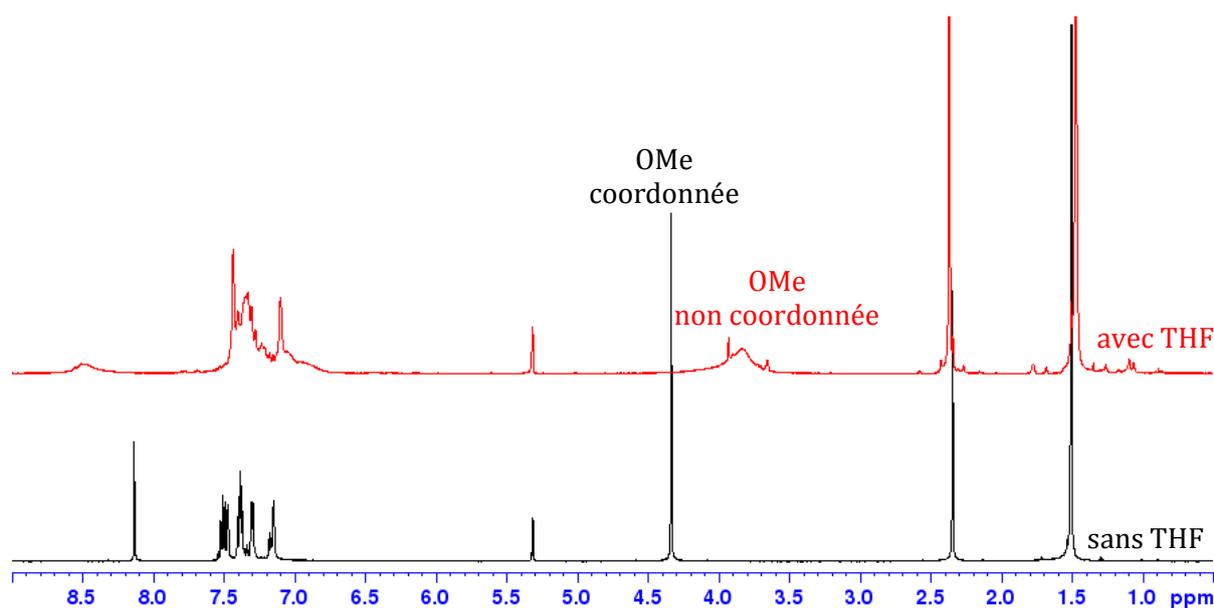


Figure 76 : Spectre RMN ^1H du complexe **2a** avant (courbe noire) et après (courbe rouge) ajout de THF.

Les protons du méthoxy avant ajout du THF sont à 4,34 ppm. Après ajout, le pic correspondant est déplacé (vers 3,8 ppm) sous la forme d'un signal large. La position de ce signal, proche du ligand libre (3,71 ppm) indique que le méthoxy n'est plus coordonné au titane (Schéma 58). On peut supposer que le THF se coordonne au titane et que le méthoxy lui se décoordonne car le THF est un meilleur donneur. Les signaux larges pour le méthoxy et pour le proton de l'imine vers 8,5 ppm indiquent la présence d'un phénomène dynamique.

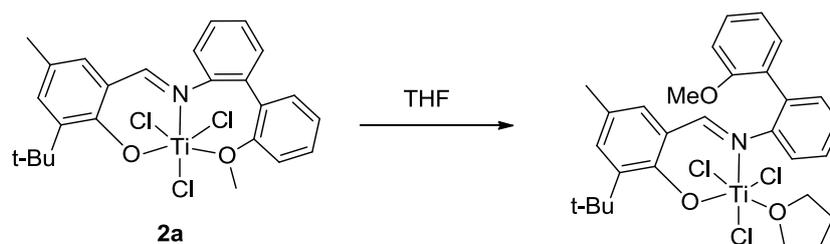


Schéma 58 : Compétition du méthoxy et du THF pour le complexe **2a**.

La même procédure est appliquée au précurseur catalytique **2d**. La RMN ^1H ne montre pas les mêmes différences que pour le complexe **2a** (Figure 77). Les protons du méthoxy ne sont que très peu déplacés (de 4,29 à 4,24 ppm) par l'action du THF. Ceci montre que le troisième donneur est toujours coordonné au titane. En revanche, plusieurs signaux RMN sont devenus larges, indiquant des phénomènes dynamiques présents en solution. On peut supposer qu'une interaction entre le complexe **2d** et le THF se produit.

