

# Sommaire

---

<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE II : BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>7</b>
II.1. Introduction	9
II.2. Le ligand	10
II.3. Les précurseurs métalliques	12
II.4. L'activité catalytique	14
II.5. Autres applications des précurseurs	20
II.6. L'espèce activée	21
II.6.1. Les études expérimentales	21
II.6.2. Les études théoriques	25
II.6.3. Le cocatalyseur	26
II.7. D'autres catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine et leurs applications	29
II.8. Conclusion	32
Références bibliographiques	34
 <b>CHAPITRE III : MÉTHODOLOGIE</b>	 <b>43</b>
III.1. Introduction	45
III.2. Base théorique	45
III.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	46
III.2.2. Les méthodes semi-empiriques	47
III.2.3. Les méthodes <i>ab initio</i>	47
III.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	48
III.3.1. L'opérateur hamiltonien électronique	48
III.3.2. Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn	48
III.3.2.1. Le premier théorème HK	48
III.3.2.2. Le second théorème HK	50
III.3.3. La méthode Kohn-Sham	51
III.3.4. Les approximations LDA, LSDA et GGA	55
III.3.5. Les fonctionnelles hybrides	57
III.4. La méthode pseudospectrale	57
III.5. Choix de la fonctionnelle et des bases	59





<b>CHAPITRE VII : CARACTÉRISATION DE L'AGOSTICITÉ</b>	
<b>PAR DES CALCULS AIM</b>	<b>195</b>
VII.1. Introduction	197
VII.2. Méthode théorique	199
VII.3. Résultats et discussion	200
VII.3.1. Définitions possibles de l'agosticité	200
VII.3.2. Géométries et BCPs	201
VII.3.3. Une relation entre des paramètres géométriques et les propriétés locales de BCPs ?	205
VII.3.4. Les BCPs métal-méthyl agostiques	216
VII.4. Conclusions	219
Références bibliographiques	220

<b>ANNEXES</b>	<b>233</b>
ANNEXE A. Structures optimisées relatives au chapitre V	235
ANNEXE B. Table du coefficient Schulz-Flory et résultats d'analyses NBO relatifs au chapitre VI	241
ANNEXE C. Structures optimisées relatives au chapitre VII	247
ANNEXE D. Articles publiés dans le journal <i>Organometallics</i>	259

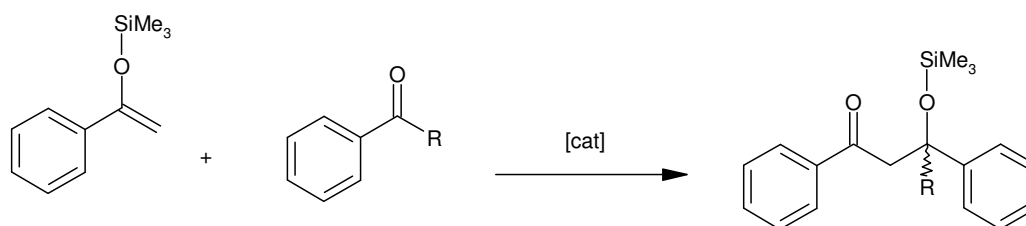
# Liste des abréviations et définitions

---

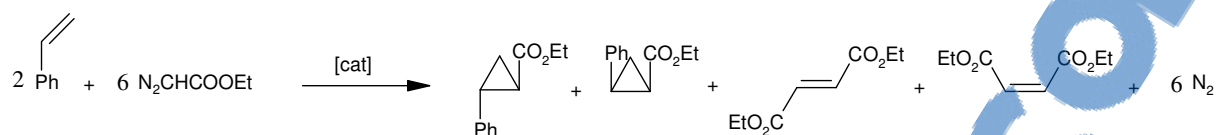
Å	Angström ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$ )
<i>ab initio</i>	"Depuis le début"
AIL	Ligne d'interaction atomique ( <i>Atomic interaction line</i> )
AIM	<i>Atoms-in-molecules</i> (voir QTAIM)
B88	Becke 1988
BCP	Point critique de liaison ( <i>Bond critical point</i> )
BHE	Élimination d'un hydrogène-β ( <i>β-hydrogen elimination</i> )
BHT	Transfert d'un hydrogène-β ( <i>β-hydrogen transfer</i> )
BO	Born-Oppenheimer
BP	Chemin de liaison ( <i>Bond path</i> )
BSSE	Erreur de superposition de bases ( <i>Basis set superposition error</i> )
Bu	Butyl
<i>i</i> -Bu	Isobutyl ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -)
<i>t</i> -Bu	Tertiobutyl ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> )
DRX	Diffraction des rayons X
Et	Éthyl
GGA	Approximation du gradient généralisé ( <i>Generalized gradient approximation</i> )
GP	Chemin de gradient ( <i>Gradient path</i> )
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg et Kohn
K	Degrés Kelvin (0°Celsius = 273,15 K)
KS	Kohn-Sham
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques ( <i>Linear combination of atomic orbitals</i> )
LDA	Approximation de la densité locale ( <i>Local density approximation</i> )
LSDA	Approximation de la densité de spin locale ( <i>Local spin density approximation</i> )
LYP	Lee-Yang-Parr
MAO	Methylaluminoxane
MMAO	<i>Modified methylaluminoxane</i> , AlMeO/Al- <i>i</i> -BuO = 3/1
Me	Méthyl
Mes	Mésityl, 2,4,6-triméthylphényl

MM	Mécanique moléculaire ( <i>Molecular mechanics</i> )
NBO	<i>Natural Bond orbital</i>
P	Pression
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PES	Surface d'énergie potentielle ( <i>Potential energy surface</i> )
QM	Mécanique quantique ( <i>Quantum mechanics</i> )
Ph	Phényl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
py	Pyridine
QTAIM	Théorie quantique "des atomes dans les molécules" ( <i>Quantum theory of atoms-in-molecules</i> )
ROMP	Polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle ( <i>ring-opening metathesis polymerization</i> ) - voir ci-dessous -
RX	Rayons X
SCF	<i>Self consistent field</i>
T	Température
Tf	Anion triflate, $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$
THF	Tetrahydrofurane
TS	État de transition ( <i>transition state</i> )
VWN	Vosko-Wilk-Nusair
ZPE	Énergie d'un système à la température 0 K ( <i>Zero point energy</i> )

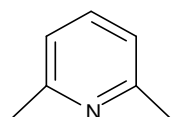
Aldolisation de Mukaiyama : réaction de condensation entre un éther énol silylé et un composé carbonylé. Par exemple:



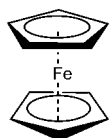
Cyclopropanation : transformation d'une liaison C-C insaturée en un cycle à trois atomes de carbone. Un exemple ci-dessous de cyclopropanation du styrène (avec les sous-produits de réaction venant de la dimérisation de l'éthyldiazoacétate):



2,6-lutidène ou 2,6-diméthylpyridine : base de formule suivante



Ferrocène :

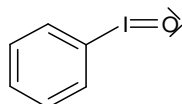


Hydrazone : espèce chimique de formule générale  $\text{R-NH-N=C<}$

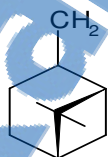
Hydrazine : molécule de formule  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$

Hydrosilylation : réaction chimique consistant à additionner un hydrogénosilane ( $\text{R}_3\text{SiH}$ ) sur une liaison organique insaturée.

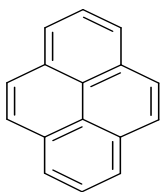
Iodosobenzène : composé de formule chimique suivante



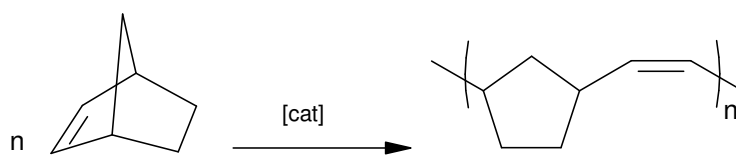
Myrtanyl :



Pyrène :



ROMP : un exemple ci-dessous de ce type de réaction avec le norbornène  
(bicyclo[2,2,1]heptène) :





# **Chapitre I : INTRODUCTION GÉNÉRALE**



Les économies des pays développés et en voie de développement reposent largement sur les ressources fossiles pour subvenir à leurs besoins en énergie qui permettent, soit le maintien d'un niveau de vie élevé (Amérique du Nord, Europe, Japon), soit l'accès au développement de populations en forte croissance (Chine, Inde, Brésil). En 2005, 80 % de l'énergie consommée dans le monde provenait de combustibles fossiles, dont plus de 60 % d'hydrocarbures (pétrole et gaz) c'est-à-dire 9,3 milliards de tonnes équivalent pétrole (GTep).<sup>1</sup> Les réserves prouvées\* de pétrole sont estimées à environ 160 GTep, soit une quarantaine d'années de production au rythme actuel. Les plus optimistes prévoient des réserves supplémentaires de l'ordre de 140 GTep qui découleraient de nouvelles découvertes mais également de taux améliorés dans la récupération du pétrole de gisements déjà exploités (aujourd'hui seulement 30 à 35 % de pétrole d'un gisement sont effectivement récupérés). Quoi qu'il en soit, au rythme de la consommation actuelle, ces réserves n'excèderaient pas un siècle de production. La croissance économique et la croissance de la population se traduiront inéluctablement par des besoins accrus en énergie. Jean-Pierre Favennec annonce que « le XIXe siècle a été celui du charbon et le XXe siècle celui du pétrole, le XXIe siècle sera celui de toutes les énergies ». Dans un avenir proche, à l'horizon 2020, les hydrocarbures resteront les sources d'énergie dominantes. Notamment, le pétrole sera toujours utilisé comme carburant et comme matière première pour la pétrochimie. Plusieurs facteurs devraient influencer sur le rythme d'épuisement des réserves d'hydrocarbures, citons la croissance de la richesse mondiale, l'augmentation de la population, les contraintes de l'environnement, mais également les évolutions technologiques.

Les recherches actuelles tentent d'ouvrir de nouvelles voies vers une valorisation diversifiée des sources d'énergie pour abaisser la dépendance des populations aux ressources fossiles. Ainsi, le nucléaire devrait se développer, surtout en Asie, où la demande d'énergie est exponentielle, mais ce développement devrait être lent car il se heurte à l'opinion publique de nombreux pays qui lui sont hostiles. L'hydrogène, qui est un vecteur et non une source d'énergie, est quant à lui produit d'une manière non renouvelable pour alimenter les piles à combustibles et la maîtrise de sa fusion n'est pas attendue avant 50 ou 100 ans au mieux. Si l'énergie hydraulique semble avoir atteint un seuil de développement presque maximal, les

---

\* Ce sont les réserves de pétrole identifiées dans des gisements existants et qui sont récupérables dans les conditions techniques et économiques actuelles. Une autre définition consiste à qualifier ainsi les réserves de pétrole qui pourront être produites avec une probabilité supérieure à 90 % (les réserves dites probables correspondent alors à une probabilité de production de 50 %, et les réserves dites possibles à une probabilité de 10 % de production).

nouvelles énergies renouvelables (NER), que sont l'énergie éolienne et le photovoltaïque, offrent quant à elles des perspectives d'évolution prometteuses.

Cependant, des recherches dans le domaine de la pétrochimie sont aussi menées pour prolonger les réserves de pétrole et de gaz, et utiliser ces ressources fossiles dans un souci de préservation de l'environnement. À ce titre, l'IFP a déjà développé plusieurs procédés catalytiques qui transforment des oléfines de première génération (éthylène, propylène, butènes) en oléfines supérieures qui peuvent alimenter le pool essence (procédé Dimersol qui génère majoritairement des hexènes à partir du propylène avec un catalyseur homogène au nickel) ou servir de molécules de base pour la pétrochimie (procédé Alphabutol qui produit du butène-1 avec un catalyseur au titane, procédé Alphaselect qui produit un mélange de butène-1, hexène-1 et octène-1 avec un catalyseur au zirconium ou encore procédé Alphahexol qui produit de l'hexène-1 à partir de l'éthylène avec un catalyseur au chrome).

La filière "bioéthanol" offre des perspectives intéressantes et réalistes pour diversifier les sources d'énergie. La biomasse traditionnelle (bois, charbon de bois, fumier) contribue déjà aux besoins énergétiques de la planète à hauteur de 10 à 15 %, mais les rendements sont faibles et l'impact sur l'environnement négatif. Cependant, ces dernières années ont vu le développement d'hydrocarbures fabriqués à partir de l'éthanol ou d'huiles végétales issues de produits agricoles. Lors de leur combustion, ces produits rejettent du CO<sub>2</sub> qui a préalablement servi à la croissance des végétaux utilisés pour les fabriquer, ce qui les rend écologiquement très intéressants. Toutefois, cette industrie soulève la délicate question d'une culture végétale pour combustibles qui pourrait empiéter (si ce n'est pas déjà le cas) sur des cultures vivrières, et cela à une époque où un nombre encore trop important de la population humaine n'a pas accès à l'alimentation régulière et équilibrée.

Par conséquent, le recours à cette fabrication est éthique dans la mesure où ces hydrocarbures n'interviennent que pour partie. Par exemple, l'Union Européenne a fixé l'objectif en 2010 d'un taux d'incorporation de 5,75 % de biocarburants dans les carburants traditionnels.

Dans ce contexte général, l'IFP souhaite développer de nouveaux catalyseurs qui permettent, à partir de petites molécules oléfiniques d'origine fossile ou de carbone renouvelable, des synthèses maîtrisées et adaptables de chaînes hydrocarbonées supérieures, de type  $\alpha$ -oléfines, possédant une taille spécifique pour une application souhaitée.

Récemment, une nouvelle classe de catalyseurs homogènes hautement actifs en oligo- et polymérisation des oléfines a été mise au point par des équipes américaine et anglaise. Ces

catalyseurs possèdent un ligand de type bis(imino)pyridine qui peut stabiliser plusieurs métaux de transition dont le fer. Ce métal présente l'avantage d'être bon marché et peu polluant contrairement à la plupart des autres métaux. Ces catalyseurs bis(imino)pyridine au fer génèrent d'excellents rendements et de hautes activités en oligo- ou polymérisation des oléfines.

Cependant, et malgré les nombreuses études expérimentales réalisées sur ces catalyseurs, la nature de l'espèce catalytique active lors de ces réactions de polymérisation reste largement inconnue. Or, la maîtrise de l'espèce active d'un catalyseur est primordiale pour améliorer les performances des procédés.

L'objectif de cette thèse est donc d'étudier, à l'aide de la modélisation moléculaire *ab initio*, ce type de catalyseur bis(imino)pyridine au fer, en particulier la nature de l'espèce active (l'état électronique du fer, la nature du ligand lié au fer), afin de mieux maîtriser son fonctionnement pour développer à terme de nouvelles espèces catalytiques.

Dans une première partie, ce manuscrit traitera de l'étude réalisée sur plusieurs espèces activées possibles, qui a permis de n'en retenir qu'une seule.

Dans une deuxième partie sont présentés les résultats obtenus sur l'application de cette espèce à travers la catalyse d'oligomérisation du butène-1 dont des données d'expérience sont disponibles dans la littérature. Les résultats théoriques ont été confrontés à ces données expérimentales.

Dans une troisième partie, une relation de type structure/sélectivité a été mise en évidence pour les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer, et étendue par la suite à des catalyseurs de nature différente. Cette relation a aussi permis d'étudier en profondeur le comportement des catalyseurs bis(imino)pyridine au fer.

Une quatrième partie rapporte les résultats obtenus sur la caractérisation de la liaison dite agostique par des calculs QTAIM (*Quantum Theory of Atoms in Molecules*). Cette liaison a un intérêt particulier car elle est souvent le prélude aux terminaisons des réactions catalytiques.

Enfin, dans une cinquième et dernière partie, des conclusions générales seront apportées aux résultats de cette thèse et des perspectives seront proposées.

---

<sup>1</sup> Favennec, J. P. "Géopolitique de l'énergie", Éditions Technip, Paris, 2007, ISBN : 978-2-7108-0880-0.



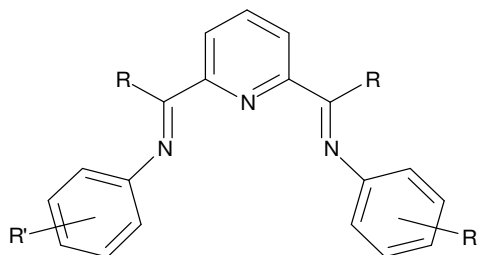
## **Chapitre II : BIBLIOGRAPHIE**





## II.1. Introduction

En 1974, la découverte des ligands tridentates bis(arylimino)pyridine (Figure 1) par Alyea et Merrel<sup>1</sup> ouvrit la voie à une nouvelle famille d'espèces coordinantes capable de stabiliser des métaux de transition tardifs, en particulier le fer et le cobalt.



**Figure 1:** Ligand Bis(arylimino)pyridine (R = H ou Me, R' = H, alkyle, fluoroalkyle, halogène, alkoxyalcane, hydroxyle).

Sans précédent avec ces métaux, des activités élevées en catalyse de polymérisation de l'éthylène furent obtenues. L'activité pouvait parfois atteindre celle des métallocènes les plus efficaces.

Depuis, plusieurs recherches ont fait état des effets de modifications structurales du ligand dans le comportement catalytique.<sup>2</sup>

Cependant, la question majeure, à savoir pourquoi ce ligand peut-il promouvoir de telles activités catalytiques là où nombre ont échoué, reste encore sans réponse. Nos travaux de thèse s'inscrivent dans cette volonté d'apporter des réponses et des clés pour une meilleure compréhension de ces systèmes catalytiques.

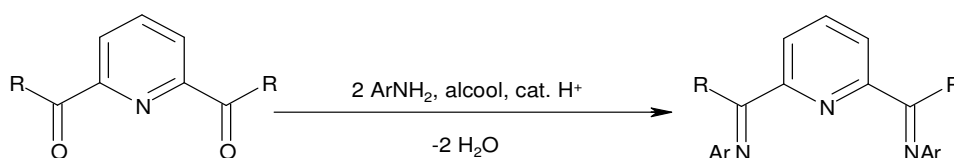
La bibliographie que l'on développe ici s'attache à montrer la chimie riche et variée qu'offre le ligand bis(imino)pyridine et en particulier le ligand bis(arylimino)pyridine, ainsi que les nombreuses questions que soulèvent les réactivités parfois étonnantes qui ont pu être observées avec ces espèces. L'émergence de cette nouvelle classe de ligand dans la chimie de coordination a conduit à l'évaluation de plusieurs métaux de transition, jusqu'aux lanthanides, comme possible centre actif. Pour ce qui nous concerne, nous nous attarderons plus spécifiquement sur le fer qui est le métal de choix de nos travaux de thèse.

Une série d'articles et de revues a traité des différents types de catalyseurs post-métallocènes efficaces en polymérisation des  $\alpha$ -oléfines.<sup>3</sup> Deux autres revues récentes traitent quant à elles plus spécifiquement des catalyseurs de type bis(imino)pyridine.<sup>4</sup>

## II.2. Le ligand

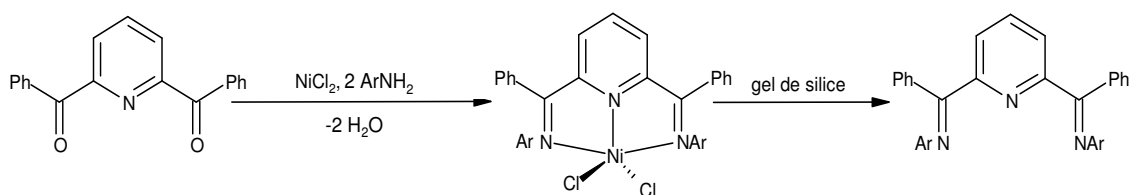
Les premières synthèses et caractérisations de ligands bis(imino)pyridine date de 1957 quand Lions et Martin obtinrent des bis(alkylimino)pyridines,<sup>5</sup> imités deux ans plus tard par Figgins et Busch.<sup>6</sup>

Alyea et Merrel furent finalement les premiers à synthétiser des ligands bis(arylimino)pyridine.<sup>1</sup> La bifonctionnalisation de la pyridine avec des iminoaryles est réalisée en positions *ortho* du cycle par rapport à l'atome d'azote. Cette synthèse est le fruit d'une réaction de condensation entre le 2,6-(dicarboxaldehyde)pyridine ou le 2,6-(diacetyl)pyridine et deux équivalents de l'aniline (Figure 2).



**Figure 2:** Equation de synthèse d'un ligand 2,6-bis(arylimino)pyridine selon Alyea et Merrel.<sup>1</sup>

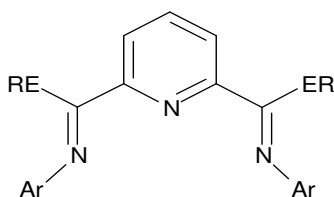
Il a été constaté que, pour une aniline donnée, la réaction se faisait plus rapidement avec le 2,6-(dicarboxaldehyde)pyridine ( $R = H$ ) qu'avec le 2,6-(diacetyl)pyridine ( $R = Me$ ). En outre le 2,6-(dibenzoyl)pyridine est une espèce quasi non réactive, mais qui peut être activée par du dichloro nickel anhydre (Figure 3) avec un rendement de 50 % environ.<sup>7</sup>



**Figure 3:** Activation du 2,6-(dibenzoyl)pyridine par le dichloro nickel anhydre.

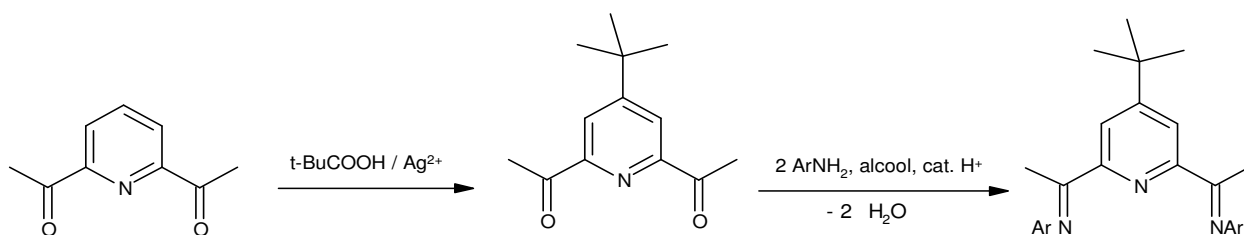
Cette approche simple et systématique de modifications de la pyridine à condenser, ainsi que la substitution de différents atomes d'hydrogène sur l'aniline, ont permis la synthèse d'un nombre important de ligands bis(imino)pyridine.<sup>2,7,8</sup>

Il a aussi été possible d'obtenir des ligands bis(imino)pyridine possédant des fonctions éthers ou thioéthers sur les carbones des imines (Figure 4).<sup>9</sup>



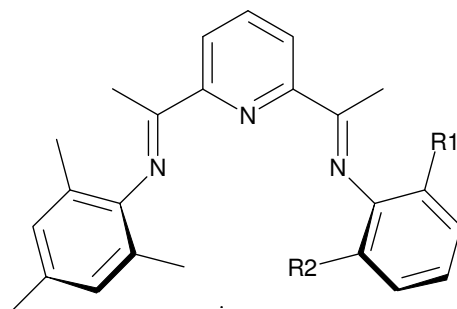
**Figure 4:** Ligand bis(imino)pyridine avec des éthers ou thioéthers sur les iminocarbones (E = O ou S, R = Me, (2,6)-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

De même, il a été réalisé par Nüchel et Burger l'introduction d'un groupe *t*-Bu en position *para* du cycle pyridinique (Figure 5).<sup>10</sup>



**Figure 5:** Equation de synthèse d'un ligand bis(imino)pyridine substitué en position 4 du cycle pyridinique.

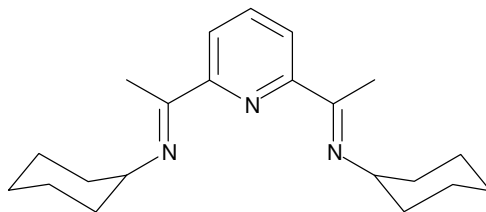
En 1999, Brookhart et Small synthétisèrent le premier ligand 2,6-bis(arylimino)pyridine asymétrique.<sup>8(k)</sup> La technique consiste en deux réactions de condensation successives du 2,6-diacétylpyridine avec deux anilines différentes. De cette manière, plusieurs ligands asymétriques ont pu être synthétisés (Figure 6).<sup>11</sup>



**Figure 6:** Ligands 2,6-bis(arylimino)pyridines asymétriques (R1 =R2 = *i*-Pr ; R1 = *t*-Bu, R2 = H ; R1 = CF<sub>3</sub>, R2 = H).