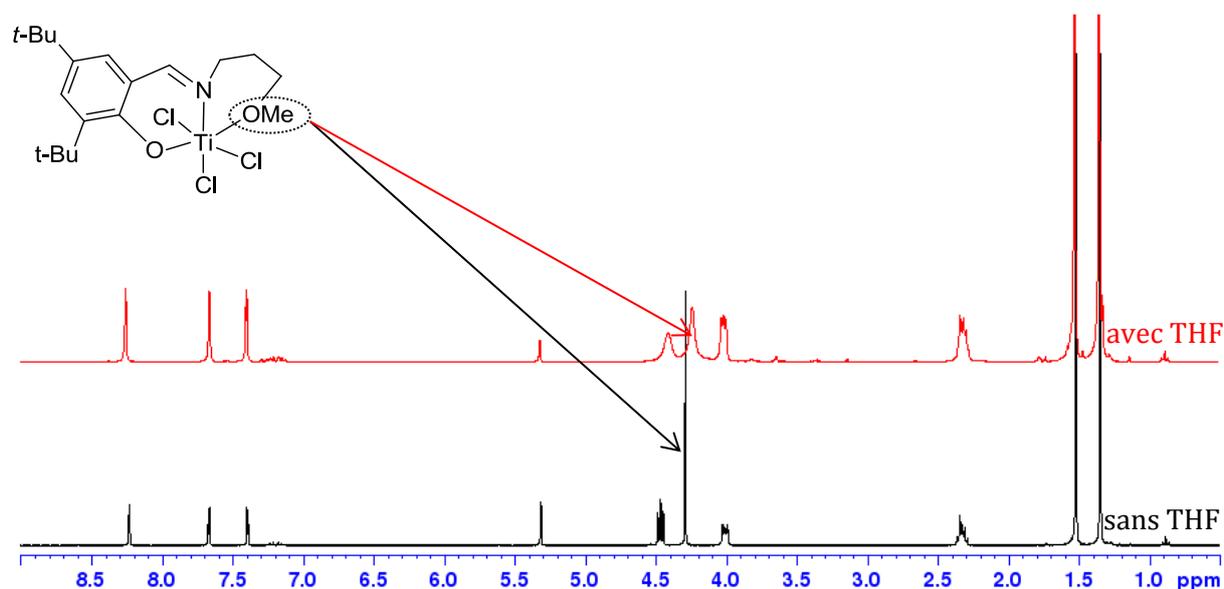


Figure 77 : Spectre RMN ^1H du complexe **2d** avant (courbe noire) et après (courbe rouge) ajout de THF.

Pour poursuivre l'étude, ce protocole a été testé avec des complexes ne produisant que du polyéthylène. Le complexe **2c** est mis en contact avec le THF pour analyser le pouvoir donneur de son troisième coordinaat. Les deux spectres RMN ^1H ne montrent aucun changement (Figure 78). Malgré l'ajout du THF le déplacement du méthoxy reste à 4,31 ppm. Le signal reste un pic fin même après ajout du THF indiquant qu'il n'y a pas de phénomène dynamique. Cette analyse montre que le THF n'interagit pas avec le complexe.

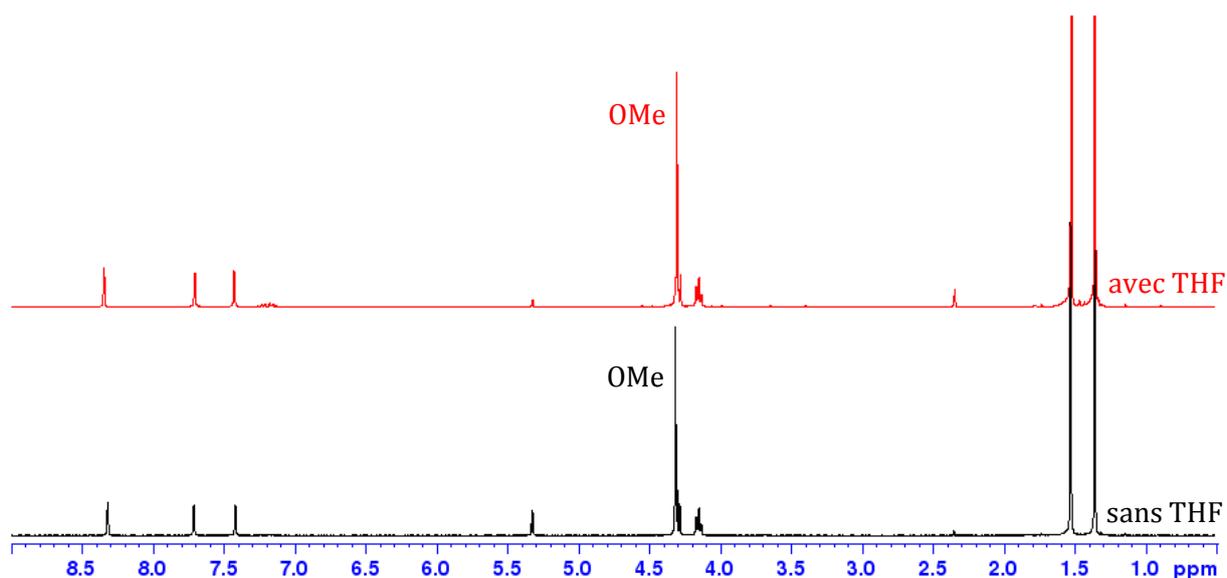


Figure 78 : Spectre RMN ^1H du complexe **2c** avant (courbe noire) et après (courbe rouge) ajout de THF.

Pour finir, le complexe **2b** a également été mis en compétition avec le THF. Comme pour le complexe **2c**, le THF n'interagit pas avec le complexe, le méthoxy restant coordonné au titane.

L'utilisation d'un compétiteur comme le THF avec nos complexes permet de différencier le pouvoir donneur des troisièmes coordinats. L'interaction de ces complexes avec le THF peut être reliée aux résultats catalytiques. Une gradation de la décoordination du troisième donneur en fonction de la sélectivité en hexène-1 du système catalytique est observée. Le complexe **2a** conduisant à la formation majoritaire d'hexène-1 est le seul complexe où le THF déplace le méthoxy dans la sphère de coordination du titane. Pour les complexes **2b** et **2c**, produisant exclusivement du polyéthylène, le THF n'interagit pas avec ces précurseurs catalytiques. Pour finir, le THF sur le complexe **2d**, conduisant à une légère sélectivité en hexène-1, interagit avec le complexe sans pour autant le décoordonner.