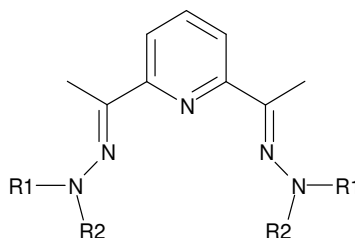
Parallèlement aux nombreuses synthèses de ligands bis(arylimino)pyridine, certains chercheurs s'intéressèrent justement au changement de ces groupements aryles dans le but notamment d'accroître encore les rendements en catalyse et particulièrement en

polymérisation de l'éthylène.<sup>7,12</sup> Par exemple, Esteruelas *et al.* synthétisèrent un ligand avec un groupement cyclohexyle lié à l'atome d'azote des imines (Figure 7).<sup>7</sup>



**Figure 7:** Ligand 2,6-bis(cyclohexylimino)pyridine.

L'utilisation d'hydrazines a donné accès à la famille des bis(hydrazone)pyridine (Figure 8) toujours obtenue par voie de réactions de condensation.<sup>13,14</sup>



**Figure 8:** Structure type du ligand bis(hydrazone)pyridine (R1 = R2 = Me ; R1 = Me, R2 = Ph ; R1 = R2 = Ph ou 2,5-diméthylpyrrolyl, etc).

Enfin, des synthèses de ligands bis(arylimino)pyridines plus sophistiqués ont aussi été réalisées. Ceux-ci intègrent des groupes alkoxy (chaînes hydrocarbonées plus ou moins longues – de un à seize atomes de carbone pour ces synthèses –) en positions *méta* et *para* des groupements aryles. L'objectif est alors de concevoir des complexes métalliques appelés métallomésogènes qui possèdent certaines propriétés des cristaux liquides.<sup>15</sup>

### II.3. Les précurseurs métalliques

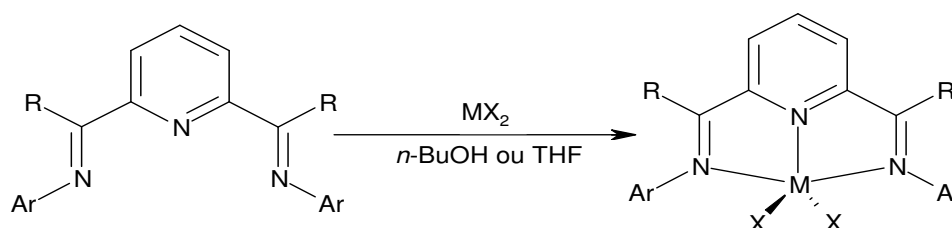
En 1956, Busch et Stoufer furent les premiers à réaliser des complexations de ligands de type bis(hydrazone)pyridine avec du Fe(II), du Co(II) ou du Ni(II).<sup>14</sup> Une série de nouvelles complexations fit suite à cette première,<sup>16</sup> améliorée d'une étude spectroscopique des complexes obtenus.<sup>17</sup>

Les premiers complexes bis(alkylimino)pyridine apparurent avec Lions et Martin<sup>5</sup> puis Figgins et Busch.<sup>6,18</sup>

A partir de 1979, une série d'articles du groupe de Nelson traite des interactions entre différents ligands macrocycliques intégrant des motifs bis(imino)pyridine, leurs pendants éthers ou thioéthers, et plusieurs métaux de transition dont le cuivre, le rhodium et le palladium.<sup>19</sup>

Il faut attendre 1998, et la découverte de la polymérisation active avec des complexes au fer et au cobalt stabilisés par des ligands bis(arylimino)pyridine encombrants, pour que plusieurs exemples similaires se multiplient dans la littérature.

D'une manière courante, la synthèse du complexe suit un procédé de traitement du ligand bis(arylimino)pyridine par une espèce fer ou cobalt dihalogénée (Figure 9).<sup>2</sup>



**Figure 9:** Equation de synthèse d'un complexe bis(arylimino)pyridine de fer ou de cobalt (M = Fe ou Co ; X = Cl ou Br).

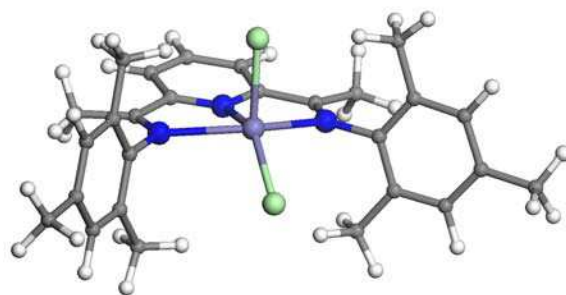
Pour une telle synthèse, Qian *et al.* relevèrent qu'il est souhaitable d'utiliser un solvant de polarité plus faible que l'acétonitrile pour favoriser la formation d'une espèce finale pentacoordinée.<sup>8(q)</sup> De plus, si les groupements aryles ne sont pas suffisamment encombrants, le complexe peut précipiter en sels de type  $[\{2,6-(R'N=CR)_2C_5H_3N\}_2M][MX_4]$  à la manière de ceux observés par Lions et Martin avec le ligand bis(phénylimino)pyridine.<sup>5</sup>

La même synthèse de complexation du fer dichloré réalisée avec des dérivés fluorés du ligand bis(imino)pyridine fournit seulement des paires d'ions tels que  $[\{2,6-(2,4-F_2C_6H_3N=CMe)_2C_5H_3N\}_2Fe][FeCl_4]$ .<sup>8(x)</sup>

L'analyse de structures cristallines des complexes  $[2,6-(ArN=CMe)_2C_5H_3N]-MCl_2$  (M = Fe, Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ou 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> ; M = Co, Ar = 2-*t*-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) révèle une géométrie

pyramidale à base carrée déformée et des groupes iminoaryles quasi perpendiculaires au plan formé par les trois atomes d'azote (les deux atomes N-imino et l'atome N-pyridine).<sup>2(f)</sup>

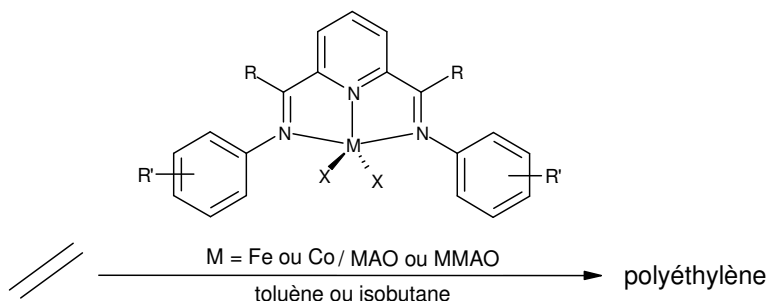
Nous avons réalisé l'optimisation de géométrie d'un de ces complexes (Figure 10). Le résultat montre en effet une structure géométrique théorique cohérente avec la perpendicularité des cycles aryles par rapport au plan N-N-N décrite dans les analyses expérimentales.



**Figure 10:** Représentation graphique obtenue avec le logiciel Materials Studio du complexe [2,6-((2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)N=CMe)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]-FeCl<sub>2</sub> après une optimisation de géométrie réalisée grâce au logiciel Jaguar à un niveau B3LYP/LANCV\*\* (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en vert = atomes de chlore ; en violet = atome de fer).

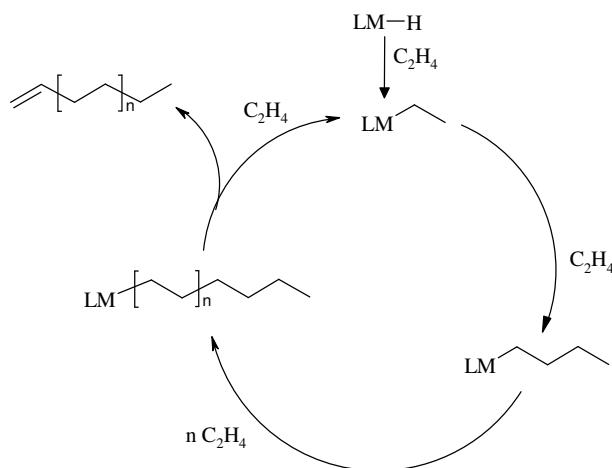
## II.4. L'activité catalytique

Les précatalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer ou au cobalt dihalogénés, en solution dans un solvant (classiquement le toluène) et activés par un cocatalyseur (classiquement MAO), peuvent être actifs en catalyse de polymérisation ou d'oligomérisation de l'éthylène (Figure 11).

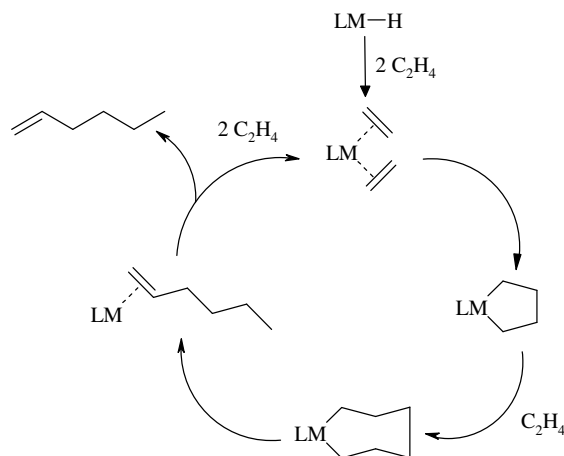


**Figure 11:** Équation de la polymérisation de l'éthylène catalysée par des espèces de type bis(arylimino)pyridine au fer ou cobalt.

Ces catalyses se réalisent suivant un mécanisme dégénéré, c'est-à-dire de type Cosse-Arlman (Figure 12).<sup>20,21,2(f)</sup> Ce type de mécanisme produit des chaînes de polymères qui peuvent avoir différentes tailles (selon la nature du métal et du ligand utilisés), contrairement au mécanisme de type métallacycle<sup>22</sup> (Figure 13) qui se cantonne à la production de chaînes courtes, mais qui n'est pas celui observé pour les complexes bis(imino)pyridine au fer ou au cobalt.



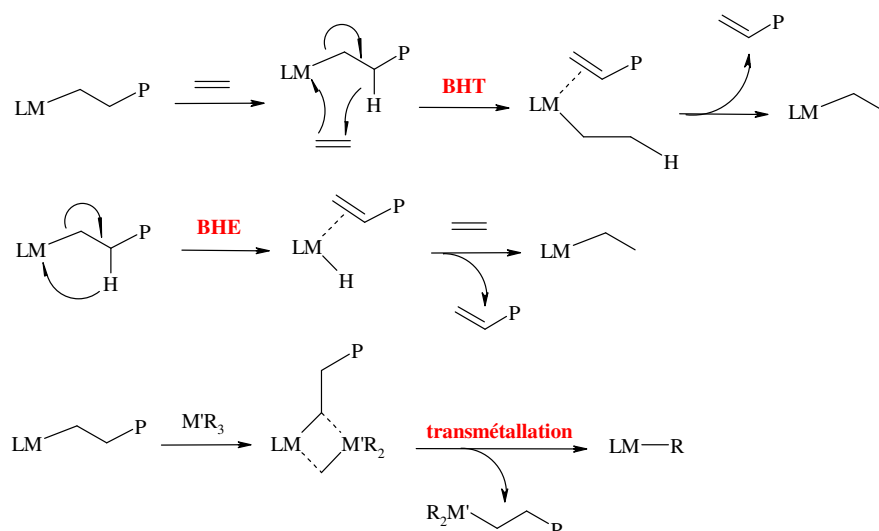
**Figure 12:** Mécanisme de croissance de chaîne de type Cosse-Arlman pour la polymérisation de l'éthylène (L = ligand ; M = métal).



**Figure 13:** Mécanisme de croissance de chaîne de type métallacycle pour la production de n-hexène par oligomérisation de l'éthylène (L = ligand ; M = métal).

Les réactions de terminaison de croissance de chaîne dans un mécanisme de type Cosse-Arlman peuvent être de trois sortes (Figure 14) : une réaction intermoléculaire de transfert d'un hydrogène- $\beta$  (BHT) de la chaîne en croissance vers un monomère, une réaction intramoléculaire d'élimination d'un hydrogène- $\beta$  (BHE) de la chaîne en croissance vers le métal ou une réaction intermoléculaire de transfert de la chaîne en croissance du métal vers un autre atome de métal (transmétallation) en général appartenant au cocatalyseur. Cette dernière

terminaison, moins fréquente, est surtout rencontrée dans le cas de catalyseurs Ziegler-Natta,<sup>23</sup> métallocènes du groupe 4<sup>24</sup> ou lanthanocènes.<sup>25</sup> Elle génère des chaînes polymères saturées. Les deux premiers types de terminaison (BHT et BHE) génèrent des chaînes polymères insaturées et sont ceux principalement rencontrés dans le cas de polymérisations d'oléfines par des catalyseurs bis(imino)pyridine au fer et au cobalt.



**Figure 14:** Mécanismes de terminaison de croissance de chaîne par  $\beta$ -hydrogène transfert (BHT),  $\beta$ -hydrogène élimination (BHE) et par transmétallation ; L désigne le ligand, M et M' des atomes de métal, P la chaîne polymère et R un radical alkyle.

Les rendements obtenus sont d'une manière générale plus élevés avec le fer qu'avec le cobalt.<sup>2</sup> Les premiers essais faisant état de ces polymérisations ont impliqué des études sur les effets de variation de la nature des substituants sur les cycles aryles, notamment sur les substituants en positions *ortho*.<sup>2</sup> Il s'agit alors de comprendre l'influence de l'encombrement stérique de ces positions sur l'activité catalytique et sur les propriétés physico-chimiques des produits.

Par exemple, si les deux positions *ortho* sont occupées par un groupement *i*-Pr ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = 2,6\text{-}i\text{-Pr}$ ) ou un groupement Me ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = 2,6\text{-Me}$ ), les polyéthylènes obtenus sont strictement linéaires et de hauts poids moléculaires.<sup>2(b)(d)(e)</sup> Si les deux positions *ortho* et la position *para* sont chacune occupées par un groupement Me ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = 2,4,6\text{-Me}$ ), alors l'activité en polymérisation est rehaussée.<sup>2(b)</sup>

L'introduction d'un brome en position *para* dans le système des aryles occupés par un groupement Me sur les deux positions *ortho* accroît les activités catalytiques d'environ 2000 g/mmol/h/bar et abaisse le poids moléculaire des polymères générés.<sup>8(z)</sup>

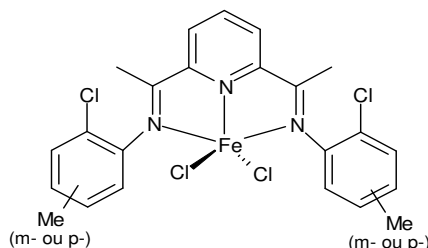


De même, il est montré par Small *et al.* que le changement d'une cétimine ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = 2,6\text{-Me}$ ) en aldimine ( $R = \text{H}$ ,  $R' = 2,6\text{-Me}$ ) réduisait l'activité catalytique et le poids moléculaire des polyéthylènes obtenus.<sup>2(b)</sup>

De la même façon, si une seule position *ortho* des iminoaryles est occupée par un groupement méthyle ( $R' = 2\text{-Me}$ ) il est obtenu exclusivement des oligomères  $\alpha$ -oléfiniques linéaires.<sup>2(a),8(a)</sup>

Il est observé d'une manière générale, que l'occupation des deux positions *ortho* des cycles aryles entraîne la production de polymères et l'occupation d'une seule position *ortho* des cycles aryles entraîne la production d'oligomères.

Une étude de Zhang *et al.*, réalisée sur les complexes au fer en étudiant systématiquement l'effet de la nature des substituants ( $\text{H}$ , halogènes,  $\text{Me}$ ,  $t\text{-Bu}$ , etc) en *ortho*, *méta* ou *para* des groupements aryles, suggère que l'activité catalytique optimale en *oligomérisation* de l'éthylène est atteinte quand un chlore occupe une position *ortho* des cycles aryles conjointement à une occupation *méta* ou *para* par un groupement  $\text{Me}$  (Figure 15).<sup>8(u)</sup>



**Figure 15:** Précatalyseur avancé comme étant une espèce optimale pour l'oligomérisation de l'éthylène par Zhang *et al.*

Le remplacement des atomes de chlore et des groupements  $\text{Me}$  sur les iminoaryles par des atomes de fluor permet de conserver de hautes activités dans le cas du fer, mais entraîne une quasi inactivité dans le cas du cobalt.<sup>8(u)(v)</sup> Une étude de Liu *et al.* s'est attachée à montrer les effets comparés d'un atome de brome ou d'un groupe  $i\text{-Pr}$  en *para* dans un système au fer puis au cobalt.<sup>8(j)</sup> Les effets électroniques de l'atome de brome semblent alors favoriser l'augmentation de l'activité dans le cas du fer, tandis que les effets proprement stériques apparaissent plus déterminants dans le cas du cobalt. Aucune rationalisation de ce résultat n'a été apporté par les auteurs.

Toutefois, il a été mis en évidence un pendant au cobalt de l'espèce précatalytique au fer hautement active présentée en Figure 15. Ainsi, le système bis(arylimino)pyridine au cobalt, portant un atome de fluor sur une position *ortho* et un groupement CF<sub>3</sub> sur l'autre position *ortho* de chaque cycle aryle, a montré des activités en polymérisation de l'éthylène comparables à celles atteintes avec le fer.<sup>8(z)</sup>

L'introduction de groupements aryles fluorés [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] dans des systèmes bis(arylimino)pyridine au fer sur une position *méta*, sur les deux positions *méta* ou en *para*, respectivement avec un groupement Me sur une position *ortho*, *para* ou les deux positions *ortho*, a permis de conserver de hauts rendements en oligomérisation de l'éthylène avec des distributions plus étroites comparativement aux systèmes sans groupement trifluoro-aryle.<sup>8(c')</sup>

Donc, nous constatons que le changement de la nature de la fonctionnalisation dans les systèmes bis(imino)pyridine, et en particulier bis(arylimino)pyridine, peut induire d'importantes modifications de l'activité catalytique et des propriétés physiques des produits. Cela illustre bien la grande sensibilité de ces espèces chimiques, mais aussi tout leur potentiel.

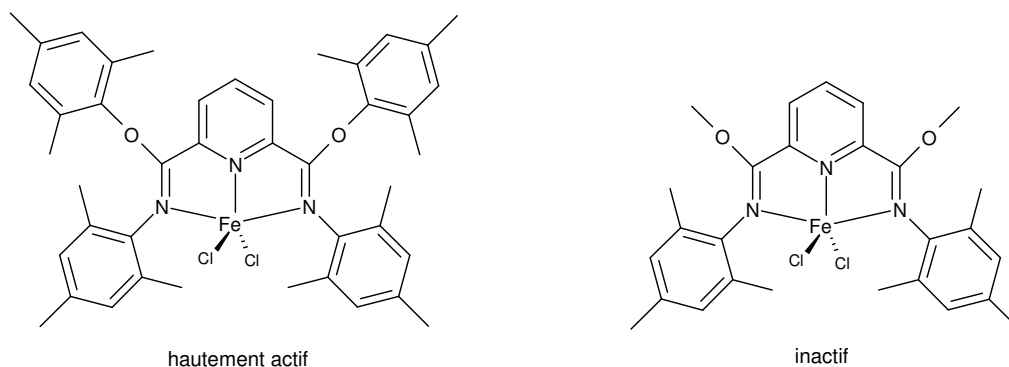
Ainsi, Abu-Surrah *et al.* ont encore pu remarquer que le remplacement de substituants 2,6-*ortho*-di-*i*-Pr-Ph par un groupement 2-*ortho*-benzyl entraînait l'augmentation de l'activité d'un facteur 25 pour des conditions catalytiques identiques. Toujours dans la même étude, des substituants comme un *ortho*-Ph ou un *ortho*-myrtanyl ont montré moins d'activité, mais l'utilisation d'un groupe *méta*-pyrényl a permis d'obtenir, avec un bon rendement, des polyéthylènes exclusivement branchés.<sup>26</sup>

L'introduction de ferrocènes en *para* des cycles aryles a aussi été réalisée. Les systèmes au fer montrent des activités en polymérisation de l'éthylène de l'ordre de 6900 g/mmol/h/bar, contre 440 g/mmol/h/bar pour les systèmes au cobalt. Le poids moléculaire des polymères obtenus s'élève à 900 000 g/mol.<sup>8(f)</sup>

L'activation par le cocatalyseur MAO de complexes de type bis(hydrazone)pyridine au fer [2,6-(R'N=CMe)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]-FeCl<sub>2</sub> (R' = NPhMe ; R' = NPh<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub> ; R' = 2,5-diméthylpyrolyl) a fourni des activités et des sélectivités catalytiques diverses.<sup>13</sup> Pour des petits groupements R', des oléfines- $\alpha$  solubles dans le toluène sont obtenues, tandis que pour des groupements R' encombrants, seulement des polyéthylènes solides et de faibles poids moléculaires sont

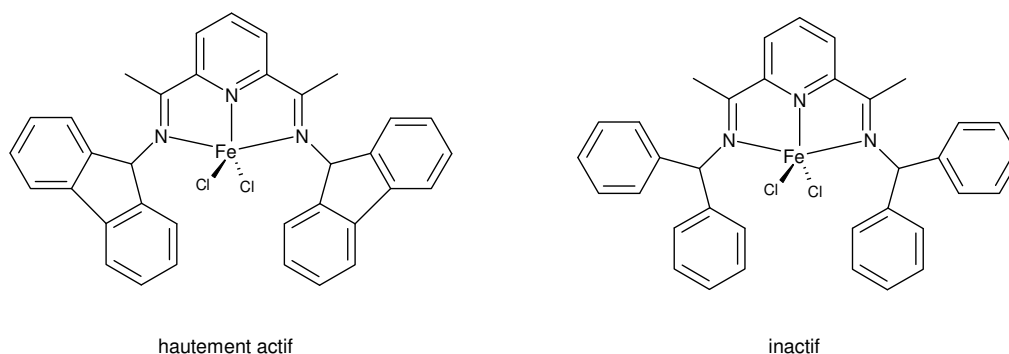
générés. La plus haute activité est atteinte avec le groupement 2,5-diméthylpyrolyl (jusqu'à 3000 g/mol/h/bar) qui est un ordre de magnitude plus fort que celui des autres hydrazones.<sup>13(a)</sup>

Des complexes possédant un éther ou un thioéther sur l'atome de carbone des imines ont montré des activités catalytiques élevées en polymérisation de l'éthylène, après activation par le cocatalyseur MAO. Il est intéressant de remarquer que le remplacement d'un groupement mésityloxy par un groupement méthoxy conduit à un système inactif (Figure 16).<sup>9(a)</sup> Ce point reste encore incompris, les effets autant électroniques que stériques pouvant intervenir dans cette rupture d'activité.