IV-4 Conclusion

Les calculs DFT avec le couple $\omega\text{B97XD} / \text{tzvp}$ (C,H,N,O), def2-tzvp (Ti) ont permis de montrer que le passage par un mécanisme métallacyclique pour le système de trimérisation au titane corrèle les résultats expérimentaux. En revanche, la transposition de ces calculs à un système de polymérisation n'a pas mené à des résultats cohérents. Les calculs ne prédisent la formation de polyéthylène que lorsque le groupement méthoxy n'est pas coordonné au titane au cours du cycle catalytique. Par le calcul, la différence d'énergie de dissociation entre l'espèce active $(\text{biPh})\text{Ti}$ et $(\text{Prop})\text{Ti}$ est trop faible pour être un descripteur de nos systèmes. L'introduction d'un compétiteur fort avec nos complexes a montré une certaine hémilabilité du

troisième donneur de nos complexes. Le système **2a**, produisant sélectivement de l'hexène-1, possède le troisième donneur avec le plus faible pouvoir de chélation. Ces résultats sont en contradiction avec les conclusions données à la fin de l'étude DFT.

Pour résumer, les calculs théoriques ont montré que le méthoxy doit rester coordonné au titane tout au long du cycle catalytique mais une coordination trop forte amène à des systèmes de polymérisation. Les résultats catalytiques sont par conséquent liés au caractère hémilabile du troisième donneur. Ces observations peuvent être mises en relation avec des résultats similaires sur les système de trimérisation [(Cp-Arène)TiCl₃].^[23]

L'analyse théorique n'a toutefois pas réussi à expliquer clairement la différence mécanistique entre les systèmes de polymérisation et le système de trimérisation. Les hypothèses effectuées au départ des calculs DFT semblent être trop contraignantes. Le passage par un mécanisme métallacyclique pour la trimérisation ou la polymérisation ne permet pas une différenciation des deux systèmes. Il n'est pas souhaitable d'éluder la phase d'activation, qui sera discutée dans la suite de cette partie.

V- Réflexion sur la génération du Ti(III) en solution

La découverte d'un nouveau système catalytique pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène découle très souvent de l'interaction complexe entre un précurseur métallique, un ligand et un co-catalyseur. Dans ce contexte, la phase d'activation (interaction du précurseur métallique et du co-catalyseur) constitue une étape clé du processus. Il a été montré que cette phase pouvait dans certains cas être responsable d'un basculement de réactivité d'un système de polymérisation vers un système d'oligomérisation sélective de l'éthylène.^[24]

Talsi et Redshaw^[19] ont récemment étudié par RPE, l'impact du co-catalyseur (MAO/MMAO) sur la proportion de Ti(III) généré au départ du système développé par Fujita (Schéma 59). En présence de MAO, moins de 10% de Ti(III) a été observé. Cette quantité atteint près de 50% lorsque le MAO est substitué par le MMAO durant la phase d'activation. Parallèlement, la quantité de polyéthylène observée lors de la catalyse est supérieure lorsque le système à base de titane est activé par le MMAO. L'augmentation de la quantité de polyéthylène semble donc avoir un lien avec la quantité de Ti(III) présente dans le milieu. Ce constat avait déjà été rapporté par ailleurs sur des complexes phénoxy-imine du titane.^[25]

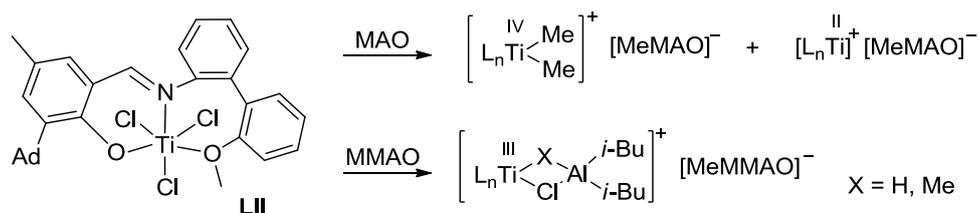


Schéma 59 : Espèces catalytiques présentes selon l'activateur utilisé.

Nous avons souhaité développer cette approche dans notre cas afin de vérifier si la différence de réactivité entre les complexes **2a** (trimérisation) et **2d** (polymérisation) pouvait être liée à la proportion de Ti(III) généré dans le milieu. Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement du complexe **2a** après activation au MAO en absence d'éthylène. Dans un tube RPE, le complexe **2a** est mis au contact de 500 équivalents de MAO. Des scans RPE sont enregistrés toutes les 2 minutes afin de suivre l'évolution de la quantité de Ti(III) dans le temps (Figure 79).