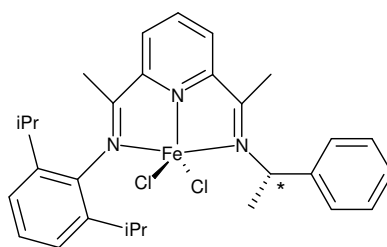
**Figure 16:** Structures des complexes évalués en catalyse de polymérisation de l'éthylène par Smit *et al.*

De même, Ma *et al.* ont montré le comportement surprenant de deux complexes qui ne se différencient que par deux liaisons C-C sur les substituants des N-imino (Figure 17). En effet, si le premier complexe est hautement actif en polymérisation de l'éthylène, le second est quant à lui inactif.<sup>27</sup>



**Figure 17:** Structures des complexes évalués en catalyse de polymérisation de l'éthylène par Ma *et al.*

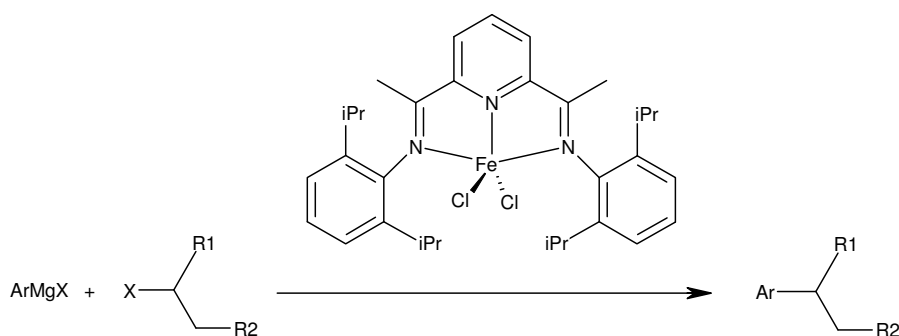
Bianchini *et al.* ont rapporté la synthèse d'un complexe asymétrique au fer possédant un carbone chiral et capable de promouvoir *simultanément* l'oligomérisation et la polymérisation de l'éthylène après activation par le cocatalyseur MAO (Figure 18).<sup>11(d)</sup>



**Figure 18:** Complexe asymétrique capable de promouvoir simultanément l'oligomérisation et la polymérisation de l'éthylène (Bianchini *et al.*).

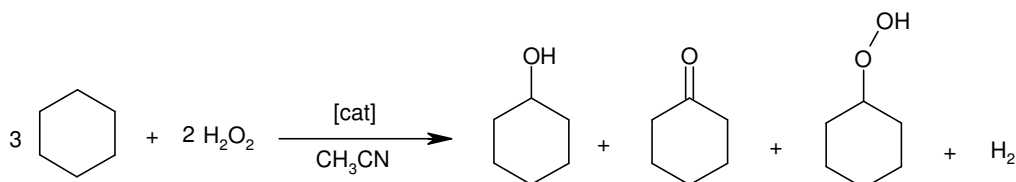
### II.5. Autres applications des précurseurs

Bedford *et al.* ont réalisé une synthèse organique entre un réactif de Grignard et des alcanes halogénés primaires et secondaires en utilisant avec succès le précatalyseur comme agent donneur d'atomes de fer pour former des nanoparticules métalliques stabilisées par une phosphine ou du polyéthylène glycol (Figure 19). Cette approche est sacrificielle du précatalyseur bis(imino)pyridine au fer.<sup>28</sup>



**Figure 19:** Equation simplifiée de la réaction selon Bedford *et al.* entre un réactif de Grignard et un alcane halogéné avec le précurseur bis(imino)pyridine au fer comme agent donneur d'atomes de fer.

Britovsek *et al.* ont utilisé des groupes triflates ou  $\text{SbF}_6^-$  (faiblement liants) coordonnés au fer (ou au cobalt) stabilisé par des ligands de type bis(arylimino)pyridine. La catalyse espérée d'oxydation du cyclohexane par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figure 20) a montré une activité uniquement pour les espèces au fer.<sup>29</sup>



**Figure 20:** Oxydation du cyclohexane par  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par des espèces bis(imino)pyridine au fer (Britovsek *et al.*).

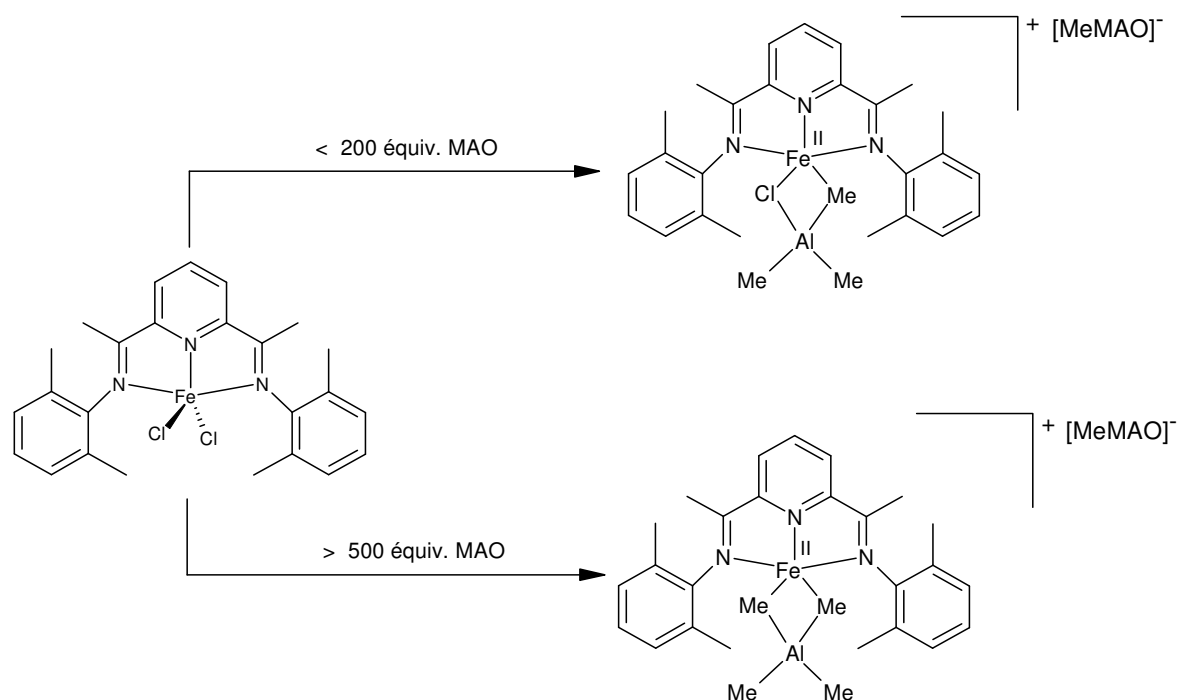
## II.6. L'espèce activée

### II.6.1. Les études expérimentales

L'activation des précurseurs par le cocatalyseur MAO a naturellement été comparée à l'activation des métallocènes avec le même cocatalyseur pour laquelle l'espèce activée résultante est un alkyl de la forme  $[\text{LM-Me}]^+$  avec pour contre-ion une espèce du type  $[\text{X-MAO}]^-$  ( $\text{X}$  = halogène, Me). La formation *a priori* d'une espèce alkylée lors de l'étape d'activation avec MAO des catalyseurs bis(imino)pyridine au fer n'était donc pas exclue.

Plusieurs études spectroscopiques ont été menées pour valider ou infirmer cette hypothèse initiale et connaître la nature précise de l'espèce active.

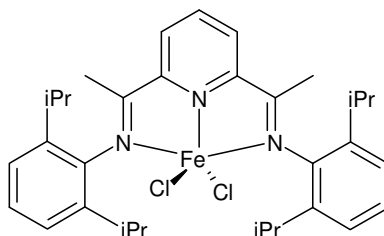
Une série de travaux par Talsi *et al.* en RMN  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  suggère l'existence d'intermédiaires réactionnels de type paires d'ions avec un centre métallique dans un état d'oxydation +II plus ou moins alkylé selon la quantité de cocatalyseur MAO utilisée (Figure 21).<sup>30</sup>



**Figure 21:** Les deux chemins réactionnels qui aboutissent à deux paires d'ions différentes selon les quantités de cocatalyseur utilisées (Talsi *et al.*).

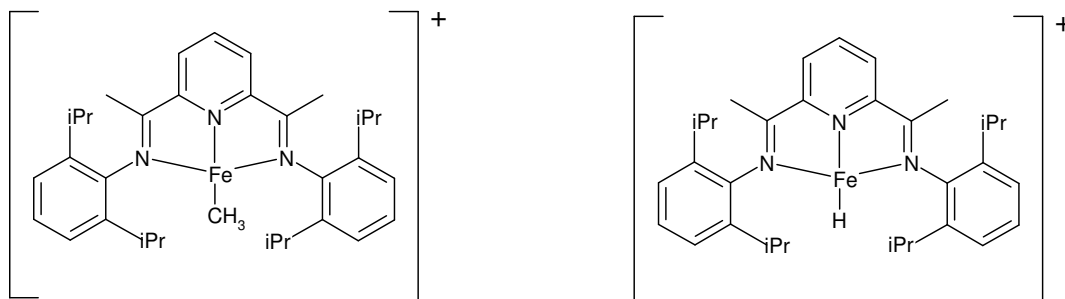
La dernière étude de cette série repose sur des résultats de caractérisation obtenus en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) et conclut sur un état ferreux ( $\text{Fe(II)}$ ) du centre métallique, pendant et après l'activation.<sup>30(c)</sup>

Le groupe de Gibson a réalisé une étude spectroscopique par RPE et Mössbauer sur le système  $[\{2,6-(2,6-i\text{-Pr}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Fe(II)Cl}_2]/\text{MAO}$  (Figure 22). Les résultats divergent radicalement de ceux de Talsi puisqu'ils montrent une conversion de 100 % du précatalyseur en une espèce activée  $\text{Fe(III)}$ .<sup>31</sup>



**Figure 22:** Précatalyseur  $\{2,6-(2,6-i\text{-Pr}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2$  étudié par Gibson *et al.*

Le même système chimique que le groupe de Gibson a été étudié par Castro *et al.* en spectrométrie de masse couplée à une source d'ionisation par électrospray. Les auteurs détectent deux cations Fe(II) tétra-coordinés, l'un alkylé, l'autre hydrogéné (Figure 23).<sup>32</sup>



**Figure 23:** Espèces activées détectées par couplage masse/ionisation électrospray (Castro *et al.*).

Dans cette étude, il est aussi mentionné que les faibles ratios Fe/MAO ne permettent pas une activation totale du précatalyseur car une espèce cationique portant un chlore sur le fer est aussi détectée, ceci allant dans le sens des résultats de Talsi. Mais toujours dans cette étude, la spectroscopie UV-visible réalisée suggère la présence d'espèces cationiques alkylés et chlorés présentes sous forme d'adduits du solvant THF et non liées au cocatalyseur.

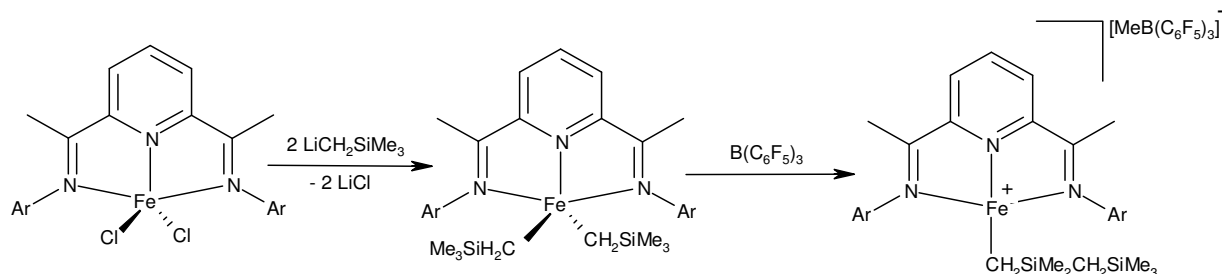
Schmidt *et al.* ont aussi étudié le "système de Gibson" (Figure 22) en spectroscopie UV-visible. Ils soulignent la forte dépendance de l'allure des spectres d'une part au temps de réaction après l'introduction du cocatalyseur MAO, d'autre part à la concentration en MAO.<sup>33</sup>

Ces premières études illustrent bien la difficulté qu'il y a pour connaître la nature de l'espèce active en oligomérisation ou en polymérisation des oléfines. Ces analyses spectroscopiques, fortement dépendantes des conditions expérimentales, n'apparaissent pas suffisantes pour trancher sur une nature particulière qui serait celle de l'espèce active.

Une étape clé dans cette recherche fut la synthèse de complexes alkylés de structures bien maîtrisées. L'idée prévalait aussi dans la mesure où l'on s'affranchit alors du coût du cocatalyseur.

Alors que la nature du catalyseur au fer, activé par le cocatalyseur MAO reste spéculative, Chirik a récemment montré que des cations de Fe(II) alkylés pouvaient être l'espèce

propageante.<sup>34</sup> Sans étape d'activation par un cocatalyseur, la synthèse d'un catalyseur cationique alkylé par le biais d'un borane a été réalisée (Figure 24). Cette espèce, une fois débarrassée de son anion borate coordinant, a approché les activités atteintes avec le précatalyseur dihalogéné activé par le cocatalyseur MAO.

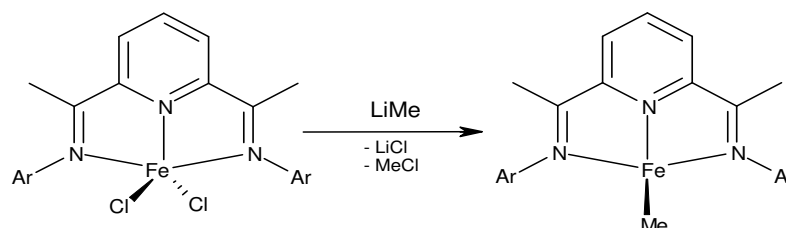


**Figure 24:** Equation de synthèse d'une espèce cationique alkylée active en polymérisation de l'éthylène (Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (Chirik *et al.*).

Dans cette réaction de synthèse, l'intermédiaire dialkylé non cationique est une espèce qui a pu être caractérisée par DRX.<sup>35</sup>

D'autres intermédiaires non cationiques identiques ont été préparés en faisant réagir le ligand bis(arylimino)pyridine (Figure 1: R = Me, R' = 2,6-*i*-Pr) avec des précurseurs [FeR<sub>2</sub>(Py)<sub>2</sub>] où R = CH<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>.<sup>36</sup> Dans cette étude, les auteurs ne sont pas parvenus à obtenir des espèces cationiques, mais l'activation des intermédiaires non cationiques par le cocatalyseur MAO a donné des résultats en polymérisation de l'éthylène identiques à ceux obtenus avec un système classique intégrant le précatalyseur au fer dihalogéné en Figure 22 activé par le même cocatalyseur, suggérant une espèce propageante de nature similaire.

Plusieurs synthèses utilisant le précatalyseur au fer dihalogéné (Figure 22), traité avec un organolithien comme LiMe, ont permis d'obtenir une espèce alkylée réduite (Figure 25) dans un état d'oxydation +I.<sup>9(b),35,37,38,40(a)(b)</sup>



**Figure 25:** Réduction du précatalyseur au fer dihalogéné avec un organolithien – formation d'une espèce neutre dans un état d'oxydation +I (Ar = 2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).



Les diverses tentatives d'alkylation via des alkylolithiens ont permis de constater que ceux-ci procurent des conditions de réaction douces contrairement aux alkylations réalisées par le biais de trialkylaluminium ( $\text{AlR}_3$ ) qui peuvent aboutir à l'exclusion de l'atome de fer remplacé par un ion aluminium.<sup>39</sup> Ces produits seraient le résultat de temps de réaction plus longs que ceux de conditions de polymérisations classiques.

Les études sur les espèces au cobalt traduisent une différence de comportement des précatalyseurs par rapport aux précatalyseurs au fer. Il interviendrait tout d'abord une réduction de  $\text{Co(II)}$  en  $\text{Co(I)}$  toujours halogéné, suivie d'une alkylation en espèce  $[\text{LCo(I)Me}]^0$  et enfin de la formation d'un cation  $[\text{LCo(I)}]^+$ .<sup>40</sup>

### II.6.2. Les études théoriques

En 1999, Gould a réalisé l'étude DFT d'une première insertion de molécule d'éthylène dans une liaison Fe-C du catalyseur alkylé activé représenté à gauche de la Figure 23. La fonctionnelle hybride B3P86 a été utilisée avec les bases 6-31G(d,p) pour les atomes de chlore, d'azote, de carbone et d'hydrogène de la chaîne alkyle, la base p-VDZ d'Ahlrich<sup>41</sup> pour l'atome de fer, et une base minimale STO-3G sur tous les atomes de carbone et d'hydrogène non situés sur la chaîne alkyle. Tous les intermédiaires réactionnels ont été trouvés dans un état singulet de multiplicité de spin.<sup>42</sup>

Allant dans le sens de Gould, une autre étude DFT (fonctionnelle BP86, base triple-zêta sur l'atome de fer et double-zêta sur les autres atomes), réalisée par Ziegler sur le même type de système alkylé et cationique (Figure 23), avance des intermédiaires réactionnels bas spin (singulet et triplet sont proches en énergie). Par ailleurs, cette étude montre que la gêne stérique générée par les groupements *i*-Pr des cycles aryles occasionne deux tendances : d'une part elle favorise la réaction de terminaison en empêchant l'approche de l'éthylène, d'autre part elle augmente la vitesse d'insertion de l'éthylène lors des phases de croissance de chaînes.<sup>43</sup>

En 2001, Morokuma obtient des résultats, à partir du même catalyseur activé (Figure 23), qui divergent quant à la multiplicité des espèces trouvée par Gould et Ziegler. À travers une large étude QM/MM (fonctionnelle B3LYP, bases 3-21G et LanL2DZ pour la partie QM) du mécanisme de propagation de chaîne par insertions successives de molécules d'éthylène et des

mécanismes de terminaison par transfert d'hydrogène- $\beta$  (BHT) ; il trouve que les intermédiaires réactionnels sont haut spin (quintuplet) et les états de transition bas spin (singulet). Ceci semble faciliter l'approche de la molécule d'éthylène sur l'orbitale  $dz^2$  vacante. Les calculs réalisés pour les terminaisons de croissance de chaînes sont cohérents avec des résultats expérimentaux qui montrent la suppression du BHT au profit d'une élimination d'hydrogène- $\beta$  (BHE) si l'encombrement stérique devient trop important dans la sphère de coordination.<sup>44</sup>

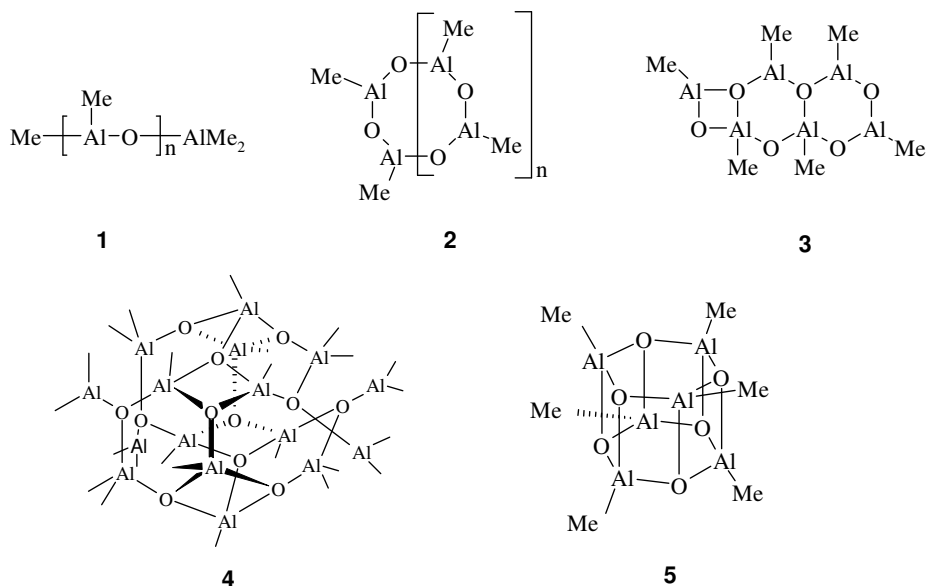
Une étude DFT (B3LYP/LanL2DZ) de Toro-Labbé *et al.* a récemment montré qu'un catalyseur bis(arylimino)pyridine avec un centre métallique  $Fe^{3+}$  est plus réactif pour la polymérisation d'oléfines que le même catalyseur avec un centre métallique  $Fe^{2+}$ .<sup>45</sup> Cependant, ils constatent que, lorsque le cocatalyseur est dans la sphère de coordination du métal, les activités électrophiles des catalyseurs deviennent identiques. Mais cette activité est alors davantage concentrée sur le métal dans le cas  $Fe^{3+}$ , alors qu'elle apparaît délocalisée sur le ligand dans le cas  $Fe^{2+}$ . En définitive, ils concluent en la possible présence simultanée d'espèces actives  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

### II.6.3. Le cocatalyseur

Un cocatalyseur est une espèce chimique utilisée dans de nombreuses réactions catalytiques pour activer le précurseur d'un catalyseur. Après l'étape d'activation, sa présence dans le milieu réactionnel peut lui conférer différents rôles. Par exemple, le cocatalyseur peut faciliter la solubilisation de l'espèce active et intervenir comme contre-ion. La force de coordination entre l'espèce active et le cocatalyseur devient alors un paramètre important de l'activité catalytique.

Le méthylaluminoxane (MAO) ou le méthylaluminoxane modifié (MMAO) sont des activateurs de choix dans la plupart des réactions catalytiques. D'abord connu, au début des années 60, pour polymériser des monomères comme les oxiranes,<sup>46</sup> le MAO est devenu le cocatalyseur le plus utilisé en polymérisation des oléfines catalysée par des métaux de transition. La majorité des études expérimentales réalisées sur les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer utilisent le cocatalyseur MAO pour activer le précurseur. Cet alkylaluminoxane est un composé oligomérique constitué de sous-unités  $-Al(R)-O-$ , obtenu

par hydrolyse de  $\text{AlMe}_3$ . Bien que de nombreuses recherches aient amélioré la connaissance de ce cocatalyseur, sa composition et sa structure restent encore largement inconnues.<sup>47</sup> Différentes structures ont été proposées qui sont uni- (1), bi- (2 et 3) ou tridimensionnelles (4 et 5) (Figure 26).<sup>48</sup>



**Figure 26** : Les structures proposées pour le MAO.

Couramment, le cocatalyseur MAO est représenté de façon simplifiée comme une chaîne linéaire ou cyclique contenant des centres Al tricoordinés. Le MMAO est quant à lui moins cher que le MAO, plus stable et davantage soluble dans les solvants aliphatiques. Il est obtenu par hydrolyse contrôlée de  $\text{AlMe}_3$  et  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ .

Au cours des dix dernières années, plusieurs cocatalyseurs alternatifs ont été mentionnés dans la littérature. Cette recherche s'inscrit dans une prise de conscience tardive de l'importance jouée par l'activateur dans les performances de la réaction catalytique et dans la nature même des produits générés. Par exemple, pour les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer, il existe une relation entre le rapport molaire MAO/Fe et la distribution en poids du polymère.<sup>2(f),3(c)</sup>

Une étude comparative réalisée avec des catalyseurs au fer et au cobalt montre de manière générale une activité moindre des catalyseurs au cobalt pour un cocatalyseur équivalent.<sup>49</sup> Le Tableau 1 présente plusieurs cocatalyseurs qui ont servi d'activateurs de précurseurs bis(imino)pyridine au fer dans différentes études.

## Chapitre II : Bibliographie

Cocatalyseur	Polymère	Distribution en poids	Références
AlMe <sub>3</sub>	PE	Bimodale	30(a)(b), 49, 50
Al( <i>n</i> -octyl) <sub>3</sub>	PE	Bimodale	30(b), 53
Et <sub>2</sub> AlOAlEt <sub>2</sub>	PE	Bimodale	51
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub>	PE	Monomodale	30(b), 49, 50, 51, 52
AlEt <sub>3</sub>	PE	Bimodale	51, 53
Al( <i>n</i> -hexyl) <sub>3</sub>	PE	Bimodale	53
AlMe <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> C[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	PE	Bimodale	30(a)
AlEt <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> C[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	PP	Bimodale	54
Al( <i>i</i> -Bu) <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> C[B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	PP	Monomodale	54
AlEt <sub>2</sub> Cl	/	/	50

**Tableau 1:** Cocatalyseurs évalués en tant qu'activateurs de précurseurs bis(imino)pyridine au fer.

Dans l'étude de Cramail,<sup>53</sup> partant du précatalyseur présenté en Figure 22, les activités induites par une série de cocatalyseurs ont été comparées. Elles suivent l'ordre d'activité croissante suivant : AlMe<sub>3</sub> < Al(*n*-octyl)<sub>3</sub> < Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> < AlEt<sub>3</sub> < Al(*n*-hexyl)<sub>3</sub>. Cependant, l'activité la plus élevée (avec Al(*n*-hexyl)<sub>3</sub>) reste inférieure à celle obtenue à partir du même précatalyseur activé par le cocatalyseur MAO. Il est intéressant de noter que l'activation par un mélange AlMe<sub>3</sub>/Al(*i*-Bu)<sub>3</sub> permet d'obtenir des activités supérieures à celles atteintes pour chacun des cocatalyseurs pris séparément.