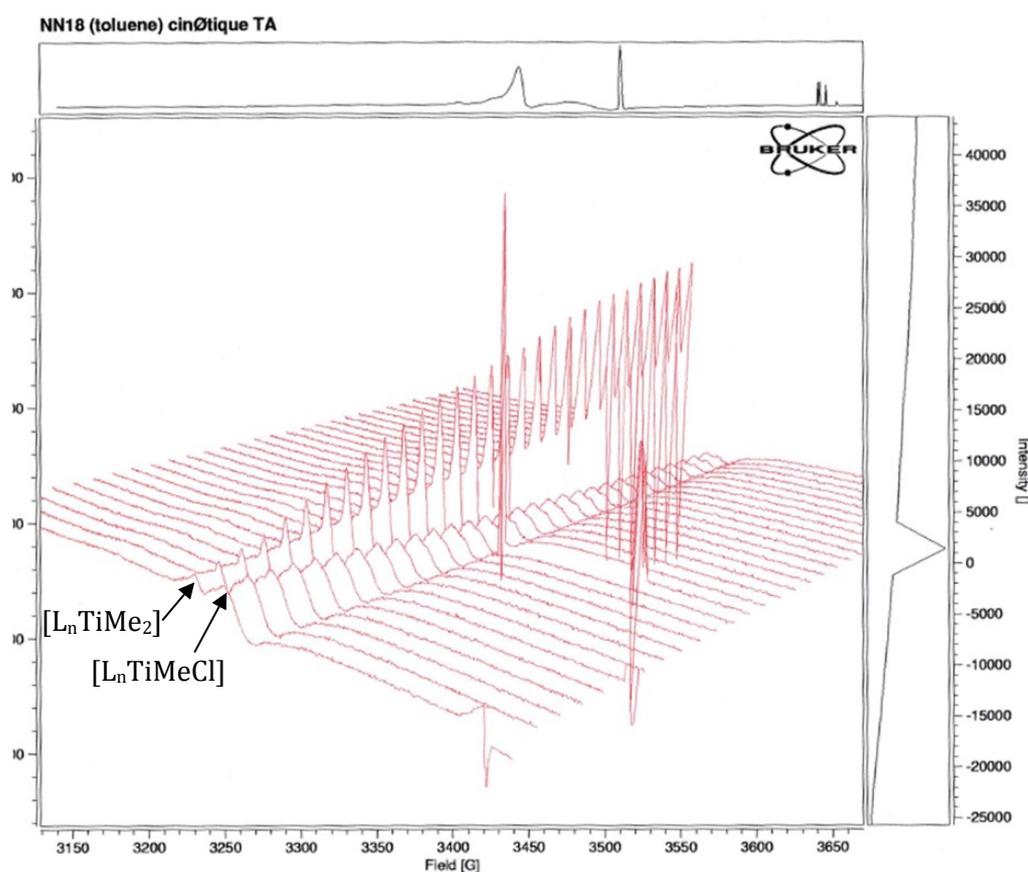


Figure 79 : Spectres RPE suivant l'évolution du complexe **2a** activé par le MAO.

On remarque que deux espèces de Ti(III) différentes sont présentes. La première espèce diminue au cours du temps et semble être une espèce encore partiellement chlorée $[\text{L}_n \text{TiMeCl}]$. La seconde elle augmente au cours du temps, il pourrait s'agir d'une espèce de type $[\text{L}_n \text{TiMe}_2]$

totaleméthylée. A température ambiante, on ne peut pas observer d'espèce totalement chlorée à cause de la réactivité du MAO.

On observe que la quantité de Ti(III) totale augmente dans le temps. Cette observation est intéressante car elle peut nous permettre de confirmer que les espèces de Ti(III) sont à l'origine de la production du polyéthylène. Pour cela un test a été réalisé en laissant évoluer le complexe **2a** au contact du MAO durant 1h30 avant de l'engager en catalyse (pressurisation éthylène). La première observation que l'on peut faire est qu'après 1h30, la couleur de la solution n'a pas évoluée et qu'elle reste jaune comme au départ (pas de dégradation apparente de la solution). Les résultats du test catalytique réalisé ensuite sont exposés dans le Tableau 34 et comparés à ceux d'un test de référence (pas de vieillissement de la solution catalytique). Pour un meilleur comparatif, la durée des tests est identique.

Tableau 34 : Performances catalytiques du complexe **2a** avec pré-activation.

Entrée	Complexe	Temps d'activation	Temps (min)	Activité (kg/g _{Ti} /h)	Produits formés (%pds) ^a		
					C ₆ (C ₆ =)	C ₁₀	PE
1	2a	-	35	185	82 (99+)	15	1
2 ^b	2a	1h30	35	100	76 (99+)	12	10

Conditions : toluène (10mL), 10 bars, 30°C, 2 μmol Ti, MAO, Al/Ti = 500. ^a C₄, C₈, C₁₂, C₁₄ sont détectés en très faible quantité (<0,5%). ^b Al/Ti = 550.

On peut remarquer que le comportement du catalyseur est impacté par cette étape de vieillissement de la solution catalytique. L'activité et la sélectivité du système catalytique chutent de manière significative. Parallèlement, on observe une augmentation importante de la quantité de polyéthylène formé. En absence de vieillissement (entrée 1) seulement 120 mg de polymère est formé. Après 1h30 de pré-activation (entrée 2), la quantité de polymère formé a augmenté avec la quantité de Ti(III) pour atteindre 470 mg. Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle le Ti(III) serait responsable (en partie en tout cas) de la production de polyéthylène.

De manière à affiner ces résultats, nous avons dans un second temps tenté de quantifier précisément le Ti(III) présent après activation des complexes **2a** et **2d**. Pour être le plus représentatif possible cette étude a été réalisée en présence d'éthylène. Pour quantifier le Ti(III), il est nécessaire d'effectuer une courbe d'étalonnage. Pour effectuer cette calibration, plusieurs solutions de complexe de [Cu(acac)₂] sont analysées par RPE avec des concentrations en cuivre variables.

Les échantillons de complexes **2a** et **2d** sont ensuite préparés dans des tubes RPE sous atmosphère d'éthylène en présence de MAO. Les échantillons sont ensuite plongés dans l'azote liquide avant l'enregistrement des spectres pour éviter toute dégradation des espèces formées. Voici les deux spectres obtenus, le graphique du haut représentant l'analyse faite avec le complexe **2a** et celui du bas avec le complexe **2d** (Figure 80).

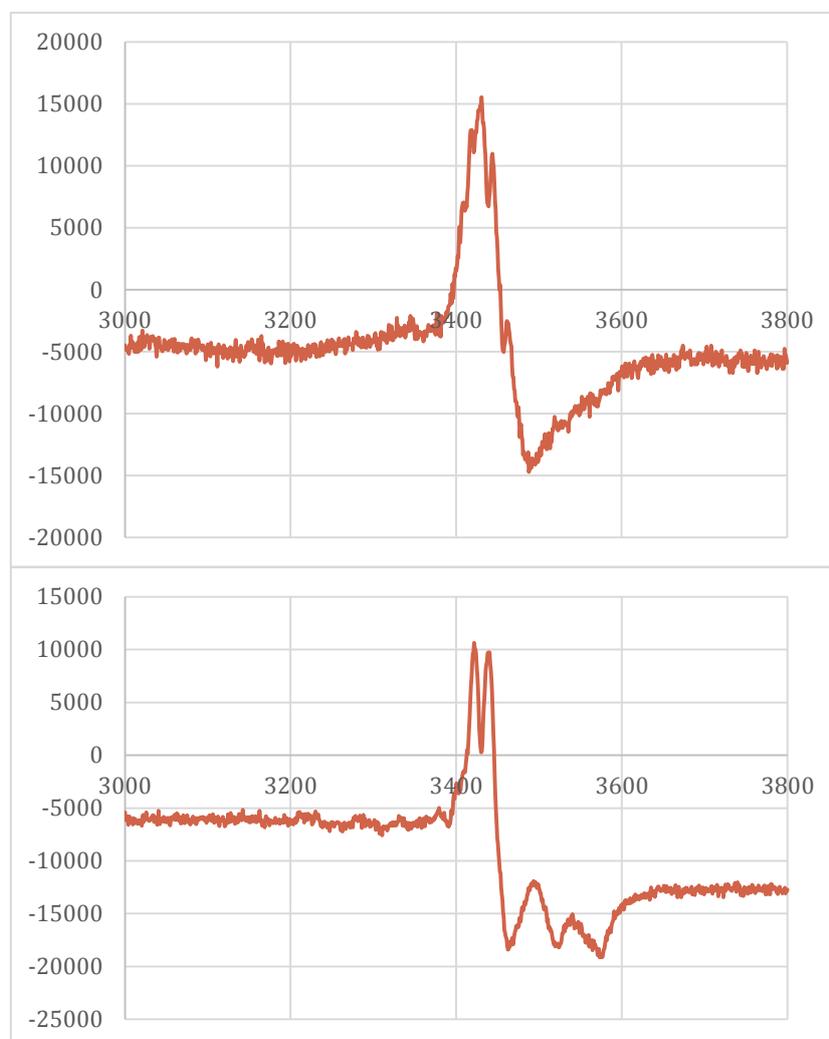


Figure 80 : Spectres RPE pour les complexes **2a** et **2d** (**2a** : en haut ; **2d** : en bas).

Il semblerait que le complexe **2a** conduise à la formation d'une seule espèce de Ti(III). Le spectre du complexe **2d** est quant à lui plus difficile à analyser mais il semblerait que plusieurs espèces de Ti(III) soient présentes dans le milieu. Il n'a malheureusement pas été possible de les identifier de manière précise.

Malgré cette incertitude, il a été possible d'accéder à la quantité de Ti(III) en se rapportant à la courbe d'étalonnage. Pour le complexe **2a**, la quantité de Ti(III) est estimée à 4,2%. Cette faible quantité est en accord avec les résultats décrits par Talsi. Il est concevable de

penser que la faible quantité de polymère formé avec le complexe **2a** est due au Ti(III). Une intégration similaire pour le complexe **2d** a montré que la quantité de Ti(III) présent après activation au MAO est également très faible (5,0%) ce qui n'était pas attendu. Il est donc difficile sur cette base de conclure sur le rôle du Ti(III) dans la différence de comportement catalytique entre les complexes **2a** et **2d**.

VI- Conclusion

Ce chapitre a porté sur le mécanisme privilégié par les complexes synthétisés précédemment. Des études ont été menées afin d'élucider les espèces actives et les mécanismes mis en jeu lors de la trimérisation et la polymérisation de l'éthylène avec l'évaluation de quatre complexes différents (**2a-2d**).

Dans un premier temps, la stratégie de Bercaw d'étudier le système à partir d'un complexe trialkylé a été tentée. Malheureusement la sensibilité de ces complexes et peut-être aussi la différence de réactivité entre ces complexes n'a pas permis l'obtention des espèces souhaitées. D'autres moyens ont été mis en œuvre pour étudier le mécanisme.

Une étude du comportement redox des précurseurs catalytiques a été réalisée à l'aide de la voltampérométrie cyclique. L'analyse des voltamogrammes a mis en avant des différences au niveau des potentiels redox entre les systèmes de polymérisation et le système de trimérisation. L'allure du voltamogramme du complexe **2d**, complexe produisant à la fois du polyéthylène et de l'hexène-1 se rapproche du complexe **2a** de trimérisation. L'ajout de MAO n'étant pas possible avec ce type d'analyse, l'étude n'a pas permis d'observer le comportement des catalyseurs une fois activés. Toutefois on peut imaginer la voltampérométrie cyclique comme une technique utilisée en amont du test catalytique permettant d'avoir une idée sur le comportement global du catalyseur.

L'utilisation d'une α -oléfine longue a mis en lumière une nouvelle criticité du système de trimérisation. Alors que le complexe trialkylé activé par le $[B(C_6F_5)_3]$ avec des oléfines longues décrit par Bercaw possédait une sélectivité pour la réaction de trimérisation, l'activation du précurseur catalytique **2a** avec le MAO ne permet pas de former sélectivement des produits de trimérisation et isomérise majoritairement le pentène-1. Cette réactivité montre l'importance et la nécessité d'utiliser l'éthylène comme réactif.