Wang *et al.* ont montré que l'utilisation du tétraéthylaluminoxane (Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub>) avec le précatalyseur utilisé par Cramail (Figure 22), permettait d'atteindre des activités supérieures à celles obtenues avec le triéthylaluminium (AlEt<sub>3</sub>) ou le triisobutylaluminium (Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>).<sup>51</sup>

Babik et Fink sont parvenus à accroître les activités en polymérisation du propylène obtenues jusqu'alors avec des systèmes bis(imino)pyridine au fer activé par le cocatalyseur MAO. Ainsi, partant du précurseur {2,6-(2-*i*-Pr-6-MeC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CMe)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N}FeCl<sub>2</sub> activé par

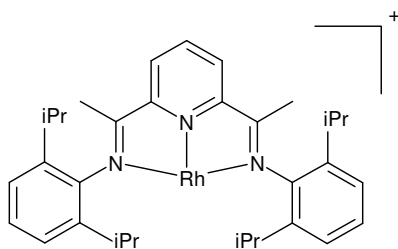
$\text{AlR}_3/\text{Ph}_3\text{C}\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}$  ( $\text{R} = i\text{-Bu}, \text{Et}$ ), ils sont parvenus à une augmentation nette de l'activité, la plus haute étant atteinte avec le triisobutylaluminium.<sup>54</sup>

Une étude de Gibson montre que l'addition en excès de  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) au précatalyseur Figure 22, activé par le cocatalyseur MAO, permet d'obtenir la même distribution bimodale du polyéthylène obtenue avec le précatalyseur et MAO en large excès. De plus, l'ajout en excès de  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  entraîne une distribution monomodale du polymère comme celle observée avec  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  seul.<sup>55</sup>

Kumar a pu montrer que le cocatalyseur  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  ajouté au précatalyseur en Figure 22, activé par le cocatalyseur MAO, le désactive alors. Par ailleurs, cette espèce utilisée seule ne permet aucune activation.<sup>50</sup>

## II.7. D'autres catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine et leurs applications

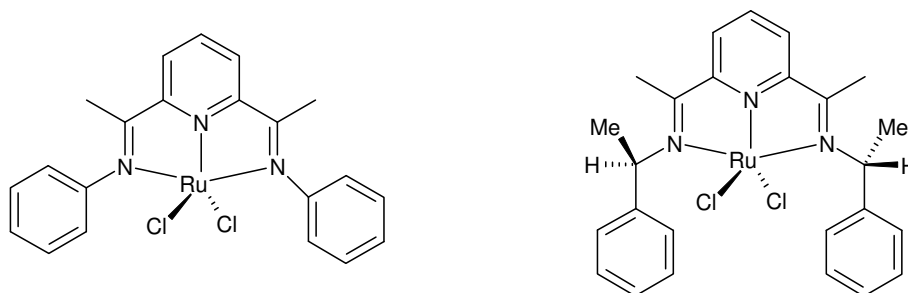
Les ligands de type bis(imino)pyridine peuvent également stabiliser des atomes métalliques différents du fer. Certains de ces complexes ont été utilisés pour des applications intéressantes. Par exemple, un complexe tridentate cationique au rhodium (Figure 27), étonnamment stable, obtenu par Brookhart, a été mis en solution dans des solvants chlorés, sans subir d'addition oxydante, et utilisé avec succès en catalyse de réactions d'hydrosilylation, d'aldolisation de Mukaiyama ou de cyclopropanation.<sup>56</sup>



**Figure 27:** Catalyseur cationique au rhodium actif en catalyse d'hydrosilylation, d'aldolisation de Mukaiyama et de cyclopropanation (Brookhart *et al.*).

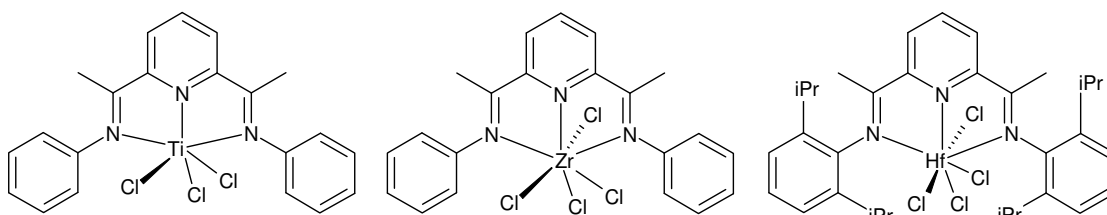
Cependant, ces catalyseurs bis(imino)pyridine au rhodium(I) ou rhodium(III) sont inefficaces pour la polymérisation de l'éthylène.<sup>57</sup>

Des complexes bis(imino)pyridine au ruthénium(II) dichloré (Figure 28) ont été utilisés pour catalyser, avec de bons rendements, l'époxydation du cyclohexène en présence de iodosobenzène,<sup>8(c)</sup> ainsi que la cyclopropanation du styrène en présence d'éthyldiazoacétate.<sup>58</sup>



**Figure 28:** Les catalyseurs au ruthénium(II) efficaces en catalyse d'époxydation du cyclohexène (à gauche) et de cyclopropanation du styrène (à droite).

Une étude de Calderazzo montre que des complexes tétravalents halogénés de métaux du groupe IV (Ti, Zr, Hf) (Figure 29) sont actifs en polymérisation de l'éthylène après une étape d'activation par le cocatalyseur MAO.<sup>59</sup> En particulier, le catalyseur au titane avec des substituants iminophényles (Figure 29, structure de gauche) est le plus actif et génère des polymères branchés. Ce résultat est différent de celui obtenu avec le même ligand associé au fer, car il entraîne la dimérisation du complexe et son inactivité en polymérisation de l'éthylène.<sup>5</sup>



**Figure 29:** Précurseurs bis(imino)pyridine de métaux du groupe IV actifs en polymérisation de l'éthylène (Calderazzo *et al.*).

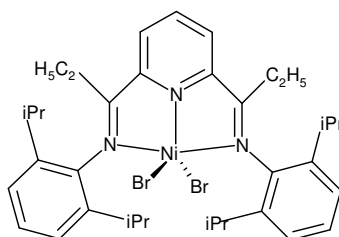
Plusieurs travaux ont aussi évalué les capacités catalytiques des complexes bis(imino)pyridine au vanadium(III) pour promouvoir l'oligomérisation ou la polymérisation d'oléfines.<sup>8(d),33,60,61,62</sup> L'activation de pré-catalyseurs  $[2,6-(\text{ArN}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{V(III)Cl}_3$  par le MAO conduit à des espèces hautement actives en polymérisation de l'éthylène. Par ailleurs, l'activation du précurseur, pour lequel  $\text{Ar} = 2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3$ , avec des alkyles d'aluminium offre des résultats encourageants en chimiosélectivité de polymérisation du 1,4-butadiène. Ce

même précatalyseur activé par le MAO semble être aussi en mesure de catalyser la copolymérisation du 1,4-butadiène avec l'éthylène.<sup>63</sup>

Des systèmes au chrome  $\{2,6-(\text{ArN}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Cr(III)Cl}_3$  activés par le cocatalyseur MAO deviennent, à 70 °C, hautement actifs et, à l'instar des systèmes au fer, la nature des groupements sur les iminoaryles peut orienter la réaction vers une polymérisation ou une oligomérisation.<sup>7</sup>

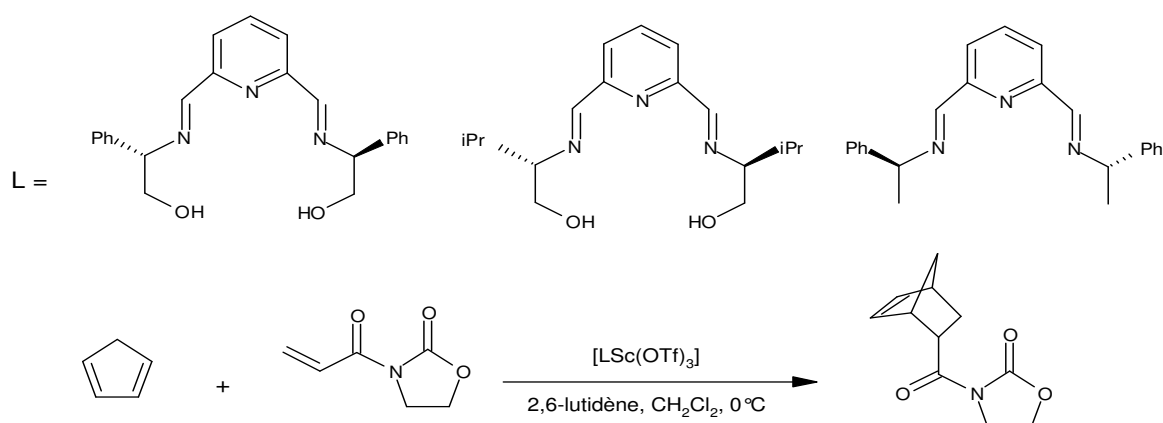
Récemment, un complexe au molybdène  $\{2,6-(2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Mo(III)Cl}_3$ , activé par MMAO, a pu promouvoir la polymérisation de l'éthylène, une activation par le cocatalyseur MAO étant quant à elle inefficace. La polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP) du norbornène a aussi été obtenue et des polymères de hauts poids moléculaires ont été générés.<sup>64</sup>

Yasuda *et al.*, à partir d'un précatalyseur bis(imino)pyridine au nickel (Figure 30) activé par le MMAO, ont réalisé avec succès la polymérisation du norbornène.<sup>65</sup>



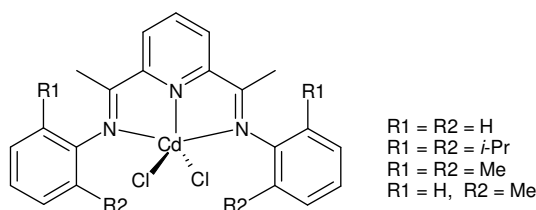
**Figure 30:** Structure du précurseur bis(imino)pyridine au nickel(II) actif en polymérisation du norbornène (Yasuda *et al.*).

Des complexes au scandium(III) triflate présentant des ligands bis(imino)pyridine chiraux (Figure 31) ont été testés, pour certains avec succès, en tant que catalyseurs pour la réaction de Diels-Alder asymétrique entre le cyclopentadiène et le 3-acryloyloxazolidine-2-one en présence de 2,6-lutidine nécessaire pour atteindre de hautes énantiosélectivités.<sup>66</sup>



**Figure 31:** Structures des ligands bis(imino)pyridines utilisés dans les complexes au scandium(III) triflate – Equation de la réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par ces complexes (Fukuzawa *et al.*).

Enfin, une série de complexes bis(imino)pyridine au cadmium(II) (Figure 32) a montré des propriétés optiques prometteuses en émettant des ondes fluorescentes aussi bien en solution dans le dichlorométhane ( $\lambda$  de 397 à 409 nm) qu'à l'état solide ( $\lambda$  de 482 à 488 nm). Cela pourrait ouvrir des voies d'applications en optique électronique.<sup>67</sup>



**Figure 32:** Structures de complexes bis(imino)pyridine au cadmium(II) fluorescents en solution et à l'état solide (Fan *et al.*).

## II.8. Conclusion

Ce chapitre de bibliographie nous a permis de présenter les catalyseurs de type bis(imino)pyridine. La chimie riche et le large panel d'applications qu'offrent ces catalyseurs ont pu être mis en avant. Ce chapitre s'est focalisé en particulier sur les catalyseurs bis(imino)pyridine qui incorporent un atome de fer. Nous avons pu faire le bilan des connaissances actuelles sur ces espèces et montré l'intérêt particulier qu'elles peuvent susciter. En effet, nous avons vu qu'elles opèrent à tous les degrés d'oligo- ou de polymérisation des oléfines (selon le type de ligand en présence) avec de hauts rendements. En outre, elles sont



parmi les seules espèces actives en polymérisation homogène qui reposent sur un centre métallique bon marché.

Cependant, si le mécanisme de polymérisation des oléfines par ces catalyseurs bis(imino)pyridine au fer est à ce jour compris et assumé (mécanisme de type Cosse-Arlman + BHT ou BHE), la relation entre la sélectivité et les changements de ligands (ou de substituants de ligands) n'est pas encore expliquée et rationalisée. Pour cela, il est essentiel de pouvoir connaître la nature de l'espèce active dans les processus de polymérisation par ces catalyseurs, ce qui n'est pas le cas aujourd'hui. En effet, la connaissance de cette nature permettrait d'une part, de maîtriser et donc d'améliorer les procédés industriels, d'autre part de rationaliser le comportement de ces catalyseurs.

En premier lieu, ce travail de thèse va donc consister à étudier, à l'aide de la modélisation moléculaire *ab initio*, la nature de l'espèce activée des catalyseurs de type bis(imino)pyridine au fer, en évaluant différents états d'oxydation, différents états de spin et différents ligands X possibles. Par la suite, l'espèce activée retenue permettra d'investiguer les liens entre la sélectivité et les changements de ligand avec pour objectif d'établir une relation de type structure/sélectivité.

## Références bibliographiques

<sup>1</sup> Alyea, E. C.; Merrel, P. H. *Inorg. Met. Org. Chem.* **1974**, *4*, 535.

<sup>2</sup> (a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.

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

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

(d) Bennett, A. M. A. *CHEMTECH* **1999** (July), 24-28.

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

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

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

<sup>3</sup> (a) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.

(b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.

(c) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

(d) Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 534.

(e) Park, S.; Han, Y.; Kim, S. K.; Lee, J.; Kim, H. K.; Do, Y. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263.

<sup>4</sup> (a) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, G. I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.

(b) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.

<sup>5</sup> Lions, F.; Martin, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733.

<sup>6</sup> Figgins, P. E.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *82*, 820.

<sup>7</sup> Esteruelas, M. A.; Lopez, A. M.; Mendez, L.; Olivan, M.; Onate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 395.

- <sup>8</sup> (a) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.
- (b) Granifo, J.; Bird, S. J.; Orrell, K. G.; Osborne, A. G.; Sik, V. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 295, 56.
- (c) Schmidt, R.; Hammon, U.; Gottfried, S.; Welch, M. B.; Alt, H. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 476.
- (d) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 219, 9.
- (e) Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Brookhart, M.; White, P. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 142, 101.
- (f) Kim, I.; Han, B. H.; Ha, Y.-S.; Ha, C.-S.; Park, D.-W. *Catal. Today* **2004**, 93-95, 281.
- (g) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 9.
- (h) Gibson, V. C.; Long, N. J.; Oxford, P. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2006**, 25, 1932.
- (i) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Palackal, S. J.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 179, 155.
- (j) Liu, J.-Y.; Zheng, Y.; Li, Y.-G.; Pan, L.; Li, Y.-S.; Hu, N.-H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1233.
- (k) Small, B. L.; Brookhart, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 2120.
- (l) Pelascini, F.; Peruch, F.; Lutz, P. J.; Wesolek, M.; Kress, J. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1288.
- (m) Chen, J.; Huang, Y.; Li, Z.; Zhang, Z.; Wei, C.; Lan, T.; Zhang, W. *J. Mol. Catal. A* **2006**, 259, 133.
- (n) Oleinik, I. I.; Oleinik, I. V.; Abdrakhmanov, I. B.; Ivanchev, S. S.; Tolstikov, G. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 1575.
- (o) Ivanchev, S. S.; Tolstikov, G. A.; Badaev, V. K.; Oleinik, I. I.; Ivancheva, N. I.; Rogozin, D. G.; Oleinik, I. V.; Myakin, S. V. *Kinet. Catal.* **2004**, 45, 176.
- (p) Oleinik, I. I.; Oleinik, I. V.; Abdrakhmanov, I. B.; Ivanchev, S. S.; Tolstikov, G. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, 74, 1423.
- (q) Qian, C.; Gao, F.; Chen, Y.; Gao, L. *Synlett* **2003**, 10, 1419.
- (r) Chen, Y.; Chen, R.; Qian, C.; Dong, X.; Sun, J. *Organometallics* **2003**, 22, 4312.
- (s) Chen, R.-F.; Qian, C.-T.; Sun, J. *Chin. J. Chem.* **2001**, 19, 866.
- (t) Zhang, Z.; Zou, J.; Cui, N.; Ke, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 219, 249.

- 
- (u) Zhang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 1.
- (v) Chen, Y.; Qian, C.; Sun, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1231.
- (w) Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 280.
- (x) Bluhm, M. E.; Folli, C.; Doring, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 13.
- (y) Paulino, I. S.; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 55.
- (z) Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Fones, B. B.; Fish, B. M.; Schiffhauer, M. F. *Organometallics* **2006**, *25*, 2978.
- (a') Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Shoe, A. L.; Spence, R. E.; Xie, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2615.
- (b') Overett, M. J.; Meijboom, R.; Moss, J. R. *Dalton Trans.* **2005**, 551.
- (c') Alyea, E. C.; Merrell, P. H. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*; 1974; Vol. 4, p 535.
- (d') Haarman, H. F.; Bregman, F. R.; Ernsting, J.-M.; Veldman, N.; Spek, A. L.; Vrieze, K. *Organometallics* **1997**, *16*, 54.
- (e') Arnaiz, A.; Cuevas, J. V.; Garcia-Herbosa, G.; Carbayo, A.; Casares, J. A.; Gutierrez-Puebla, E. *Dalton Trans.* **2002**, 2581.
- (f') Holland, J. M.; Liu, X.; Zhao, J. P.; Mabbs, F. E.; Kilner, C. A.; Thornton-Pett, M.; Halcrow, M. A. *Dalton Trans.* **2000**, 3316.
- (g') Balamurugan, R.; Palaniandavar, M.; Halcrow, M. A. *Polyhedron* **2006**, *25*, 1077.
- (h') van Laren, M. W.; Duin, M. A.; Klerk, C.; Naglia, M.; Rogolino, D.; Pelagatti, P.; Bacchi, A.; Pelizzi, C.; Elsevier, C. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1546.
- (i') Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794.
- <sup>9</sup> (a) Smit, T.; Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6511.
- (b) Kleigrew, N.; Steffen, W.; Blömker, T.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Wibbeling, B.; Erker, G.; Wasilke, J.-C.; Wu G.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13955.
- <sup>10</sup> Nüchel, S.; Burger, P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4345.

- 
- <sup>11</sup> (a) Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Adelman, D. J.; Shoe, A. L.; Spence, R. E.; Xie, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2615.
- (b) Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Zanolini, F.; Laschi, F.; Sommazzi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1620.
- (c) Small, B. L.; Carney, M. J.; Holman, D. M.; O'Rourke, C. E.; Halfen, J. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4375.
- (d) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero, I. R.; Meli, A.; Passaglia, E.; Gragnoli, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 6087.
- <sup>12</sup> (a) Nakayama, Y.; Sogo, K.; Yasuda, H.; Shiono, T. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3368.
- (b) Lappalainen, K.; Yliheikkilä, K.; Abu-Surrah, A. S.; Polamo, M.; Leskelä, M.; Repo, T. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 763.
- <sup>13</sup> (a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Mastroianni, S.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1639.
- (b) Moody, L. S.; Mackenzie, P. B.; Killian, C. M.; Lavoie, G. G.; Pansik, J. A., Jr.; Barrett, A. G. M.; Smith, T. W.; Pearson J. C. (Eastman Chemical Company) WO 00/50470, 2000; *Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 208316.
- (c) Amort, C.; Malaun, M.; Krajete, A.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Christ, M.; Lilge, D.; Kristen, M. O. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 506.
- <sup>14</sup> Stouffer, R. C.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6016.
- <sup>15</sup> (a) Battistini, P.; Carcelli, M.; Dalcanele, E.; Pelizzi, G.; Righini, L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *309*, 167.
- (b) Douce, L.; Ziessel, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *362*, 133.
- (c) Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Donnio, B. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2484.
- <sup>16</sup> Curry, J. D.; Robinson, M. A.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1967**, 1570.
- <sup>17</sup> Krumholz, P. *Inorg. Chem.* **1964**, 612.

<sup>18</sup> Figgins, P. E.; Busch, D. H. *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2236.

<sup>19</sup> (a) Nelson, S. M.; McCann, M.; Stevenson, C.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1477.

(b) Nelson, S. M.; Knox, C. V.; McCann, M.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1669.

(c) Lavery, A.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 615.

(d) Lavery, A.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1053.

(e) Nelson, S. M.; Lavery, A.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 911.

<sup>20</sup> (a) Cosse, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 80.

(b) Arlman, E. J.; Cosse, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.

<sup>21</sup> (a) Babik, S. T.; Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 209.

(b) Small, B. L.; Schmidt, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1014.

<sup>22</sup> (a) Briggs, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674.

(b) Meijboom, N.; Schaveien, C.; Orpen, A. G. *Organometallics* **1990**, 9, 774.

(c) Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Kruger, C.; Verhovnik, G. P. *J. Organometallics* **1997**, 16, 1511.

(d) De Bruin, T. J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H. *Organometallics* **2003**, 22, 3404.

(e) Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 125, 1304.

(f) Rosenthal, U.; Burlakov, V. V.; Bach, M. A.; Beweries, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 719.

<sup>23</sup> Marques, M. M. V.; Nunes, C. P.; Tait, P. J. T.; Dias, A. R. *J. Polym. Sci. A* **1993**, 31, 219.

<sup>24</sup> (a) Busico, V.; Cipullo, R. *Macromolecules* **1994**, 27, 7538.

(b) Siedle, A. R.; Newmark, R. A.; Schroepfer, J. N.; Lyon, P. A. *Organometallics* **1991**, 10, 400.

- 
- <sup>25</sup> (a) Pelletier, J. F.; Mortreux, A.; Petit, F.; Olonde, X.; Bujadoux, K. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 89, 249.
- (b) Pelletier, J. F.; Mortreux, A.; Olonde, X.; Bujadoux, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1854.
- <sup>26</sup> Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, P.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskelä, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 648, 55.
- <sup>27</sup> Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, 51, 994.
- <sup>28</sup> Bedford, R. B.; Betham, M.; Bruce, D. W.; Davis, S. A.; Frost, R. M.; Hird, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1398.
- <sup>29</sup> Britovsek, G. J. P.; England, J.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2005**, 945.
- <sup>30</sup> (a) Talsi, E. P.; Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Zudin, V. N.; Panchenko, V. N.; Zakharov, V. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2046.
- (b) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Organometallics* **2004**, 23, 5375.
- (c) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zudin, V. N.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 45.
- <sup>31</sup> Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, 3, 207.
- <sup>32</sup> Castro, P. M.; Lahtinen, P.; Axenov, K.; Viidanoja, J.; Kotiaho, T.; Leskelä, M.; Repo, T. *Organometallics* **2005**, 24, 3664.
- <sup>33</sup> Schmidt, R.; Das, P. K.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 27.
- <sup>34</sup> Boukamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9660.

- <sup>35</sup> Boukamp, M. W.; Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3402.
- <sup>36</sup> Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; Tellmann, K. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2002**, 1159.
- <sup>37</sup> Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6298.
- <sup>38</sup> Steffen, W.; Blömker, T.; Kleigrew, N.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G. *Chem. Commun.* **2004**, 1188.
- <sup>39</sup> Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Knijnenburg, Q.; de Bruin, B.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17204.
- <sup>40</sup> (a) Kooistra, T. M.; Knijnenburg, Q.; Smits, J. M. M.; Horton, A. D.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4719.  
(b) Humphries, M. J.; Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 2039.
- <sup>41</sup> A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- <sup>42</sup> Griffiths, E. A. H.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Gould, I. R. *Chem. Commun.* **1999**, 1333.
- <sup>43</sup> Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479.
- <sup>44</sup> Khoroshun, D. V.; Musaev, D. G.; Vreven, T.; Morokuma, K. *Organometallics* **2001**, *20*, 2007.
- <sup>45</sup> Martinez, J.; Cruz, V.; Ramos, J.; Gutierrez-Oliva, S.; Martinez-Salazar, J.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5023.



- <sup>46</sup> Vandenberg, E. J. *J. Polym. Sci.* **1960**, 47, 486.
- <sup>47</sup> Srinivasa Reddy, S.; Sivaram, S. *Prog. Sci.* **1995**, 20, 309.
- <sup>48</sup> Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4971.
- <sup>49</sup> Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P.; Babushkin, D. E.; Sobolev, A. P.; Echevskaya, L. G.; Khusniyarov, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182, 283.
- <sup>50</sup> Kumar, K. R.; Sivaram, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1513.
- <sup>51</sup> Wang, Q.; Yang, H.; Fan, Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 639.
- <sup>52</sup> Barabanov, A. A.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V.; Echevskaja, L. G.; Matsko, M. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2292.
- <sup>53</sup> Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Francois, P.; Momtaz, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 51.
- <sup>54</sup> Babik, S. T.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 188, 245.
- <sup>55</sup> Britovsek, G. J. P.; Cohen, S. A.; Gibson, V. C.; van Meurs, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10701.
- <sup>56</sup> Dias, E. L.; Brookhart, M.; White, P. S. *Chem. Commun.* **2001**, 423.
- <sup>57</sup> (a) Dias, E. L.; Brookhart, M.; White, P. S. *Organometallics* **2000**, 19, 4995.  
(b) Kooistra, T. M.; Hetterscheid, D. G. H.; Schwartz, E.; Knijnenburg, Q.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2945.
- <sup>58</sup> Bianchini, C.; Lee, H.-M. *Organometallics* **2000**, 19, 1833.

- <sup>59</sup> Calderazzo, F.; Englert, U.; Pampaloni, G.; Santi, R.; Sommazzi, A.; Zinna, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 914.
- <sup>60</sup> Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 17.
- <sup>61</sup> Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9318.
- <sup>62</sup> Milione, S.; Cavallo, G.; Tedesco, C.; Grassi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1839.
- <sup>63</sup> Colamarco, E.; Milione, S.; Cuomo, C.; Grassi, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 450.
- <sup>64</sup> Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 7916.
- <sup>65</sup> (a) Suzuki, H.; Matsumura, S.; Satoh, Y.; Sogoh, K.; Yasuda, H. *React. Funct. Polym.* **2004**, 58, 77.  
(b) Suzuki, H.; Matsumura, S.; Satoh, Y.; Sogoh, K.; Yasuda, H. *React. Funct. Polym.* **2004**, 59, 253.
- <sup>66</sup> Fukuzawa, S. I.; Komuro, Y.; Nakano, N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3671.
- <sup>67</sup> Fan, R.-Q.; Zhu, D.-S.; Mu, Y.; Li, G.-H.; Yang, Y.-L.; Su, Q.; Feng, S.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 24, 4891.

## **Chapitre III : MÉTHODOLOGIE**



### III.1. Introduction

Les techniques de calculs adoptées pour ces travaux de thèse reposent en majeure partie sur la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT). Cette théorie est fondée sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et permet de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant des méthodes *ab initio* de détermination de l'état fondamental d'un système moléculaire. En physique et en chimie, de nombreuses propriétés d'un système sont associées à la connaissance de son état fondamental. La technique calculatoire, appelée *méthode Kohn-Sham* (KS), est un outil pratique qui applique les principes de la DFT et permet de calculer un tel état.

### III.2. Base théorique

La mécanique quantique est un modèle qui décrit les phénomènes physico-chimiques régissant le monde de l'infiniment petit.

L'équation de Schrödinger (1),<sup>1</sup> formulée en 1926 à partir de travaux de De Broglie,<sup>2</sup> est l'équation fondamentale de ce modèle, si l'on se place dans un cadre non relativiste.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

avec  $\Psi$  la fonction d'onde polyélectronique,  $E$  l'énergie totale du système et  $\hat{H}$  l'opérateur hamiltonien.

*Le fer étant l'élément le plus lourd des systèmes chimiques principalement étudiés dans cette thèse, les effets relativistes globaux sont donc faibles et peuvent être négligés.*

Dans l'équation de Schrödinger (3.1), l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  est la somme (3.2) des opérateurs d'énergies cinétiques et d'interactions des électrons et des noyaux d'un système.

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{N,ext} + \hat{V}_{e,ext} \quad (3.2)$$

$\hat{T}_N$  et  $\hat{T}_e$  sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons,  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eN}$ ,  $\hat{V}_{NN}$  sont respectivement les opérateurs d'énergie potentielle d'interactions entre les électrons, entre les électrons et les noyaux et entre les noyaux. Les systèmes étant en général non isolés les uns des autres, les noyaux et les électrons de l'un subissent des champs électrostatiques "extérieurs" générés par les noyaux ( $\hat{V}_{N,ext}$ ) et les électrons ( $\hat{V}_{e,ext}$ ) des autres systèmes.

Cependant, les calculs quantiques en DFT sont réalisés sur des systèmes moléculaires pour lesquels la totalité des électrons et des noyaux sont pris en compte soit sous forme explicite, soit sous forme d'une valeur constante qui simule le champ électrostatique créé par une partie des électrons et des noyaux. Pour ce qui nous concerne, l'expression de l'hamiltonien utilisée peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.3)$$

### III.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La plupart des méthodes de calculs quantiques utilisent l'approximation de Born-Oppenheimer (BO).<sup>3</sup> Elle consiste à dissocier le mouvement des noyaux et des électrons en considérant que la vitesse de déplacement des noyaux est négligeable par rapport à celle des électrons. Les noyaux sont considérés immobiles. Cette approximation permet de simplifier l'expression de l'hamiltonien (3.3) qui s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.4)$$

En fait, seule l'équation de Schrödinger à un électron et deux centres (noyaux) est résolue de manière exacte. Différentes méthodes pour permettre de résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons et plusieurs noyaux ont donc été développées. On les classe communément en deux grandes familles : les méthodes semi-empiriques et les méthodes *ab initio*.

### III.2.2. Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques (NDDO,<sup>4</sup> CNDO,<sup>5</sup> MNDO,<sup>6</sup> AM1,<sup>7</sup> PM3,<sup>8</sup> etc) ne calculent explicitement qu'une faible part des énergies d'un système. En général, seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite. Un grand nombre d'interactions biélectroniques sont négligées. Pour le reste, de nombreux paramètres interviennent qui sont ajustés sur des données expérimentales. Ce niveau de calculs peut donc être utilisé pour des systèmes de taille importante (plusieurs milliers d'atomes). Néanmoins, il s'applique en général aux systèmes stables, qui connaissent peu de formations ou de ruptures de liaisons, réduisant ainsi son champ d'action. Nos travaux de thèse reposent sur l'étude de réactions catalytiques qui sont, intrinsèquement, l'étude de formation et de rupture de liaisons moléculaires. Par ailleurs, les méthodes semi-empiriques connaissent un déficit de paramétrages pour les systèmes organométalliques des métaux de transition. L'emploi de telles méthodes est donc inadaptée pour notre étude.

### III.2.3. Les méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* désignent les méthodes Hartree-Fock (HF), *post*-HF et la DFT.

La méthode HF<sup>9</sup> est la plus simple des méthodes *ab initio*, mais elle souffre d'un manque de précision lié en particulier à l'absence de prise en compte de la corrélation dynamique et à l'utilisation d'un champ électronique moyen pour exprimer la fonction d'onde polyélectronique d'un système à N électrons.

Les méthodes *post*-HF (MP,<sup>10</sup> MP2,<sup>11</sup> MP4,<sup>12</sup> CI,<sup>13</sup> CC,<sup>14</sup> etc) tiennent compte de la corrélation électronique. Mais les temps de calculs deviennent alors importants et limitent la taille des systèmes que l'on veut étudier. Elles demeurent néanmoins des méthodes précises et un résultat de calcul *post*-HF (souvent CC) peut être utilisé comme référence de comparaison, au même titre qu'une donnée expérimentale, pour un calcul réalisé à un niveau moins élevé.

Les méthodes de calculs DFT se situent à mi-chemin des méthodes HF et *post*-HF car elles constituent un compromis pratique entre précision de calcul insuffisante (HF) et temps de calcul prééminent (*post*-HF). La précision et le temps d'un calcul DFT sont souvent satisfaisants pour des systèmes relativement importants (200 à 300 atomes).

Nous détaillons plus loin le cadre théorique de la DFT, qui est celui que nous avons choisi pour cette thèse.

### III.3. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

#### III.3.1. L'opérateur hamiltonien électronique

L'expression de l'opérateur hamiltonien non relativiste (3.4), dans le cadre de l'approximation de BO, peut être développée de la façon suivante :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (3.5)$$

avec,  $N$  le nombre total d'électrons,  $M$  le nombre total de noyaux,  $Z_A$  le numéro atomique du noyau  $A$ ,  $|R_A - r_i|$  la distance entre le noyau  $A$  et l'électron  $i$ ,  $|r_i - r_j|$  la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ ,  $|R_A - R_B|$  la distance entre les noyaux  $A$  et  $B$ .

Le premier terme de cette expression exprime l'énergie cinétique des électrons, le deuxième l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons, le troisième l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons et enfin, le dernier terme exprime l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

#### III.3.2. Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn

##### III.3.2.1. Le premier théorème HK

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn montrent qu'un système dans un état fondamental *non-dégénéré* possède une densité électronique  $\rho_0(x, y, z)$  (ou  $\rho_0(r)$ ) qui permet de connaître la fonction d'onde, l'énergie et toutes les propriétés électroniques de ce système.<sup>15</sup>



On peut écrire l'hamiltonien (3.4) comme un hamiltonien électronique pur (3.6), en considérant l'interaction noyau-noyau comme une constante que l'on sort alors de l'expression (elle est simplement ajoutée à la fin d'un calcul) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.6)$$

avec,

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (3.7)$$

$$\hat{V}_{ee} = +\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3.8)$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (3.9)$$

La valeur moyenne (3.10) de cet hamiltonien donne l'énergie électronique  $E_0$  (3.11) de l'état fondamental :

$$\frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\Psi_0 \Psi_0^*} = \bar{H} \quad (3.10)$$

$$\bar{H} = E_0 \quad (3.11)$$

avec,  $\Psi_0$  la fonction d'onde de l'état fondamental.

On peut écrire cette énergie comme la somme des valeurs moyennes des termes de l'expression (3.6) :

$$E_0 = \bar{T}_e + \bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Ne} \quad (3.12)$$

Pour une meilleure lisibilité, la valeur moyenne  $\bar{X}$  d'un opérateur  $\hat{X}$  sera par la suite notée  $X$ .

Hohenberg et Kohn montrent alors que l'énergie  $E_0$  de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle *unique* de la fonction de densité électronique au point de coordonnées  $r$  de l'espace :

$$E_0 = E[\rho_0(r)] = T_e[\rho_0(r)] + V_{ee}[\rho_0(r)] + V_{ext}[\rho_0(r)] \quad (3.13)$$

avec,

$$V_{ext} = \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^N v(r_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(r) v(r) d(r) \quad (3.14)$$

$v(r)$  est la fonction d'énergie potentielle d'attraction nucléaire *pour 1 électron* localisé au point de coordonnées  $r$  de l'espace.

$V_{ext}$  est le potentiel d'interaction noyaux-électron considéré comme un potentiel extérieur généré par les noyaux. Sa valeur est donc connue. L'expression (3.12) s'écrit donc :

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) d(r) + T_e [\rho_0] + V_{ee} [\rho_0]. \quad (3.15)$$

Seuls les deux derniers termes de cette expression ne sont pas connus directement.

### III.3.2.2. Le second théorème HK

Le second théorème HK<sup>15</sup> repose sur le principe variationnel de Ritz et Rayleigh<sup>16</sup> et montre que pour toute fonction densité électronique d'essai  $\rho_{tr}(r)$  qui satisfait les conditions suivantes :

$$\int \rho_{tr}(r) d(r) = N \quad (3.16)$$

( $N$  le nombre total d'électrons du système),

et

$$\rho_{tr}(r) \geq 0 \quad (\forall r) \quad (3.17)$$

alors, l'inégalité ci-dessous est vérifiée :

$$E[\rho_{tr}] \geq E_0 \quad (3.18)$$

avec,  $E[\rho_{tr}]$  la fonctionnelle de la densité électronique d'essai.

Selon ce théorème, une densité électronique d'essai peut donc en théorie fournir une énergie qui approche ou égale l'énergie vraie d'un état fondamental sans jamais être plus basse que celle-ci. En théorie, il serait donc possible, par itérations successives, d'abaisser l'énergie initiale jusqu'à atteindre l'énergie vraie qui ne doit plus varier (énergie de convergence).

Cependant, la DFT n'est pas, au sens strict, une méthode "variationnelle" car une fonctionnelle de la densité peut donner une énergie inférieure à l'énergie vraie d'un état fondamental.

Les deux théorèmes HK, démontrés pour des états fondamentaux non dégénérés, furent généralisés par Levy pour des états fondamentaux dégénérés.<sup>17</sup>

### III.3.3. La méthode Kohn-Sham

À partir d'une densité électronique d'essai  $\rho_{tr}(r)$  d'un système, les théorèmes HK nous disent qu'il est possible de connaître, en théorie, l'énergie de l'état fondamental de ce système.

Cependant, un moyen pratique pour parvenir à cette énergie doit être proposé.

C'est en 1965, que Kohn et Sham établissent une méthode pour accéder à  $\rho_0(r)$  et  $E_0$ .<sup>18</sup>

Ils firent l'hypothèse que, pour chaque système, un système auxiliaire ou "fictif" (noté S) d'électrons *non-interagissants* existe et que la densité électronique  $\rho_s(r)$  de son état fondamental est égale à la densité électronique  $\rho_0(r)$  de l'état fondamental du système réel d'électrons interagissants.

Donc, cette hypothèse nous dit que :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (3.19)$$

L'expression (3.15) s'écrit donc :

$$E_0 = \int \rho_s(r) v(r) d(r) + T_s[\rho_s] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_s(r) \rho_s(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho_s] \quad (3.20)$$

avec,  $T_s[\rho_s]$  l'énergie cinétique des électrons du système S, l'intégrale double étant l'expression de son énergie de répulsion électrostatique (les électrons sont considérés dans un continuum de charge de densité électronique  $\rho_s$ ,  $|r - r'|$  la distance entre deux positions électroniques  $r$  et  $r'$ ,  $E_{xc}[\rho_s]$  est définie comme la fonctionnelle d'échange-corrélation.

Par ailleurs, la densité électronique  $\rho_s(r)$  est définie en termes d'orbitales monoélectroniques, dites *orbitales Kohn-Sham*, notées  $\theta^{KS}$  :

$$\rho_s(r) = \sum_i^{occ} f_i |\theta_i^{KS}(r)|^2 \quad (3.21)$$

avec,  $f_i$  le coefficient qui indique le taux d'occupation de l'orbitale KS  $\theta_i^{KS}$  ( $f_i = 2$  si l'orbitale est totalement occupée).

$T_s[\rho_s]$  peut alors s'écrire :

$$T_s[\rho_s] = -\frac{1}{2} \sum_i^{occ} \int \theta_i^{KS}(r)^* \nabla_i^2 \theta_i^{KS}(r) dr \quad (3.22)$$

L'expression (3.20) devient :

$$E_0 = \int \rho_s(r) v(r) dr - \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \int \theta_i^{KS}(r)^* \nabla_i^2 \theta_i^{KS}(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_s(r) \rho_s(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho_s] \quad (3.23)$$

La difficulté de la DFT et de la méthode KS revient à exprimer correctement la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho_s]$ .

Kohn et Sham établissent le système suivant d'équations aux valeurs propres qui sont les énergies électroniques  $\varepsilon_i$  des orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  :

$$\hat{h}^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i \theta_i^{KS}(r). \quad (3.24)$$

L'hamiltonien monoélectronique  $\hat{h}^{KS}$  s'écrit :

$$\hat{h}^{KS} = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \rho_s(r) v(r) dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right) \quad (3.25)$$

avec,  $\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$  le potentiel d'échange-corrélation qui est la dérivée partielle de la fonctionnelle d'échange-corrélation par rapport à la densité électronique.

En pratique, deux orbitales KS  $\theta_i^{KS}$  et  $\theta_j^{KS}$  sont développées en combinaison linéaire de fonctions de base  $\chi_k$  et  $\chi_l$ , dans le cadre de l'approximation LCAO :

$$\theta_i^{KS} = \sum_{k=1}^b C_{ik} \chi_k \quad (3.26)$$

$$\theta_j^{KS} = \sum_{l=1}^b C_{jl} \chi_l \quad (3.27)$$

avec, b le nombre total de fonctions de base et  $C_{ik}$ ,  $C_{jl}$  les coefficients qui pondèrent chaque fonction de base des sommes.

Le recouvrement entre deux orbitales moléculaires est exprimé de la façon suivante :

$$\int \theta_i^{KS*} \theta_j^{KS} d\tau = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} \int \chi_{ik} \chi_{jl} = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} \quad (3.28)$$

avec  $S_{kl}$  le recouvrement entre deux orbitales atomiques défini en terme de fonctions de base :

$$S_{kl} = \langle \chi_{ik} | \chi_{jl} \rangle. \quad (3.29)$$

De la même manière, l'énergie des orbitales moléculaires s'exprime comme suit :

$$\int \theta_i^{KS*} \hat{h}^{KS} \theta_j^{KS} d\tau = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS} \quad (3.30)$$

avec,  $H_{kl}^{KS}$  la valeur propre "énergie" des orbitales atomiques définie en terme de fonctions de base :

$$H_{kl}^{KS} = \langle \chi_{ik} | \hat{h}^{KS} | \chi_{jl} \rangle. \quad (3.31)$$

Une intégrale variationnelle  $W^{KS}$  est alors définie :

$$W^{KS} = \frac{\int \theta_i^{KS*} \hat{h}^{KS} \theta_j^{KS} d\tau}{\int \theta_i^{KS*} \theta_j^{KS} d\tau} \quad (3.32)$$

laquelle est une fonction des b coefficients  $C_i$  :

$$W^{KS} = W^{KS}(C_1, C_2, \dots, C_b). \quad (3.33)$$

Les expressions (3.28), (3.30) et (3.32) nous donnent :

$$W^{KS} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} = \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS}. \quad (3.34)$$

La minimisation de  $W^{KS}$  permet d'approcher l'énergie de l'état électronique fondamental calculé. Une condition pour qu'une fonction à différentes variables soit dans un minimum est que sa dérivée partielle par rapport à toutes ses variables soit égale à 0 :

$$\frac{\delta W^{KS}}{\delta C_i} = 0. \quad (3.35)$$

En dérivant partiellement l'expression (3.34) par rapport à chaque coefficient  $C_i$  on obtient  $b$  équations, chacune répondant à l'expression suivante :

$$\frac{\delta W^{KS}}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} + W^{KS} \frac{\delta}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} S_{kl} = \frac{\delta}{\delta C_i} \sum_{k=1}^b \sum_{l=1}^b C_{ik} C_{jl} H_{kl}^{KS} \quad (3.36)$$

Les coefficients  $C_j$  sont des variables indépendantes donc, si  $j \neq i$  alors  $\frac{\delta C_j}{\delta C_i} = 0$  et si  $j = i$

alors  $\frac{\delta C_j}{\delta C_i} = 1$ .

En appliquant cette condition à l'expression (3.36), et en tenant compte que l'opérateur hamiltonien est un opérateur d'Hermite ( $H_{lk}^{KS} = H_{lk}^{KS*} = H_{kl}^{KS}$ ), il vient :

$$2W^{KS} \sum_{l=1}^b C_l S_{kl} = 2 \sum_{l=1}^b C_l H_{kl}^{KS}, \text{ avec } k = 1, 2, \dots, b. \quad (3.37)$$

Les équations KS sont alors obtenues :

$$\sum_{l=1}^b \left[ C_l (H_{kl}^{KS} - W^{KS} S_{kl}) \right] = 0, \text{ avec } k = 1, 2, \dots, b. \quad (3.38)$$

La résolution du déterminant,

$$\det(H_{kl}^{KS} - W^{KS} S_{kl}) = 0, \quad (3.39)$$

permet d'obtenir les valeurs propres "énergies" des différents états ( $W^{KS} = E^{KS}$ ). La valeur propre la plus basse ( $W^{KS(1)}$ ) est alors injectée dans les équations (3.38) qui sont résolues pour fournir les coefficients  $C_l$ . Le coefficient  $C_l^{(1)}$  est déterminé par normalisation. Les  $C_b^{(1)}$  coefficients normés ayant été trouvés, ils sont injectés dans l'équation (3.27) ( $\theta_j^{KS} = \sum_b C_{jb}^{(1)} \chi_b$ ) qui permet d'obtenir la fonction d'onde approchée  $\theta_j^{KS}$  de l'état fondamental du système. Des valeurs propres  $W^{KS}$  plus hautes (3.39), injectées dans les équations (3.38), permettent de calculer des états excités.

### III.3.4. Les approximations LDA, LSDA et GGA

L'approximation de la densité locale (LDA)<sup>18</sup> suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement pour qu'il soit possible de remplacer *localement*, en un point de coordonnées  $r$  de l'espace, le système réel par un *gaz d'électrons uniforme* de densité  $\rho_0(r)$ .

On écrit alors la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}$  comme une fonctionnelle LDA :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0(r)] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}[\rho_0(r)] dr \quad (3.40)$$

avec,  $\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)]$  l'énergie d'échange-corrélation du gaz d'électrons uniforme au point de coordonnées  $r$  de densité électronique  $\rho_0$ .

$\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)]$  peut s'écrire comme la somme des parts d'échange et de corrélation:

$$\varepsilon_{XC}[\rho_0(r)] = \varepsilon_X[\rho_0(r)] + \varepsilon_C[\rho_0(r)] \quad (3.41)$$

avec la fonctionnelle d'échange<sup>15,18,19</sup> :

$$\varepsilon_X[\rho_0(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho_0(r))^{\frac{1}{3}}. \quad (3.42)$$

La part de l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C[\rho_0(r)]$ , dans le cadre de l'approximation LDA a été déterminée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN).<sup>20</sup> On admettra que la corrélation électronique s'exprime le plus souvent par celle de VWN :

$$\varepsilon_C[\rho_0(r)] = \varepsilon_C^{VWN}[\rho_0(r)]. \quad (3.43)$$

(notons que dans le cadre d'autre approximation, par exemple GGA -voir ci-dessous-, l'énergie de corrélation s'exprimera d'une manière différente).

Dans l'approximation LDA, les électrons de spin opposés sont appariés dans la même orbitale Kohn-Sham.

Dans l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), les électrons peuvent occuper des orbitales différentes ( $\theta_{i\alpha}^{KS}$  et  $\theta_{i\beta}^{KS}$ ).

Pour des molécules à couches ouvertes, avec des géométries proches de la dissociation, l'approximation LSDA offre de meilleurs résultats que l'approximation LDA.

LSDA est aussi appelée la méthode "*spin*-DFT" car elle consiste à calculer séparément la densité électronique liée aux électrons de spin  $\alpha$  ( $\rho_0^\alpha(r)$ ) et celle liée aux électrons de spin  $\beta$  ( $\rho_0^\beta(r)$ ) de façon à obtenir une fonctionnelle d'échange-corrélation dépendante de ces deux quantités :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_0(r)] = E_{XC}[\rho_0^\alpha(r), \rho_0^\beta(r)]. \quad (3.44)$$

L'approximation LSDA permet d'obtenir de bons résultats pour les géométries moléculaires à l'équilibre, les fréquences vibrationnelles et les moments dipolaires. En revanche, elle n'est pas optimale pour les calculs d'énergie d'atomisation.<sup>21</sup>

Les approximations LDA et LSDA reposent sur le modèle du gaz d'électrons uniforme et sont donc appropriées aux systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu.

Les fonctionnelles qui utilisent l'approximation du gradient généralisé (GGA) corrigent la variation de la densité électronique avec le déplacement des atomes. Cela revient à intégrer sur tout l'espace les gradients des densités de spin électroniques  $\nabla\rho_0^\alpha(r)$  et  $\nabla\rho_0^\beta(r)$ .