Une étude du cycle catalytique a été effectuée grâce à des calculs DFT. Ces calculs ont été réalisés sur un système de trimérisation et un système de polymérisation à partir d'hypothèses émises sur les espèces actives dans les deux cas. Après avoir choisi le bon couple fonctionnelle/base prenant en compte les phénomènes entropiques du système, ces calculs ont confirmé les données expérimentales de la littérature et le passage par un mécanisme métallacyclique pour la formation d'hexène-1. En revanche, aucune distinction possible n'a été observée avec le système de polymérisation. En partant d'une espèce active Ti(II) cationique, d'après les calculs, le catalyseur **2d** devrait former majoritairement de l'hexène-1. Une nouvelle hypothèse est émise sur la décoordination du troisième donneur mais une étude RMN n'abonde pas dans le même sens. Le complexe **2a** s'est montré être le complexe possédant le groupement méthoxy le plus faiblement coordonné au titane. En effet, en présence d'un compétiteur fort en solution, le complexe **2a** est le seul dont le THF remplace le méthoxy dans la sphère de coordination du métal.

L'étude RPE a permis de s'intéresser aux espèces présentes après activation au MAO. Il est apparu qu'une proportion faible de Ti(III) était présente directement après activation au MAO et ce Ti(III) pouvait être une espèce responsable de la production de polymère. En présence d'éthylène, l'activation des complexes **2a** et **2d** n'a montré aucune différence au niveau de la quantité de Ti(III) formé. Cette faible quantité pour le complexe **2d** ne permet pas de conclure que le Ti(III) est le seul responsable de la formation de polyéthylène.

Le degré d'oxydation du titane et la phase d'activation semble être les éléments clés pour différencier les deux systèmes. Un schéma explicatif représentant plusieurs voies possibles est donné à la fin de cette partie. Nous avons tenté ici de décrire les possibles chemins réactionnels pour le système de trimérisation et les systèmes de polymérisation au regard de toutes les expériences décrites dans ce manuscrit.

Le système de trimérisation **2a** forme très majoritairement de l'hexène-1 à partir d'éthylène. La voie d'obtention de l'hexène-1 a été très bien caractérisée notamment par Bercaw et confirmée par l'étude DFT (voie A). L'action du MAO permet une trialkylation du complexe de départ entraînant une décoordination du troisième donneur. Cette décoordination a été démontrée par une structure aux rayons X. Le MAO permet ensuite d'abstraire un groupement méthyle pour former un Ti(IV) cationique. L'insertion d'éthylène puis une β -H élimination suivie d'une élimination réductrice permet de atteindre une espèce Ti(II) cationique responsable de la formation d'hexène-1.

Néanmoins une part non négligeable de polyéthylène est formée. En considérant que le MAO synthétise de façon complète l'espèce trialkylée grâce à l'hémilabilité du troisième donneur, deux voies sont envisageables pour la formation du polymère. La première voie (voie B) consiste à former le complexe Ti(IV) cationique comme dans la voie A. En revanche à ce stade, les deux mécanismes se différencient avec la formation de polyéthylène par insertions successives d'éthylène dans la liaison Ti-Me. Dans ce cas, l'espèce active est un Ti(IV) cationique avec un mécanisme classique de polymérisation. L'étude RPE a également montré qu'une espèce Ti(III) est formée au cours de l'activation. La voie E représente la possible formation d'une espèce Ti(III) active vis-à-vis de l'éthylène. Une étude menée par Po a montré que l'espèce présente en polymérisation de l'éthylène était une espèce Ti(III) cationique.^[26] Le TMA présent dans le MAO réduit le Ti(IV) en Ti(III) formant un radical méthyle. Ce radical peut initier une polymérisation radicalaire de l'éthylène mais est un mauvais initiateur donc il est plus probable qu'il forme de l'éthylène par addition de deux radicaux. Le Ti(III) neutre subit ensuite l'abstraction d'un groupement méthyle formant une espèce Ti(III) cationique. Une voie similaire peut donc être envisagée dans notre cas. L'étude menée par Redshaw a montré que l'addition de TMA ou TEA avec le complexe formait une espèce Ti(III) de type L_nTiR_2 , espèce formé après réduction d'une espèce alkylée.^[19] Le MAO semble nécessaire pour former une espèce active en polymérisation de l'éthylène. En effet, des tests réalisés en présence de TMA et de TEA ont montré une dégradation immédiate du système (voie F). Les alkylaluminiums étant des réducteurs forts, on peut imaginer l'obtention d'une espèce Ti(II). L'étude de Redshaw montre la formation de $[L_nTi(II)R]$ sans expliquer son mécanisme de formation. Cette espèce n'est pas stabilisée par le MAO qui forme une cage autour du complexe, elle peut subir une réaction de disproportionation formant une espèce Ti(IV) et une espèce Ti(0) caractérisée par une solution de couleur noire. Ces deux espèces sont par la suite inactives vis-à-vis de l'éthylène.

De leurs côtés, les systèmes de polymérisation exclusifs **2b-c** ne forment pas d'espèce Ti(II) cationique (voie A) d'après les résultats issus des calculs théoriques. Pour le système **2d** formant légèrement de l'hexène-1, on peut supposer qu'une petite quantité de Ti(II) cationique est synthétisée après activation au MAO. En revanche, ces systèmes forment très majoritairement du polyéthylène pouvant s'expliquer par quatre mécanismes donnant des espèces actives.

L'espèce Ti(III) déjà décrite au-dessus (voie E) est effectivement responsable de la formation d'une partie du polymère. En revanche, la faible quantité de Ti(III) ne peut pas expliquer la totalité du polymère formé et ne peut pas expliquer le comportement global des systèmes de polymérisation vis-à-vis de l'éthylène.