Les fonctionnelles GGA dépendent donc d'une fonction  $f$  à quatre variables :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_0(r)] = \int f(\rho_0^\alpha(r), \rho_0^\beta(r), \nabla\rho_0^\alpha(r), \nabla\rho_0^\beta(r)) dr. \quad (3.45)$$



La fonctionnelle d'échange GGA **B88**,<sup>22</sup> est la fonctionnelle que nous avons choisie pour traiter la part d'énergie d'échange électronique dans les calculs DFT de nos travaux de thèse. Une autre fonctionnelle GGA, la fonctionnelle **LYP**,<sup>23</sup> a été utilisée pour traiter la corrélation électronique.

### III.3.5. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation utilisent des fonctionnelles GGA et L(S)DA classiques en introduisant une part de calculs HF, dans le calcul de l'échange électronique. Par ailleurs, des paramètres empiriques calés sur des données expérimentales interviennent souvent dans l'expression des fonctionnelles hybrides. L'utilisation de ces paramètres empiriques peut entraîner une réticence pour certains à classer la DFT dans les méthodes *ab initio*.

On montre ici l'écriture non détaillée de la fonctionnelle hybride **B3LYP**<sup>24</sup> que nous avons utilisée dans cette thèse :

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{LSDA} + (1 - a_0) E_X^{HF} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (3.46)$$

avec,  $a_0 = 0,20$ ,  $a_X = 0,72$  et  $a_C = 0,81$ , trois paramètres empiriques sans dimension.

Les fonctionnelles GGA et hybrides offrent généralement de bons résultats sur les géométries d'équilibres, les fréquences vibrationnelles, les moments dipolaires et les énergies d'atomisation moléculaire.

## III.4. La méthode pseudospectrale

La méthode pseudospectrale<sup>25</sup> est implémentée dans le logiciel *Jaguar*<sup>26</sup> que nous avons utilisé pour réaliser la majorité des calculs. Elle permet d'améliorer les temps de calculs des procédures SCF classiques d'un facteur 10 en utilisant des séquences de calculs analytiques et numériques (Figure 1).

Dans un calcul SCF classique, les fonctions de base définissent un espace dit *spectral* dans lequel l'équation de Schrödinger est résolue en calculant les intégrales électroniques et biélectroniques de manière itérative et *analytique* jusqu'à obtenir la fonction d'onde de plus basse énergie.

Dans la méthode pseudospectrale, une grille définit un espace dit *physique* dans lequel les intégrales bi-électroniques  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont calculées de manière *numérique*.

Les valeurs de ces intégrales dans l'espace physique sont ensuite transformées vers l'espace spectral et intégrées à une procédure itérative de diagonalisation de matrice pour obtenir une nouvelle densité électronique.

Cette transformation de l'espace physique vers l'espace spectral s'opère par le biais d'un opérateur  $Q$  dit "des moindres-carrés" :

$$Q = S \left[ R^\dagger w R \right]^{-1} R^\dagger w \quad (3.47)$$

avec,  $S$  la matrice analytique classique de recouvrement,  $R$  la matrice formée par les valeurs des intégrales bi-électroniques  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  (ou matrice de Fock),  $R^\dagger$  sa matrice transposée et  $w$  la matrice diagonale des différents "poids" de la grille (équivalents aux coefficients des équations KS (39)).

L'opération de transformation s'appuie sur une intégrale à trois centres  $A_{klg}$  constituée d'un point  $g$  particulier de la grille, de deux centres atomiques  $k$  et  $l$ , et d'un électron :

$$A_{klg} = \int \frac{\varphi_k(1)\varphi_l(1)}{r_{1g}} dr_{1g} \quad (3.48)$$

La transformation proprement dite de  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$ , de l'espace physique vers l'espace spectral, est alors réalisée suivant les équations :

$$J_{ij} = \sum_g Q_{ig} \left[ \sum_{kl} A_{klg} D_{kl} \right] R_{jg} \quad (3.49)$$

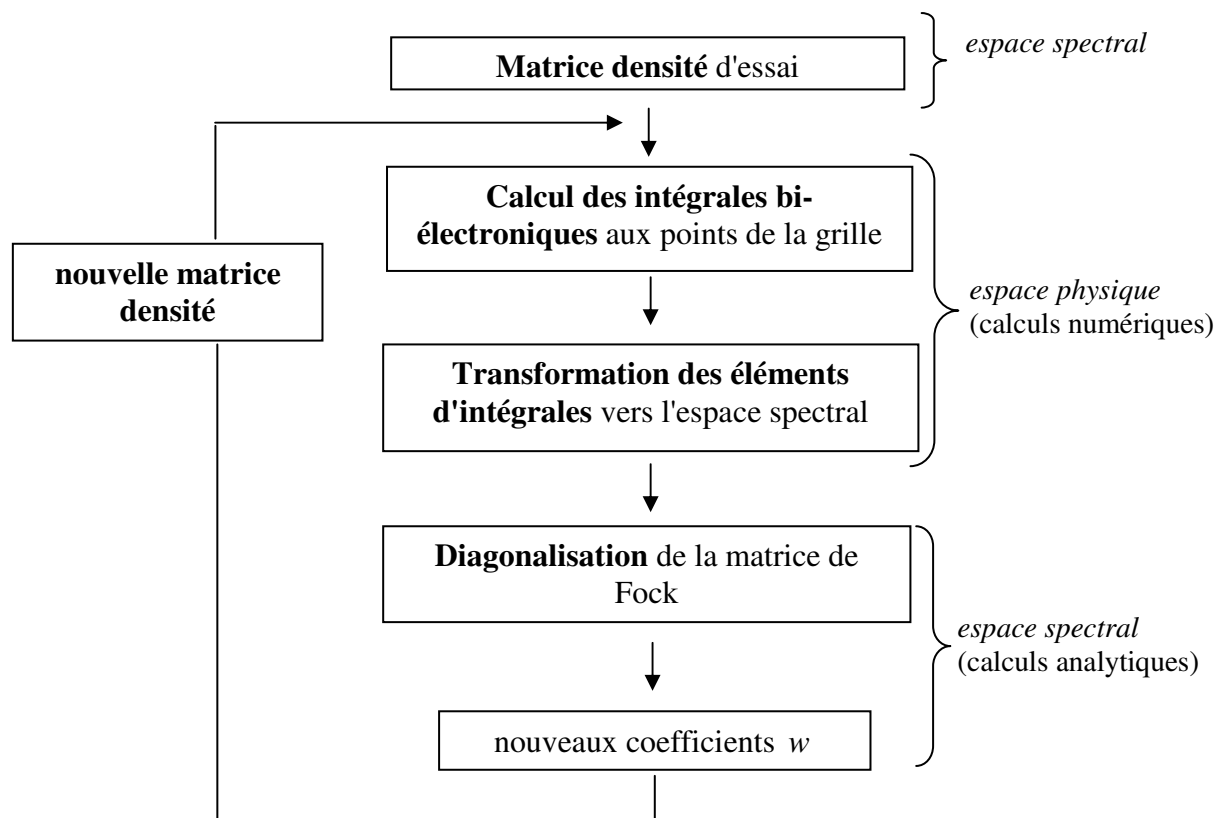
$$K_{ij} = \sum_g Q_{ig} \left[ \sum_n A_{jng} \sum_m D_{nm} D_{mg} \right] \quad (3.50)$$

avec,  $R_{jg}$  la matrice des valeurs de l'intégrale  $J_{ij}$  au point  $g$  de la grille,  $D_{kl}$ ,  $D_{nm}$  et  $D_{mg}$  les matrices densité électronique de l'espace spectral aux points  $k$ ,  $l$ ,  $n$ ,  $m$  (centres atomiques) et  $g$  (un point de la grille),  $i$  et  $j$  deux électrons.

La diagonalisation de la matrice de Fock  $\hat{F}$  dans l'espace spectral permet d'obtenir de nouveaux coefficients  $w$  qui fournissent une nouvelle matrice densité.

Dans la méthode pseudospectrale, seules les contributions d'échange et de Coulomb à un centre sont évaluées de manière analytique. Les autres sont évaluées de manière numérique.

Cette alternance entre des calculs analytiques et des calculs numériques permet un gain de temps non négligeable sans perte de précision par rapport aux méthodes de calculs purement analytiques.



**Figure 1** : Schéma descriptif de la méthode pseudospectrale.

## III.5. Choix de la fonctionnelle et des bases

Avant toute étude DFT, il est primordial de faire un bon choix de fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . En effet, aucune méthode ne permet pour l'instant d'améliorer une fonctionnelle si celle-ci génère des résultats erratiques, c'est-à-dire éloignés des données expérimentales disponibles. Le seul recours revient à essayer une autre fonctionnelle. La validation des résultats de calculs DFT, après comparaison aux données expérimentales (par exemple issues de structures RX), assure souvent d'un choix pertinent d'une fonctionnelle.

Dans le cadre de travaux préliminaires sur les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer, ce choix de la fonctionnelle et de la base a été réalisé en 2006 à l'IFP par Guillaume Fayet.<sup>27</sup> Les résultats montrent que la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>24</sup> (3.46) est la mieux adaptée (parmi les nombreuses fonctionnelles testées) pour rendre compte des données expérimentales disponibles sur ce type de catalyseurs.<sup>28</sup>

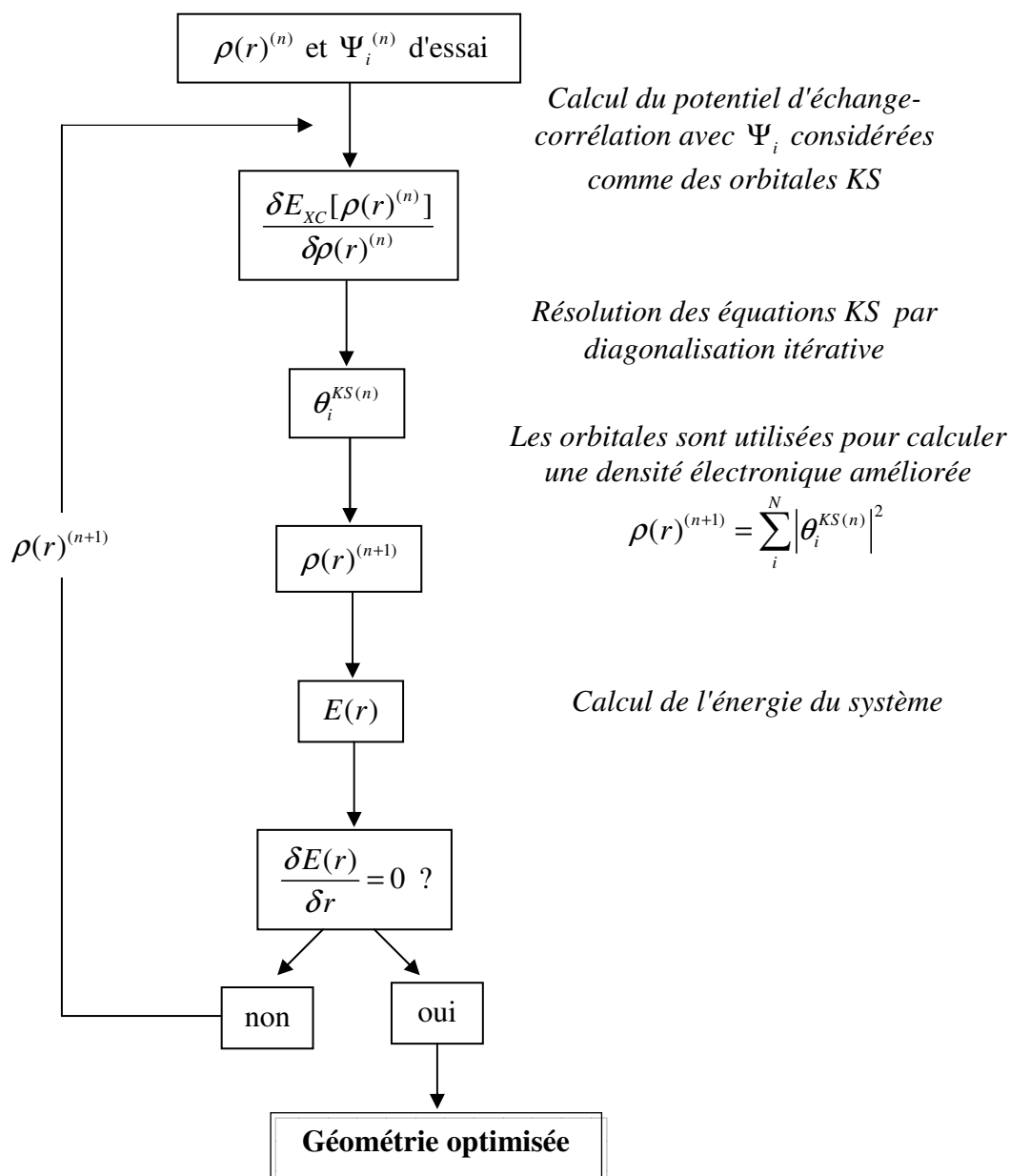
LACVP\*\*<sup>29</sup> est le nom générique de la combinaison des deux bases retenues qui ont offert le meilleur compromis de temps de calcul et de précision sur les géométries des systèmes moléculaires. Ces deux bases sont les suivantes :

- LanL2DZ (*Los Alamos National Laboratory – double zêta*) qui remplace les électrons de cœur de l'atome métallique par un pseudopotentiel et traite explicitement les électrons de valence ( $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  pour  $Fe^0$ ) par une base de qualité double zêta,
- 6-31G(d,p) (base également double zêta) qui traite tous les autres atomes.

### III.6. Techniques de calculs

#### III.6.1. La procédure SCF

La méthode KS utilise une technique de calculs itérative appelée procédure ou cycle SCF (Figure 2). En général, la densité d'essai  $\rho(r)^{(n)}$  est la somme des densités sur chaque atome à la géométrie de départ, et les fonctions d'onde d'essai  $\Psi_i^{(n)}$  la somme des orbitales atomiques centrées sur ces atomes.



**Figure 2** : Schéma descriptif d'une procédure SCF dans un calcul KS/DFT.

### III.6.2. L'optimisation de géométrie

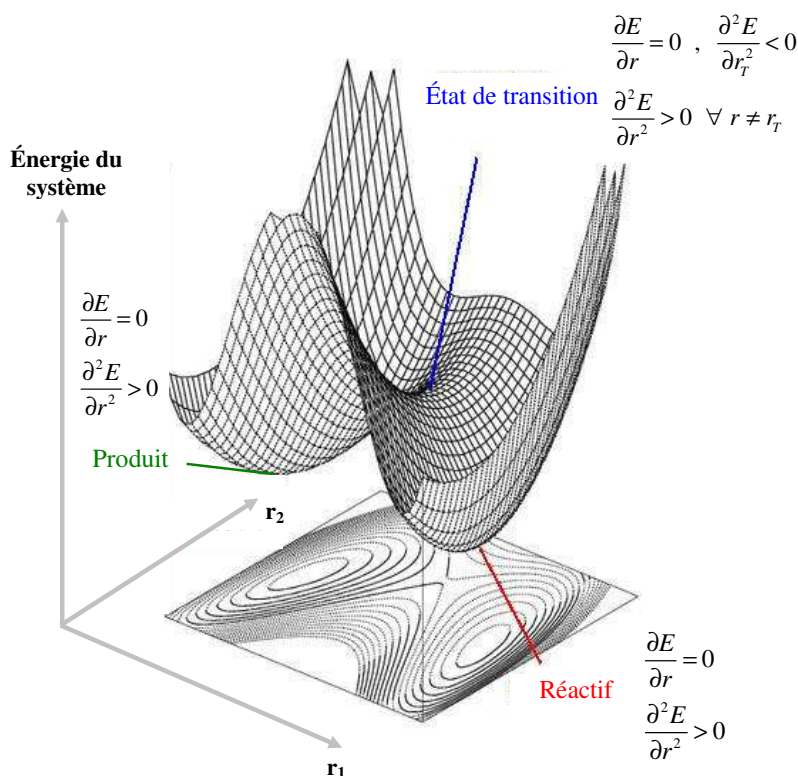
Pour les calculs de géométries d'équilibre, le logiciel *Jaguar* applique la méthode dite "quasi-Newton" ou les recherches STQN (*synchronous transit quasi-Newton*), ces dernières étant plus adaptées à la recherche d'états de transition.

### III.6.3. La recherche d'un état de transition

La recherche d'un réactif ou d'un produit de réaction consiste à atteindre une géométrie pour laquelle toutes les dérivées premières de l'énergie du système par rapport aux coordonnées  $r$  de réaction sont nulles :  $\partial E / \partial r = 0$  ( $\forall r$ ) et les dérivées secondes positives :  $\partial^2 E / \partial r^2 > 0$  ( $\forall r$ ).

Pour la recherche d'un état de transition (TS), le calcul repose sur le même principe (notamment la dérivée partielle  $\partial E / \partial r$  doit satisfaire la condition  $\partial E / \partial r = 0$ ) mais *une et une seule* dérivée seconde doit être négative par rapport à *une* coordonnée de réaction  $r_T$  :  $\partial^2 E / \partial r_T^2 < 0$ . En effet, une solution de cette dérivée seconde est imaginaire et correspond à la fréquence (stretching ou bending) de la coordonnée de réaction  $r_T$ .

La Figure 3 montre les localisations d'un réactif, d'un produit et d'un état de transition sur la surface d'énergie potentielle d'une réaction.



**Figure 3:** Schéma descriptif des variations d'une surface d'énergie potentielle d'un système en fonction des coordonnées de réaction  $r_1$  et  $r_2$ .  $r_T$  représente la coordonnée de réaction particulière à l'état de transition.

### III.7. Conclusions

Les calculs DFT de ces travaux de thèse ont été réalisés avec la fonctionnelle hybride B3LYP<sup>24</sup>. Les optimisations de géométrie et les analyses de fréquences ont été faites pour la majeure partie grâce au logiciel *Jaguar*.<sup>26</sup> Le logiciel *Gaussian*<sup>30</sup> a été utilisé au chapitre VII. Toutes les optimisations de géométrie ont été réalisées dans les conditions d'une phase gaz à température et pression standards ( $T = 298,15$  K et  $P = 1$  atm). Les calculs de fréquences ont permis d'obtenir des valeurs de grandeurs thermodynamiques (enthalpie  $H$ , entropie  $S$ , énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre  $G$ , etc) dans ces conditions. Au chapitre IV, les calculs des variations d'enthalpie  $\Delta H$  ont été suffisants pour l'étude des chemins de réaction car les variations d'enthalpie libre  $\Delta G$  n'ont pas montré de différences notables. En revanche, les calculs des variations  $\Delta G$  ont été nécessaires pour les chapitres V et VI pour lesquels la prise en compte des variations d'entropie s'est avérée primordiale. Par ailleurs, les effets de la variation de  $T$  et  $P$  ont aussi pu être étudiés à partir des structures optimisées en conditions standards, en réalisant des calculs "single-point" (sans optimisation de géométrie) à différentes températures et pressions. Quand la modélisation a concerné l'étude d'une réaction chimique en phase liquide (chapitre V), les parts entropiques ( $\Delta S_{coord}$ ) dans les calculs d'enthalpie libre de coordination ( $\Delta G_{coord}$ ) ont été abaissés d'un facteur  $2/3$  (facteur proposé par Tobisch et Ziegler<sup>31</sup>) pour être mieux représentatives d'une phase liquide.

## Références bibliographiques

---

<sup>1</sup> (a) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.

(b) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 489.

(c) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 734.

(d) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 80, 437.

(e) Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 81, 109.

(f) Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.

<sup>2</sup> De Broglie, L. *Ann. Phys.* **1925**, 3, 22.

<sup>3</sup> Born, M.; Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.

<sup>4</sup> Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S129.

<sup>5</sup> (a) Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S136.

(b) Pople, J. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3289. (c) Pople, J. A.; Gordon, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1969** 91, 3702.

<sup>6</sup> (a) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.

(b) Dewar, M. J. S.; Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4907.

<sup>7</sup> Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

<sup>8</sup> (a) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209.

(b) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 221.

(c) Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 320.

<sup>9</sup> (a) Hartree, D. R. *Proc. Cambridge Philos.* **1928**, 24, 89.

(b) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.

(c) Fock, V. Z. *Phys.* **1930**, 61, 126.

(d) Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.



(e) Pople, J. A.; Nesbet, R. K. *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571.

(f) McWeeny, R.; Dierksen, G. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4852.

<sup>10</sup> Moller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.

<sup>11</sup> (a) Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 503.

(b) Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 275.

(c) Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 281.

(d) Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 122.

(e) Saebo, S.; Almlof, J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 83.

<sup>12</sup> Krishnan, R.; Pople, J. A. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 91.

<sup>13</sup> Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.

<sup>14</sup> (a) Pople, J. A.; Krishnan, R.; Schlegel, H. B.; Binkley, J. S. *Int. J. Quant. Chem.* **XIV 1978** 545.

(b) Bartlett, R. J.; Purvis, G. D. *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, 14, 516.

(c) Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35.

(d) Purvis, G. D.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910.

(e) Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 7382.

(f) Scuseria, G. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3700.

<sup>15</sup> Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.

<sup>16</sup> (a) Rayleigh, J. W. *Phil. Trans.* **1870**, 161, 77.

(b) Ritz, W. *J. Rein. Angew. Math.* **1908**, 135, 1.

(c) Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*, Orlando, FL: Academic Press **1985**, 957.

<sup>17</sup> Levy, M. *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1200.

<sup>18</sup> Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.

---

<sup>19</sup> Slater, J. C. *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, **1974**).

<sup>20</sup> Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

<sup>21</sup> Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, New Jersey, Prentice-Hall **2000**, 586. ISBN 0-13-685512-1.

<sup>22</sup> Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

<sup>23</sup> Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

<sup>24</sup> (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

<sup>25</sup> (a) Friesner, R. A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 39.

(b) Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1462.

(c) Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3522.

(d) Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1163.

(e) Ringnalda, M. N.; Belhadj, M.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3397.

(f) Langlois, J. M.; Muller, R. P.; Coley, T. R.; Goddard, W. A. III, Ringnalda, M. N.; et al. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 7488.

(g) Friesner, R. A. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3091.

(h) Won, Y.; Lee, J.-G.; Ringnalda, M. N.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 8152.

(i) Friesner, R. A. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1991**, 42, 341.

<sup>26</sup> Jaguar, version 7.0, Schrodinger, LLC, New York, NY, **2007**.

<sup>27</sup> Fayet, G.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; De Bruin, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, doi:10.1016/j.theochem.2008.10.048.

<sup>28</sup> (a) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, G. I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1391.

(b) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745.

<sup>29</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.

(b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.

(c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.

<sup>30</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

<sup>31</sup> Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9059.



## **Chapitre IV : ÉTUDE DE LA NATURE DU CATALYSEUR ACTIVÉ**



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

### IV.1. Introduction

L'activation du précatalyseur [2,6-{2,6-Me(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N=CMe}<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]-Fe(II)Cl<sub>2</sub> (I) par le cocatalyseur MAO aboutit à une espèce activée dont la nature n'est pas encore connue. La structure de MAO devrait pouvoir fournir un indice sur l'identité de l'espèce qui peut se former lors de l'étape d'activation. Malheureusement, sa structure n'a pas encore été résolue. Une étude théorique approfondie sur la nature de MAO permettrait de progresser dans la compréhension des mécanismes d'activation des précurseurs métalliques et donc de l'identité des espèces actives. Cependant, pour des contraintes de temps, les objectifs de ces travaux de thèse se placent *après l'étape d'activation* et le précatalyseur (I) est donc considéré déjà activé. La recherche de sa nature est réalisée à partir de toutes les espèces susceptibles de se former lors de l'étape d'activation. L'évaluation des espèces à travers leur capacité à promouvoir l'insertion d'une molécule d'oléfine comme l'éthylène doit permettre d'en sélectionner une particulièrement active susceptible de catalyser l'oligomérisation qui est observée expérimentalement. La première partie de notre étude s'attache à montrer et discuter les résultats de ces investigations.