Les espèces Ti(IV) cationiques semblent être les espèces prédominantes pour l'obtention de polyéthylène. La formation de ces espèces peut s'expliquer de trois manières différentes. Après la formation d'une espèce trialkylée, l'activation par le MAO peut mener à une espèce Ti(IV) cationique où les insertions successives d'éthylène produisent du polymère (voie B).

La RMN des complexes avec un compétiteur fort a permis de montrer que les complexes **2b-d** comportaient un troisième donneur plus fort. Cette caractéristique peut engendrer des différences lors de la phase d'activation et notamment une non décooordination du troisième donneur. Dans ce cas, on peut supposer que le MAO ne dispose pas d'assez de place pour effectuer une trialkylation totale du précurseur catalytique. Une étude de Hagen sur les systèmes de trimérisation de l'éthylène $[(Cp-Arène)TiCl_3]$ a notamment montré que la dernière étape de trialkylation était la plus lente et la plus difficile à réaliser.^[27] Hagen a également montré que les espèces partiellement méthylées étaient responsables de la formation de polyéthylène. En partant de cette hypothèse, de nouvelles espèces peuvent être considérées. L'alkylation partielle du complexe mène à une espèce diméthylée comportant encore un chlore (voie C). Le MAO peut abstraire le chlore et revenir à la voie A ou alors abstraire un groupement méthyle pour former une nouvelle espèce Ti(IV) cationique. La préférence d'atomes abstraits dans le cas du MAO n'a jamais été décrite dans la littérature. Cette espèce peut ensuite insérer une molécule d'éthylène. La présence d'un chlore dans la sphère de coordination ne permet pas l'élimination réductrice et la formation d'une espèce Ti(II) cationique. Les insertions successives d'éthylène suivies d'une β -H élimination mènent à la formation majoritaire de polyéthylène. Une dernière voie peut être envisagée (voie D) consistant seulement en la mono-alkylation du précurseur catalytique à cause de la coordination du troisième donneur. L'abstraction d'un chlore amène à la formation d'un Ti(IV) cationique avec une liaison Ti-Me où s'insère l'éthylène et une liaison Ti-Cl. L'espèce cationique formée est identique à celle obtenue précédemment par la voie C, seule la nature du contre-ion est modifiée ($[MeMAO]^+$ ou $[ClMAO]^+$). Par la suite, l'élimination réductrice ne peut pas s'opérer et amène à la formation de polyéthylène.

VII- Experimental part^[1]

VII-1 General

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-M-Braun). NMR solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3 Å molecular sieves. NMR spectra (^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, ^{31}P , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) were measured on a BRUKER 300 MHz spectrometer at 25°C. GC-MS analyses were recorded on an Agilent 6890 N apparatus equipped with a PONA or HP-5-MS column and an Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer. GC analyses were performed on Agilent 6850 series II device equipped with auto samplers and fitted with PONA columns. DSC analyses were performed on TA instrument Q100. With exception of the compounds given below, all reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification. 1-pentene was supplied by Sigma Aldrich and passed through a plug of neutral alumina prior to use. MAO was supplied by Chemtura as a 10% solution in toluene. Procedure for ligands 1a-d and complexes 2a-d was described in Chapter II.

VII-2 Cyclic voltammetry

Tables with peak electrochemical potentials (in V vs. Fc/Fc^+) for ligands 1a-1d and complexes 2a-d in CH_2Cl_2 (0.1 M $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$) with a scan rate of 50 mV/s.

Ligands	E_{aL}	E_{cL}
1a	1.01	-
1b	1.00	0.72
1c	0.95	0.71
1d	0.96	0.64

Complexes	E_{a1}	E_{c1}	E_{a2}	E_{c2}	E_{aL}
2a	-0.52	-0.73	-0.89	-1.15	0.86
2b	-0.49	-0.69	-0.92	-1.07	-
2c	-0.41	-0.61	-0.62	-0.71	1.16
2d	-0.40	-0.67	-0.68	-0.81	1.19

^[1] Pour les besoins des publications actuellement en cours de préparation ou déjà soumises, cette partie a été rédigée directement en anglais.

VII-3 DFT Calculations

Calculations for energies were performed with the Gaussian 09 suite of programs.^[28] Functionals B3PW91,^[29] ω -B97X-D,^[30] M06 were used without any change. Basis set Def2-tzvp^[31] and tzvp were taken on the EMSL website. Basis set 6-31g* were used directly. Stable states were identified as no negative frequency and transition states as only one. If necessary, an IRC calculation was realized to prove the position of the transition state.

VII-4 NMR experiments

High temperature NMR: A titanium precatalyst solution in toluene-d8 in a NMR tube was analyzed by ¹H NMR spectroscopy at 30°C, 50°C and 80°C, thereby demonstrating the coordination of methoxy group on titanium center. Then the sample return to 30°C to observe the reversibility of phenomenon.

NMR experiments with additional donor: A titanium precatalyst solution in CD₂Cl₂ in a NMR tube was treated with THF-d8 (*ca.* 15 equiv.) at room temperature. The sample was analyzed by ¹H NMR spectroscopy, thereby demonstrating the coordination of THF on titanium center.

VII-5 Catalytic experiments

Oligomerization of ethylene: Reactions were carried out in a 35 mL stainless steel autoclave equipped with a mechanically stirred. The autoclave was preheated to 100°C and flushed with nitrogen cycles then cooled to room temperature. Before injection, titanium pre-catalyst **2a** solution in toluene was premixed in schlenk with 500 equivalents of MAO solution in toluene and stirred during 1h30. The reactor was then pressurized with ethylene and heated at 30°C. During the reaction, the pressure was maintained constant with a replenishing flow of ethylene. After 35 minutes, the reaction was stopped, the autoclave cooled to 10°C and depressurized. The residual MAO was quenched with acidic methanol then a 10% H₂SO₄ aqueous solution. The organic phase was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the distribution of the oligomers obtained. The polymer formed was dried at 100°C overnight.