### IV.2. Méthode théorique

Tous les calculs DFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP<sup>2</sup>, en utilisant le pseudopotentiel LanL2DZ<sup>3</sup> sur l'atome de fer et la base double- $\zeta$  6-31G(d,p) sur les autres atomes. Toutes les optimisations de géométrie et les calculs de fréquences ont été faits avec le logiciel Jaguar<sup>4</sup> où la méthode pseudospectrale est implémentée.<sup>5</sup> Les énergies électroniques SCF des espèces bimoléculaires ont été corrigées de l'erreur de superposition des bases (BSSE) en utilisant la méthode de correction Counterpoise.<sup>6</sup>

### IV.3. Nomenclature

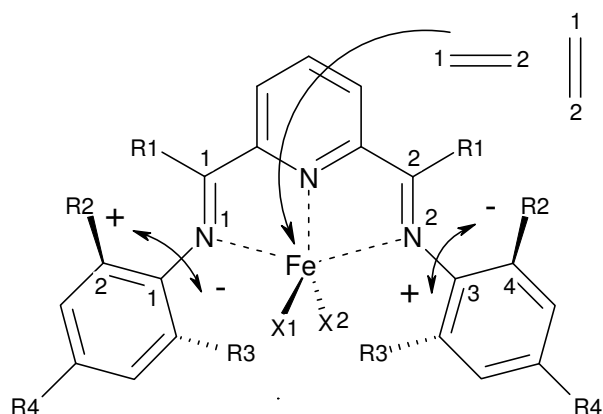
Une nomenclature particulière a été adoptée pour traiter cette partie. Les structures du précatalyseur et des catalyseurs considérés activés sont désignées entre crochets [ ]. Le premier nombre (**0**, **1**, ou **2**) indique respectivement le catalyseur activé nu, c'est-à-dire sans monomère additionné, le complexe- $\pi$  et le produit de l'insertion. Le label **1-2** désigne l'état de transition qui lie le complexe- $\pi$  (**1**) avec le produit d'insertion (**2**). Les nombres romains (**II**) ou (**III**) font référence aux états d'oxydation formels de l'atome de fer. Les ligands X de l'atome de fer sont le groupement méthyle (Me) et/ou l'ion chlorure (Cl), éventuellement étendus par l'indice **ax** s'ils occupent une position axiale par rapport au plan formé par les trois atomes d'azote ( $N_{\text{imino1}}-N_{\text{pyridine}}-N_{\text{imino2}}$ ). Aucun indice après le ligand signifie que le substituant est en position équatoriale. Le terme **anti** indique une approche du monomère vers l'atome de fer opposée au côté vers lequel pointent les substituants Me des aryles. Le terme **syn** indique une approche du monomère du côté des groupements Me.<sup>\*7</sup> Enfin, les signes  $\perp$  ou // précisent une orientation soit perpendiculaire soit parallèle du monomère par rapport à la liaison  $N_{\text{pyridine}}-\text{Fe}$ . Par exemple, l'espèce désignée par le label **[1(II)Me]<sup>+</sup>...syn//** désigne le complexe- $\pi$  pour lequel la molécule d'éthylène est additionné au fer parallèlement à la liaison  $N_{\text{pyridine}}-\text{Fe}$ , selon une approche *syn*, le fer étant dans un état d'oxydation +II avec un ligand Me.

La Figure 1 présente la labellisation adoptée pour désigner les atomes de nos systèmes. Les flèches de rotation des aryles indiquent le sens positif et négatif.

---

\* Une étude RX de Gibson a montré que les précurseurs bis(arylimino)pyridine au fer dichloré avec un substituant (Me ou Ph) sur une position *ortho* de chaque cycle aryle ont ces substituants orientés du même côté par rapport au plan N-N-N.<sup>7</sup> Par ailleurs, des calculs que nous avons réalisés sur quelques structures avec des substituants du même côté ou en opposition ont abouti à des énergies très proches. Pour la suite des travaux de thèse, nous avons donc choisi de ne calculer que des structures pour lesquelles les substituants sont orientés du même côté.

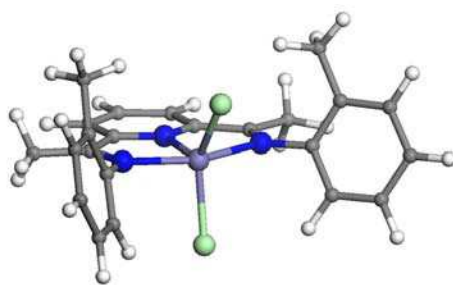




**Figure 1** : Label adopté dans le cadre de l'étude sur la nature du catalyseur activé.

#### IV.4. Structure et stabilité des catalyseurs activés

Partant du précatalyseur bis(imino)pyridine au fer dichloré (Figure 1 avec  $R1 = \text{Me}$ ,  $R2 = R3 = R4 = \text{H}$ ,  $X1 = X2 = \text{Cl}$ ) considéré activé par MAO, plusieurs espèces de catalyseurs activés ont été proposées dans la littérature : des espèces  $\text{Fe(III)}$ ,  $[\text{O(III)R}]^{2+}$  et  $[\text{O(III)RCl}]^+$  par Britovsek *et al.*,<sup>8</sup> des espèces  $\text{Fe(II)}$ ,  $[\text{O(II)Me}]^+$  et  $[\text{O(II)Cl}]^+$  par Castro *et al.*,<sup>9</sup> une espèce  $\text{Fe(II)}$  anionique  $[\text{O(II)Me}]^-$  par Scott *et al.*<sup>10</sup> La structure du précatalyseur a été optimisée (Figure 2).



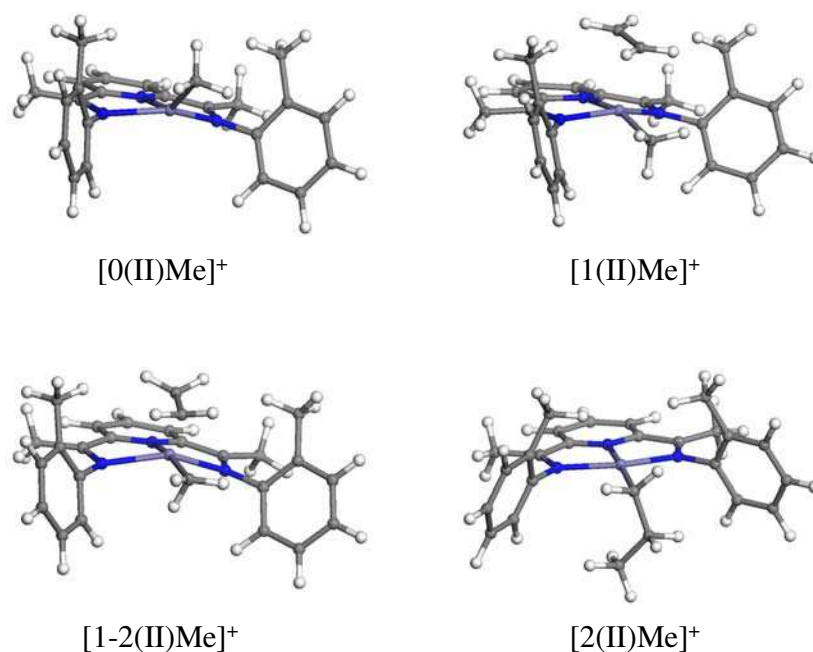
**Figure 2** : Structure optimisée au niveau B3LYP/LACVP\*\* du précatalyseur bis(imino)pyridine au fer dichloré (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en vert = atomes de chlore ; en violet = atome de fer).

Nous avons donc évalué ces espèces activées potentielles, ainsi que 6 autres espèces qui peuvent se former lors de l'activation du précurseur. Au total, 10 espèces ont été retenues : 4 dans un état d'oxydation +II du fer :  $[\text{O(II)Me}]^+$ ,  $[\text{O(II)Cl}]^+$ ,  $[\text{O(II)Me}]^-$ ,  $[\text{O(II)Cl}]^-$ , 6 dans un état d'oxydation +III du fer :  $[\text{O(III)Me}]^{2+}$ ,  $[\text{O(III)Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{O(III)MeMe}]^+$ ,  $[\text{O(III)ClCl}]^+$ ,

$[0(\text{III})\text{Me}(\text{syn})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{ClMe}(\text{anti})]^+$ . Chacune des structures a été optimisée avec ses substituants Me et/ou Cl en position axiale ou équatoriale.

En l'état actuel de nos connaissances, aucune insertion d'oléfine dans une liaison métal-halogène n'a été décrite dans la littérature, suggérant qu'*a priori* les espèces  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ ,  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$  pourraient être écartées. Cependant, nous avons souhaité étudier sans "*a priori*" et de manière systématique toutes les structures susceptibles de se former lors de l'étape d'activation.

La Figure 3 présente les structures optimisées à chaque étape du chemin de réaction (0, 1, 1-2, 2) à partir de l'espèce  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ .



**Figure 3:** Structures optimisées sur le chemin de réaction entre  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et une molécule d'éthylène (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

#### IV.4.1. Les catalyseurs nus

##### IV.4.1.1. Les espèces $[0(\text{II})\text{X}]^n$ ( $n = +1$ ou $-1$ )

En Tableau 1, les données géométriques des espèces cationiques  $[0(\text{II})\text{X}]^+$  montrent une augmentation générale des distances interatomiques qui impliquent l'atome de fer avec l'augmentation de la multiplicité.

## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Espèces Fe(II)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-X (Å)	Énergies relatives (kcal/mol)
[0(II)Me-ax] <sup>+</sup>	1	1,829	1,997	1,992	1,925	+ 16,2
[0(II)Me] <sup>+</sup>	3	1,974	2,053	2,065	1,951	+ 2,1
[0(II)Me] <sup>+</sup>	5	2,144	2,228	2,231	2,004	0,0
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	1	1,855	2,025	1,958	2,263	+ 49,8
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	3	1,917	2,038	2,041	2,192	+ 10,6
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	5	2,113	2,236	2,222	2,193	0,0
[0(II)Me] <sup>-</sup>	1	1,820	1,932	1,931	2,010	+ 26,6
[0(II)Me] <sup>-</sup>	3	2,057	2,203	2,201	2,063	0,0
[0(II)Me] <sup>-</sup>	5	1,954	2,023	2,023	2,009	+ 9,0
[0(II)Cl] <sup>-</sup>	1	1,883	1,976	1,976	2,298	+ 2,6
[0(II)Cl] <sup>-</sup>	3	2,046	2,150	2,151	2,312	0,0
[0(II)Cl] <sup>-</sup>	5	2,013	2,320	2,193	2,170	+ 2,9

**Tableau 1 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes nus [0(II)X]<sup>n</sup> (n = +1 ou -1) (M = multiplicité de spin).

Cet étirement des distances des états de multiplicité singulet vers les états de multiplicité quintuplet peut s'expliquer par l'occupation partielle de toutes les orbitales *d* du fer dans le cas des états haut spin qui induit un affaiblissement de la donation des doublets *n* des atomes d'azote vers ces orbitales. L'espèce [0(II)Me]<sup>+</sup> se trouve dans un état stable de multiplicité de spin quintuplet. L'état triplet a un niveau d'énergie proche (+2,1 kcal/mol). Le niveau de l'état singulet se situe plus haut (+16,2 kcal/mol).

L'espèce [0(II)Cl]<sup>+</sup> a les mêmes caractéristiques géométriques et de stabilité des multiplicités de spin que [0(II)Me]<sup>+</sup> mais les écarts énergétiques entre les différents états sont accentués. Les électrons occupent plus favorablement toutes les orbitales *d* du fer. L'appariement de deux électrons n'est pas propice à la stabilité de la structure comme l'indique la forte déstabilisation (+49,8 kcal/mol) de l'état singulet.

Pour les espèces anioniques [0(II)Me]<sup>-</sup> et [0(II)Cl]<sup>-</sup>, des différences sont observées par rapport aux équivalents cationiques. Les états de multiplicité triplet ont les structures les plus stables. De plus, l'écart des niveaux d'énergie entre chaque état diminue significativement

pour l'espèce  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ , ce qui contraste avec le pendant  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ , pour lequel les propriétés *champ faible* du ligand Cl favorise nettement les états haut spin. Cela n'est pas observé avec l'espèce anionique.

#### IV.4.1.2. Les espèces $[0(\text{III})\text{X}]^{2+}$

Pour l'espèce activée  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ , les distances interatomiques autour de l'atome de fer varient peu avec la multiplicité (Tableau 2). La déviation la plus importante est d'environ 0,24 Å. L'état de multiplicité quadruplet est le plus stable. L'état sextuplet est le plus haut en énergie ce qui contraste avec l'homologue Fe(II) ci-dessus pour lequel l'état haut spin est le plus stable.

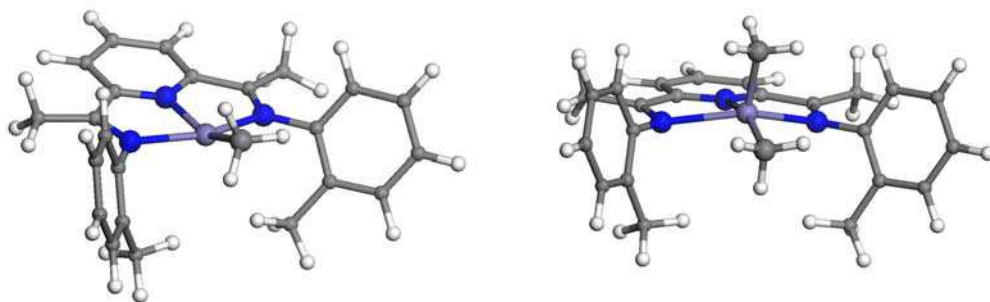
La présence de l'atome de chlore dans le cas de l'espèce  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ , diminue les écarts d'énergie des différents états et les configurations quadruplet et sextuplet deviennent virtuellement dégénérées ( $\Delta E = 0,2$  kcal/mol).

Espèces Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-X (Å)	Énergies relatives (kcal/mol)
$[0(\text{III})\text{Me-}\alpha\text{x}]^{2+}$	2	1,851	1,994	1,974	1,961	+ 5,5
$[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$	4	2,008	2,070	2,075	1,962	0,0
$[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$	6	2,080	2,090	2,091	2,056	+ 12,3
$[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$	2	1,903	2,231	2,007	2,027	+ 7,5
$[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$	4	2,108	2,238	2,245	2,187	+ 0,2
$[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$	6	2,098	2,221	2,230	2,196	0,0

**Tableau 2 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes nus  $[0(\text{III})\text{X}]^{2+}$  (M = multiplicité de spin).

#### IV.4.1.3. Les espèces $[0(\text{III})\text{X}_2]^+$

La penta-coordination de l'atome de fer entraîne des réorganisations orbitales et donc géométriques. Par exemple, la structure géométrique de type "plan-carré" pour  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  devient "pyramidale à base-carrée" dans le cas de  $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$  (Figure 4).



**Figure 4 :** Structures optimisées des espèces Fe(III) quadruplet  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  (structure de gauche) et  $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$  (structure de droite) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

L'état de multiplicité quadruplet pour cette dernière espèce est le plus stable (Tableau 3). L'appariement de tous les électrons  $d$ , comme l'excitation de tous ces électrons, semble déstabiliser la structure de la même manière, les états doublet et sextuplet étant proches en énergie.

Espèces Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-X1/X2 (Å)	Énergies relatives (kcal/mol)
$[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$	2	1,990	2,077	2,081	1,942 / 1,942	+ 9,5
$[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$	4	2,149	2,292	2,295	1,978 / 1,984	0,0
$[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$	6	2,142	2,256	2,256	2,047 / 2,051	+ 10,3
$[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$	2	1,926	2,032	2,033	2,169 / 2,232	+22,6
$[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$	4	1,970	2,067	2,065	2,231 / 2,248	+ 12,4
$[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$	6	2,120	2,206	2,204	2,200 / 2,209	0,0
$[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$	2	1,921	2,061	2,062	1,971 / 2,186	+ 12,2
$[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$	4	2,082	2,177	2,186	2,014 / 2,221	0,0
$[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$	6	2,139	2,235	2,235	2,070 / 2,234	+ 4,7
$[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$	2	1,911	2,056	2,028	2,190 / 1,981	+ 9,0
$[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$	4	2,092	2,204	2,205	2,223 / 2,025	0,0
$[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$	6	2,142	2,239	2,237	2,221 / 2,073	+ 3,3

**Tableau 3 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes nus  $[0(\text{III})\text{X}_2]^+$  (M = multiplicité de spin).

Dans le cas du complexe  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ , l'état de multiplicité sextuplet possède la structure la plus stable. Le champ faible du ligand Cl peut expliquer la stabilisation des orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , les électrons restant alors non appariés. Par rapport au pendant di-méthylé ( $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$ ), les longueurs de liaisons se contractent autour de l'atome de fer.

Les deux autres espèces,  $[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$ , adoptent aussi une géométrie de type "pyramidal à base carrée". L'état de multiplicité quadruplet est la configuration la plus stable. Si le ligand chlore occupe une position *syn* ( $[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$ ) (c'est-à-dire pointe vers les groupements Me des aryles), une diminution des écarts entre les niveaux d'énergie est observée par rapport à son homologue "*anti*" ( $[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$ ). Pour cette dernière espèce, les interactions répulsives entre le ligand Me de l'atome de fer et les groupements Me des cycles aryles peuvent expliquer la déstabilisation des niveaux d'énergie des différents états. Au contraire, les interactions attractives entre le ligand Cl de l'atome de fer et les groupements Me des cycles aryles stabilisent ces différents états.

### IV.4.2. Les complexes- $\pi$

#### IV.4.2.1. Les espèces $[1(\text{II})\text{Me}]^+$

Les approches *syn* et *anti* de la molécule d'éthylène vers l'atome de fer ont été évaluées (Tableau 4). Aucune différence caractéristique dans les énergies de coordination ne permet d'avancer une approche privilégiée sur la PES.

## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Espèces Fe(II)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	Énergies de coordination (kcal/mol)	Énergies relatives (kcal/mol)
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...anti//	1	1,930	2,072	2,072	2,087 / 2,097	1,394	-23,2	+ 18,4
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...anti//	3	1,982	2,090	2,086	2,626 / 2,484	1,348	-4,0	+ 2,5
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...anti//	5	2,163	2,286	2,289	2,721 / 2,607	1,344	-6,1	+ 0,4
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...anti⊥	3*	1,977	2,096	2,09	2,711 / 2,707	1,342	-3,1	+ 3,4
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...anti⊥	5	2,195	2,321	2,321	2,496 / 2,497	1,349	-5,6	+ 0,9
[1(II)Me-ax] <sup>+</sup> ...anti//	1*	1,835	2,032	2,044	2,400 / 2,269	1,358	-8,2	+ 17,4
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn//	1	1,931	2,08	2,082	2,082 / 2,089	1,395	-20,7	+ 21,0
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn//	3	1,981	2,102	2,102	2,618 / 2,469	1,350	-2,3	+ 6,5
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn//	5	2,163	2,316	2,304	2,551 / 2,571	1,347	-6,6	0,0
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn⊥	1	1,965	2,105	2,103	2,223 / 2,223	1,362	-11,1	+ 30,6
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn⊥	3	1,978	2,106	2,105	2,801 / 2,792	1,339	+ 0,9	+ 9,8
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...syn⊥	5	2,162	2,312	2,315	2,512 / 2,509	1,348	-6,5	+ 0,1
[1(II)Me-ax] <sup>+</sup> ...syn//	1*	1,834	2,026	2,025	2,41 / 2,265	1,359	-8,1	+ 14,6
[1(II)Me-ax] <sup>+</sup> ...syn⊥	1	1,904	2,102	2,102	2,280 / 2,280	1,354	-7,1	+ 15,7
[1(II)Me-ax] <sup>+</sup> ...syn⊥	3*	1,972	2,281	2,305	2,209 / 2,189	1,367	-1,4	+ 10,4

**Tableau 4 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes- $\pi$  [1(II)Me]<sup>+</sup> (\* l'autre ou les autres états de spin manquant n'ont pas pu être localisés).

D'une manière générale, les distances interatomiques impliquant le centre métallique s'allongent pour chaque état par rapport à la structure du catalyseur nu correspondant (Tableau 1). La coordination d'une molécule d'éthylène est énergétiquement plus favorable pour les états bas spin ( $\Delta E_{\text{coord}} = -23,2$  kcal/mol) que haut spin ( $\Delta E_{\text{coord}} = -6,6$  kcal/mol). L'état de multiplicité singulet devient relativement plus stable ce qui semble être un type de "spin-quenching" ou rapprochement des niveaux d'énergie des différents états de spin. L'importante énergie de coordination pour l'état singulet est cohérente avec la forte élongation apparente (de 1,331 à 1,394 Å) de la liaison C=C de la molécule d'éthylène qui découle de la rétrodonation de la densité électronique du métal dans l'orbital anti-liante de la molécule

d'éthylène. Les distances de liaison relativement faibles entre l'atome de fer et la molécule d'éthylène ( $\text{Fe-C}^1/\text{C}^2$  : 2,087 et 2,097 Å) attestent aussi de cette forte coordination. Néanmoins, l'état de multiplicité quintuplet possède toujours la structure la plus stable. Pour les états haut spin, la molécule d'éthylène apparaît faiblement coordonnée au catalyseur. Les distances  $\text{Fe-C}^1/\text{C}^2$  sont relativement importantes (entre 2,484 et 2,721 Å) et la rétrodonation apparaît faible, la longueur de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  variant peu (de 1,344 à 1,349 Å). Si l'on se réfère à cette rétrodonation pour une approche *anti* de la molécule d'éthylène vers le fer, le mode *parallèle* semble privilégié par rapport au mode *perpendiculaire* : 2,087 Å est la distance  $\text{Fe-C}^1$  la plus faible et 1,394 Å est la distance  $\text{C}=\text{C}$  la plus importante.

Un nombre plus important de minima locaux pour l'approche *syn* a été trouvé. Comme pour l'approche *anti*, l'état singulet génère pour l'approche *syn* la coordination la plus exothermique (-20,7 kcal/mol). Lors de cette réaction une importante rétrodonation semble s'opérer pour l'état  $[\text{I(II)Me}]^+ \dots \text{syn//}$  : la distance  $\text{Fe-C}^1$  est 2,082 Å et la distance  $\text{C}=\text{C}$  1,395 Å. Cependant, l'état quintuplet  $[\text{I(II)Me}]^+ \dots \text{syn//}$  reste le plus stable. Ce spin-quenching apparent peut s'expliquer par la déstabilisation de l'orbitale  $d_{z^2}$  de la géométrie "plan carré" vers une géométrie "pyramidale à base carrée" qui favorise les états bas spin.

La comparaison des énergies de coordination des approches *anti* et *syn* n'indique pas d'approche nettement favorisée. En effet, les deux états quintuplet *anti* et *syn* les plus stables sont proches en énergie ( $\Delta E = 0,4$  kcal/mol). En d'autres termes, les espèces  $[\text{O(II)Me}]^+$  semblent pouvoir former des complexes- $\pi$   $[\text{I(II)Me}]^+$  indifféremment selon les approches *anti* ou *syn* de la molécule d'éthylène.

### IV.4.2.2. Les espèces $[\text{I(III)Me}]^{2+}$

Les états de multiplicité sextuplet présentent l'énergie de réaction la plus importante (-13,7 kcal/mol) indépendamment des approches *anti* ou *syn* (Tableau 5).



## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Espèces Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	Energies de coordination (kcal/mol)	Energies relatives (kcal/mol)
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...anti//	2	2,0	2,052	2,052	2,325 / 2,270	1,370	-0,1	+ 19,5
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...anti//	4	2,047	2,113	2,109	2,613 / 2,579	1,350	-8,6	0,0
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...anti//	6	2,104	2,187	2,188	2,607 / 2,484	1,352	-13,7	+ 7,2
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...anti⊥	4*	2,043	2,140	2,140	2,604 / 2,594	1,348	-8,4	+ 0,2
[1(III)Me-ax] <sup>2+</sup> ...anti//	2	1,893	2,044	2,034	2,389 / 2,448	1,351	-13,1	+ 6,5
[1(III)Me-ax] <sup>2+</sup> ...anti//	4*	2,060	2,165	2,166	2,612 / 2,443	1,350	-0,7	+ 7,9
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...syn//	2	1,991	2,053	2,052	2,138 / 2,174	1,381	-7,3	+ 21,2
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...syn//	4	2,050	2,135	2,117	2,580 / 2,559	1,349	-6,2	+ 2,4
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...syn//	6	2,106	2,176	2,174	2,627 / 2,520	1,351	-13,7	+ 7,2
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...syn⊥	4*	2,071	2,182	2,187	2,609 / 2,573	1,427	-5,4	+ 3,2
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...syn⊥	6	2,115	2,195	2,181	2,498 / 2,899	1,350	-11,3	+ 9,6
[1(III)Me-ax] <sup>2+</sup> ...syn//	2	1,920	2,028	2,029	2,299 / 2,419	1,356	-7,8	+ 6,3
[1(III)Me-ax] <sup>2+</sup> ...syn//	4*	2,062	2,144	2,145	2,704 / 2,425	1,425	+ 0,2	+ 8,8

**Tableau 5 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes- $\pi$  [1(III)Me]<sup>+</sup> (\* l'autre ou les autres états de spin manquant n'ont pas pu être localisés).