Oligomerization of 1-pentene: Reactions were carried out in a schlenk equipped with a magnetically stirred. The schlenk was flushed with vacuum/Argon cycles. It was filled with 1-pentene as a solvent, 500 equivalents of MAO solution in toluene and titanium pre-catalyst (**2a** or **2d**) solution in toluene. The schlenk was then closed and stirred during 4 hours. After, the

reaction was stopped, the schlenk was cooled with cold bath. The residual MAO was quenched with acidic methanol then a 10% H₂SO₄ aqueous solution. The organic phase was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the distribution of the oligomers obtained.

Co-oligomerization ethylene/1-hexene: Reactions were carried out in a 35 mL stainless steel autoclave equipped with a mechanically stirred. The autoclave was preheated to 100 °C and flushed with nitrogen cycles. After cooling to room temperature, the autoclave was filled with 500 equivalents of MAO solution in toluene and titanium pre-catalyst **2a** solution in toluene. The reactor was then pressurized with ethylene and heated at 30°C. During the first step, the pressure was maintained constant with a replenishing flow of ethylene. After 20 minutes, the autoclave was closed and stirred another 1 or 4 hours without replenishing flow of ethylene. Then the reaction was cooled to 10°C and depressurized. The residual MAO was quenched with acidic methanol then a 10% H₂SO₄ aqueous solution. The organic phase was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the distribution of the oligomers obtained. The polymer formed was dried at 100°C overnight.

Co-oligomerization 1-pentene/ethylene: Reactions were carried out in a 35 mL stainless steel autoclave equipped with a mechanically stirred. The autoclave was preheated to 100 °C and flushed with nitrogen cycles. After cooling to room temperature, the autoclave was filled with 1-pentene, 500 equivalents of MAO solution in toluene and titanium pre-catalyst **2a** solution in toluene. The reaction was heated at 30°C and stirred for 15 minutes. Then the reactor was pressurized with ethylene. During this reaction, the pressure was maintained constant with a replenishing flow of ethylene. After 35 minutes, the reaction was stopped, the autoclave cooled to 10°C and depressurized. The residual MAO was quenched with acidic methanol then a 10% H₂SO₄ aqueous solution. The organic phase was analyzed by gas chromatography (GC) to determine the distribution of the oligomers obtained. The polymer formed was dried at 100°C overnight.

Références

1. Sattler, A.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2013**, *32*, 6899–6902.
2. Sattler, A.; VanderVelde, D. G.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10790–10800.
3. Blok, Arno N. J.; Budzelaar, Peter H. M.; Gal, A. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2564–2570.
4. Tobisch, S.; Ziegler, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 5392–5405.
5. de Bruin, T. J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3404–3413.
6. Briggs, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674.
7. Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. *Organometallics* **2010**, *29*, 2394–2396.
8. Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10166–10167.
9. Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7704–7705.
10. Immel, T. A.; Grütze, M.; Späte, A.-K.; Groth, U.; Öhlschläger, P.; Huhn, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5790–5792.
11. Donzelli, A.; Potvin, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 741–750.
12. Quiroz-Guzman, M.; Oliver, A. G.; Loza, A. J.; Brown, S. N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11458–11468.
13. Elhabiri, M.; Sidorov, P.; Cesar-Rodo, E.; Marcou, G.; Lanfranchi, D. A.; Davioud-Charvet, E.; Horvath, D.; Varnek, A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3415–3424.
14. Keim, W.; Hoffmann, B.; Lodewick, R.; Peuckert, M.; Schmitt, G.; Fleischhauer, J.; Meier, U. *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 79–97.
15. Vogt, D. Oligomerization of ethylene to higher linear alpha olefins. In *Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds*; Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2002**, pp 245–258.
16. Christoffers, J.; Bergman, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 20–27.
17. Suttill, J. A.; Shaw, M. F.; McGuinness, D. S.; Gardiner, M. G.; Evans, S. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9129–9138.
18. Zijlstra, H. S.; Harder, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 19–43.
19. Soshnikov, I. E.; Semikolenova, N. V.; Ma, J.; Zhao, K.-Q.; Zakharov, V. A.; Bryliakov, K. P.; Redshaw, C.; Talsi, E. P. *Organometallics* **2014**, *33*, 1431–1439.
20. Yu, Z.-X.; Houk, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 808–811.
21. Chen, Y.; Credendino, R.; Callens, E.; Atiqullah, M.; Al-Harathi, M. A.; Cavallo, L.; Basset, J.-M. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1360–1364.
22. de Bruin, T. J. M.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 4864–4872.
23. Otten, E.; Batinas, A. A.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5298–5312.
24. Suttill, J. A.; McGuinness, D. S.; Evans, S. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5278–5285.
25. Wang, C.; Ma, Z.; Sun, X.-L.; Gao, Y.; Guo, Y.-H.; Tang, Y.; Shi, L.-P. *Organometallics* **2006**, *25*, 3259–3266.

-
26. Po, R.; Cardi, N. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 47–88.
27. Hagen, H.; Kretschmer, W. P.; van Buren, Frederik R.; Hessen, B.; van Oeffelen, Dominicus A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 237–247.
28. 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.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox D. J. *Gaussian 09, Revision B.01* **2010**,
29. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
30. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
31. Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.