Cette exothermicité élevée pour un état haut spin tend à s'opposer au comportement des complexes Fe(II). Cependant, un état doublet ([1(III)Me-ax]<sup>2+</sup>...anti//) possède une exothermicité équivalente (-13,1 kcal/mol). Néanmoins, la structure coordonnée la plus stable est dans un état de multiplicité quadruplet. On observe notamment que l'état [1(III)Me]<sup>2+</sup>...syn⊥ possède la plus forte élongation de la liaison C=C (1,427 Å) malgré des distances Fe-C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> relativement importantes (2,609 / 2,573 Å). Cela peut s'interpréter comme une rétrodonation à longue distance qui peut être efficace pour les systèmes bis(imino)pyridine au Fe(III).

La comparaison des énergies de coordination des espèces [1(II)Me]<sup>+</sup> et [1(III)Me]<sup>2+</sup> les plus stables (resp. quintuplet et quadruplet) (Tableau 4 et Tableau 5) montre une plus forte exothermicité pour l'espèce Fe(III) (resp. -6,6 et -8,6 kcal/mol). Cette différence pourrait être

imputable à l'augmentation de l'acidité de Lewis d'une espèce Fe(II) à une espèce Fe(III) liée à la perte formelle d'un électron de l'atome métallique.<sup>11</sup>

#### IV.4.2.3. Les espèces $[1(\text{II})\text{Cl}]^+$ et $[1(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$

Les états bas spin dans le cas d'un Fe(II) ou d'un Fe(III) entraînent de plus fortes coordinations que les autres états configurations électroniques (Tableau 6 et Tableau 7). Suivant la tendance générale de toutes les espèces complexées, les états hauts spin (quintuplet ou sextuplet) ont les structures les plus stables. Les écarts entre les différents niveaux des états électroniques apparaissent accentués par rapport aux homologues méthylés (Tableau 4 et Tableau 5), ce qui pourrait être une conséquence du champ plus faible du ligand Cl qui favorise la stabilisation des états haut spin.

# Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Espèces Fe(II)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	Énergies de coordination (kcal/mol)	Énergies relatives (kcal/mol)
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti//	1	1,899	2,210	2,053	2,231 / 2,188	1,369	-35,3	+ 26,5
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti//	3	1,923	2,059	2,060	2,845 / 2,716	1,343	-7,9	+ 14,6
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti//	5	2,145	2,257	2,256	2,669 / 2,664	1,345	-9,7	+ 2,2
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti⊥	1	1,907	2,067	2,069	2,245 / 2,244	1,361	-31,6	+ 30,2
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti⊥	3	1,921	2,218	2,072	2,796 / 2,801	1,341	-7,9	+ 14,6
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...anti⊥	5	2,158	2,287	2,289	2,518 / 2,518	1,348	-10,7	+ 1,2
[1(II)Cl-ax] <sup>+</sup> ...anti//	1*	1,863	2,052	2,053	2,324 / 2,214	1,362	-8,7	+ 53,0
[1(II)Cl-ax] <sup>+</sup> ...anti⊥	1*	1,853	2,087	2,014	2,387 / 2,411	1,351	-2,2	+ 59,5
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn//	1	1,896	2,076	2,068	2,223 / 2,168	1,370	-31,9	+ 29,9
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn//	3	1,924	2,070	2,072	2,868 / 2,709	1,342	-4,4	+ 18,2
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn//	5	2,127	2,248	2,248	2,602 / 2,614	1,346	-11,1	+ 0,8
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn⊥	1	1,911	2,090	2,089	2,242 / 2,242	1,361	-27,3	+ 34,5
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn⊥	3	1,921	2,081	2,082	2,850 / 2,855	1,340	-3,5	+ 19,2
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...syn⊥	5	2,143	2,283	2,284	2,487 / 2,488	1,349	-11,9	0,0
[1(II)Cl-ax] <sup>+</sup> ...syn//	1*	1,858	2,034	2,033	2,328 / 2,214	1,361	-11,9	+ 49,8

**Tableau 6 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes- $\pi$  [1(II)Cl]<sup>+</sup> (\* le ou les états de spin manquant n'ont pas pu être localisés).

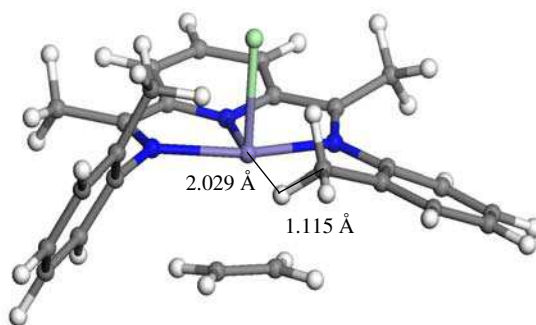
## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Espèces Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	Énergies de coordination (kcal/mol)	Énergies relatives (kcal/mol)
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti//	2	1,903	2,033	2,032	2,828 / 2,701	1,344	-8,8	+ 18,6
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti//	4	2,142	2,252	2,303	2,692 / 2,681	1,345	-12,0	+ 3,1
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti//	6	2,123	2,238	2,241	2,589 / 2,625	1,349	-14,1	+ 0,3
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti⊥	2	1,903	2,044	2,044	2,784 / 2,796	1,342	-8,4	+ 22,2
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti⊥	4	2,086	2,278	2,283	2,535 / 2,533	1,349	-16,7	+ 2,5
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...anti⊥	6	2,135	2,282	2,287	2,519 / 2,520	1,350	-14,2	+ 0,2
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...syn//	4	2,121	2,299	2,287	2,611 / 2,619	1,346	-11,4	+ 4,0
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...syn//	6*	2,102	2,170	2,172	2,465 / 2,653	1,353	-14,4	0,0
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...syn⊥	2	1,900	2,041	2,045	2,893 / 2,865	1,340	-4,8	+ 25,3
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...syn⊥	4	2,140	2,310	2,339	2,508 / 2,496	1,349	-12,4	+ 3,1
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...syn⊥	6	2,130	2,230	2,234	2,599 / 2,581	1,349	-13,3	+ 1,1

**Tableau 7 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes- $\pi$  [1(III)Cl]<sup>2+</sup> (\* le ou les états de spin manquant n'ont pas pu être localisés).

Une structure particulière a été localisée pour l'espèce [1(II)Cl-ax]<sup>+</sup>...anti⊥ dans l'état de multiplicité doublet pour laquelle une importante rotation des cycles aryles permet la formation d'une liaison de type agostique<sup>†</sup> entre l'atome fer et un atome d'hydrogène du substituant Me du cycle (Figure 5). Dans cette structure, l'atome de fer se trouve dans un environnement octaédrique qui privilégie les états bas spin par déstabilisation de l'orbitale d<sub>z<sup>2</sup></sub> et stabilisation des orbitales de type d<sub>xy</sub>. Mais cette configuration géométrique n'est pas propice à l'insertion d'une molécule d'éthylène dans la liaison Fe-Cl car le ligand Cl et la molécule d'éthylène sont situés de part et d'autre du plan défini par le ligand bis(imino)pyridine.

<sup>†</sup> Nous pouvons différencier interactions et liaisons agostiques. Pour plus de détails, se référer au chapitre VII de cette thèse.



**Figure 5:** Structure optimisée du conformère  $[1(\text{II})\text{Cl-ax}]^+ \dots \text{anti}\perp$  dans un état de multiplicité doublet (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en vert = atome de chlore ; en violet = atome de fer).

Les espèces  $[1(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$  ont des distances  $\text{Fe-C}^1/\text{C}^2$  plus importantes (de 2,344 Å à 2,893 Å) que celles des homologues  $\text{Fe}(\text{II})$  (de 2,168 Å et 2,868 Å). La rétrodonation semble aussi relativement plus faible : les longueurs de liaison  $\text{C}=\text{C}$  varient de 1,340 à 1,358 Å pour les espèces  $\text{Fe}(\text{III})$  et de 1,344 à 1,370 pour les espèces  $\text{Fe}(\text{II})$ . Donc, le raisonnement fondé sur la différence d'acidité de Lewis entre  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , valide dans le cas des homologues méthylés (voir IV.4.2.2), apparaît ici ne plus s'appliquer avec la présence du ligand Cl sur le fer.

#### IV.4.2.4. Les espèces $[1(\text{II})\text{Me}]^-$ et $[1(\text{II})\text{Cl}]^-$

Les complexes nus  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  et  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$  ont pu être localisés dans toutes les configurations de spin, l'état de multiplicité triplet présentant alors les structures les plus stables (Tableau 1). Cependant, seuls les adduits relatifs à l'espèce  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  ont pu être localisés ( $[1(\text{II})\text{Me}]^-$ ) et uniquement dans un état de multiplicité singulet (Tableau 8). Tous les autres états de spin n'ont pas permis, malgré de nombreuses tentatives, de trouver d'autres structures coordonnées et aucun complexe- $\pi$  n'a été trouvé pour l'espèce  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ .

Espèces Fe(II)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	Énergies de coordination (kcal/mol)	Énergies relatives (kcal/mol)
[1(II)Me] <sup>-</sup> ...anti//	1*	1,929	2,007	2,009	2,193 / 2,213	1,381	-21,3	0,0
[1(II)Me] <sup>-</sup> ...anti⊥	1*	1,916	1,999	1,999	2,059 / 2,073	1,395	-6,3	+ 15,1
[1(II)Me] <sup>-</sup> ...syn//	1*	1,933	2,027	2,028	2,188 / 2,203	1,383	-17,7	+ 3,7
[1(II)Me] <sup>-</sup> ...syn⊥	1*	1,920	2,016	2,010	2,072 / 2,073	1,392	-0,2	+ 21,2
[1(II)Me-ax] <sup>-</sup> ...syn//	1*	1,878	1,973	1,971	2,117 / 2,111	1,394	-19,3	+ 2,0

**Tableau 8 :** Données géométriques et énergies électroniques relatives à l'état fondamental pour les complexes- $\pi$  [1(II)Me]<sup>-</sup> (\*les états de spin manquant n'ont pas pu être localisés).

Les longueurs de liaison C=C des complexes [1(II)Me]<sup>-</sup> varient de 1,381 à 1,395 Å, et les distances Fe-C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> de 2,072 à 2,213 Å. Ces distances, ainsi que la contraction apparente des 3 liaisons Fe-N par rapport aux autres complexes- $\pi$ , indiquent une coordination importante de la molécule d'éthylène sur le fer. Cela est renforcé par les fortes énergies de coordination des approches *parallèles* (-21,3, -17,7 et -19,7 kcal/mol).

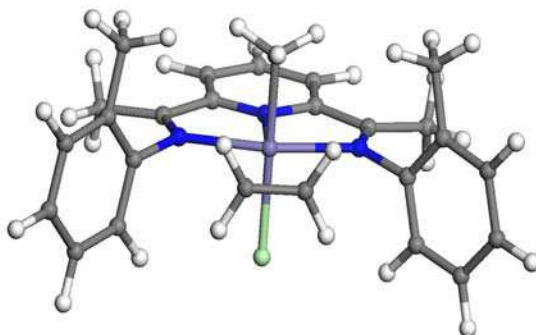
#### IV.4.2.5. Les espèces [1(III)X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Le Tableau 9 montre les différentes énergies de coordination de la molécule d'éthylène obtenues pour les 4 espèces [1(III)X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. L'adduit [1(III)MeCl]<sup>+</sup>...anti// dans un état de multiplicité quadruplet est une des rares structures de complexe- $\pi$  qui a pu être localisée et qui présente une énergie de coordination importante (-12,3 kcal/mol). La plupart des essais de coordination a abouti, soit à des états clairement décomplexés ( $\Delta E = 0$  kcal/mol), soit à des énergies de coordination défavorables ( $\Delta E > 0$  kcal/mol). Cependant, un type de coordination particulier, qui semble spécifique à ces espèces hexa-coordinées, a pu être obtenu. La molécule s'approche de l'atome de fer entre les deux substituants X dans le même plan que les 3 atomes N du ligand bis(imino)pyridine : cette approche peut être qualifiée de "front-side" (FS) (Figure 6).

## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

		Énergies de coordination (kcal/mol) par espèce			
M	coordination type	$[1(\text{III})\text{MeMe}]^+$	$[1(\text{III})\text{ClCl}]^+$	$[1(\text{III})\text{MeCl}]^+$	$[1(\text{III})\text{ClMe}]^+$
2	anti//   anti⊥	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   -4,7	4,8   9,5
4	anti//   anti⊥	2,0   0,0	4,8   0,0	-12,3   0,0	2,2   0,0
6	anti//   anti⊥	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   -2,2	0,5   0,0
2	syn//   syn⊥	0,0   3,7	0,0   4,5	0,0   4,3	0,0   0,0
4	syn//   syn⊥	1,7   1,2	5,8   0,0	0,0   0,0	0,4   0,0
6	syn//   syn⊥	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   0,0
2	FS//   FS⊥	0,0   3,7	0,0   -8,3	-9,5   -7,0	-6,4   0,0
4	FS//   FS⊥	8,2   6,1	0,0   1,4	-12,4   -2,0	-0,9   1,7
6	FS//   FS⊥	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   0,0	0,0   0,0

**Tableau 9 :** Énergies électroniques de coordination pour les complexes- $\pi$   $[1(\text{III})\text{X}_2]^+$  (FS = approche de type "front-side").



**Figure 6:** Approche qualifiée de "front-side" (FS) de la molécule d'éthylène vers le centre actif de l'espèce  $[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$  (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en vert = atome de chlore ; en violet = atome de fer).

Cette addition particulière présente des énergies de coordination élevées : -12,4 et -9,5 kcal/mol pour l'espèce  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+ \dots \text{FS//}$  respectivement dans un état quadruplet et doublet, -8,3 et -7,0 kcal/mol respectivement pour les espèces  $[1(\text{III})\text{ClCl}]^+ \dots \text{FS}\perp$  et  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+ \dots \text{FS}\perp$  dans un état de multiplicité doublet.

#### IV.4.2.6. Conclusion sur les complexes- $\pi$

La faiblesse ou l'absence de coordination de la molécule d'éthylène avec les espèces nues mono- ou dichlorées sans ligand Me, permet d'écarter les espèces suivantes pour la suite de l'étude :  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ ,  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ . En effet, dans le cas  $[1(\text{II})\text{Cl}]^+$  (Tableau 6) ou  $[1(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$  (Tableau 7) les distances  $\text{Fe}-\text{C}^1/\text{C}^2$  importantes ainsi que les faibles allongements de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  suggèrent une insertion difficile de la molécule d'éthylène lors de l'étape suivante. Les énergies de coordination favorables associées à ces données géométriques "défavorables" annoncent des barrières d'activation élevées. Par ailleurs, cette analyse est transposable à l'espèce  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ . L'étude du complexe  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$  n'a abouti à aucune structure d'adduit stable. Ce résultat général sur les espèces portant un ligand Cl s'accorde avec l'absence de description expérimentale dans la littérature d'une insertion d'oléfine dans une liaison  $\text{Fe}-\text{Cl}$  ou plus généralement  $\text{Fe}$ -halogène.

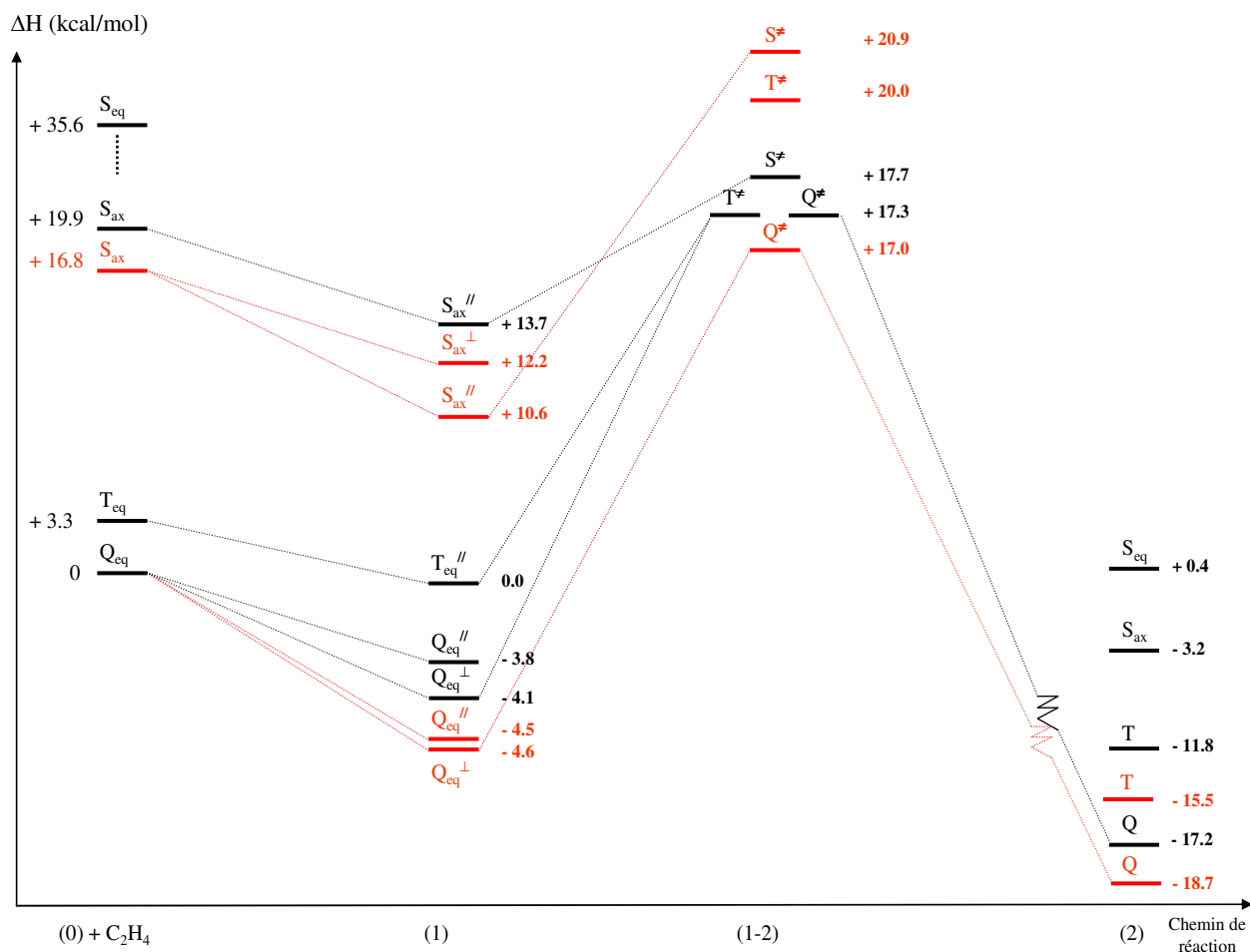
#### IV.4.3. Les espèces $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ , $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ , $[0(\text{II})\text{Me}]^-$ , $[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$ et $[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$

##### IV.4.3.1. La 1<sup>e</sup> insertion d'éthylène : l'état de transition

L'espèce anionique  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^-$ , les espèces  $\text{Fe}(\text{III})$   $[1-2(\text{III})\text{MeCl}]^+$ ,  $[1-2(\text{III})\text{ClMe}]^+$  et  $[1-2(\text{III})\text{MeMe}]^+$  n'ont pas pu être localisées ou ont présenté un état de transition sanctionné d'une fréquence imaginaire qui ne correspondait pas à la vibration de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  en train de se former. Ces espèces sont donc écartées à ce stade de l'étude. En définitive, seules les espèces  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  génèrent un état de transition (resp.  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ ) caractéristique de l'insertion de l'oléfine.

En Figure 7 et Figure 9 sont présentées les variations d'enthalpie par rapport au catalyseur nu pour les différentes étapes du chemin d'insertion (0, 1, 1-2, 2) de la molécule d'éthylène, respectivement pour l'espèce  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .





**Figure 7:** Variations de l'enthalpie le long du chemin de réaction entre une molécule d'éthylène et l'espèce  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  (S = singulet, T = triplet, Q = quintuplet) ; couleur noire = approche *anti*, couleur rouge = approche *syn*.

Le Tableau 10 répertorie les énergies d'activation ( $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta H^\ddagger$ ) obtenues pour les différentes configurations électroniques de l'état de transition  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^+$ .

Les différents états de spin pour l'espèce  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^+$  (singulet, triplet, quintuplet) ont des niveaux d'énergie proches qui sont tous compris dans un intervalle inférieur à 4 kcal/mol (Figure 7 et Tableau 10). L'état quintuplet semble être la configuration la plus favorable, mais l'état de multiplicité triplet apparaît quasi-dégénéré ( $\Delta H$  relatif = 0,3 kcal/mol).

Les enthalpies d'activation des deux états de transition de multiplicité quintuplet (*anti* et *syn*) sont presque identiques : respectivement +21,4 et +21,6 kcal/mol.

# Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Type d'approche	Espèce [1-2(II)Me] <sup>+</sup>				
	M	$\Delta E^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E$ relatifs (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta H$ relatifs (kcal/mol)
anti//	1	+ 3,9	0,0	+ 4,0	+ 0,7
anti//	3	+ 17,5	+ 0,8	+ 17,3	+ 0,3
anti//	5	+ 22,2	+ 1,3	+ 21,4	+ 0,3
syn//	1	+ 10,5	+ 3,0	+ 10,3	+ 3,9
syn//	3	+ 18,5	+ 2,7	+ 18,0	+ 3,0
syn//	5	+ 22,4	+ 0,2	+ 21,6	0,0

**Tableau 10** : Énergies électroniques et enthalpiques d'activation ( $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta H^\ddagger$ ) et niveaux d'énergie relatifs à la configuration la plus stable pour les états de transition de l'espèce [1-2(II)Me]<sup>+</sup>.

De la même façon, les caractéristiques géométriques sont proches. Le Tableau 11 montre des données géométriques relatives aux différents états de transition de l'espèce [1-2(II)Me]<sup>+</sup> (Note : la distance Fe-H $\alpha$  est expliquée et commentée plus loin). D'une manière générale, aucune différence caractéristique entre 2 états de multiplicité identique n'est constatée.

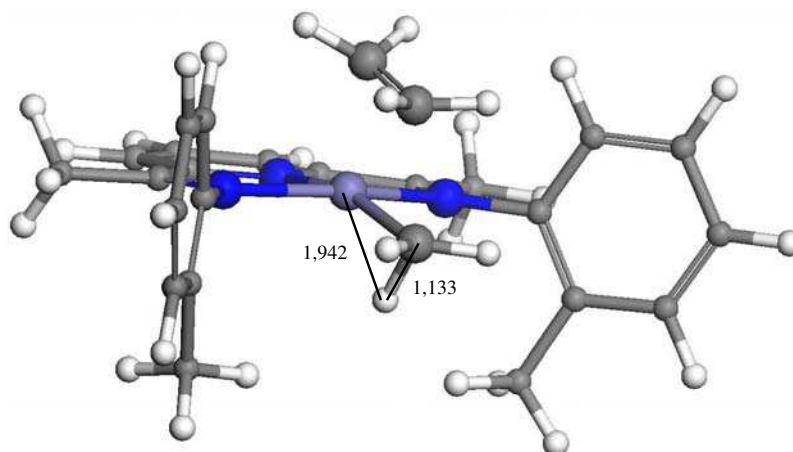
La barrière d'activation faible de l'état singulet *anti* ( $\Delta H^\ddagger = +4,0$  kcal/mol) suggère un état de transition plus précoce que les autres états spin. Cela est confirmé par un plus faible étirement de la liaison C=C pour les états singulet ( $\approx 0,04$  Å - on compare les structures des complexes- $\pi$  (Tableau 4) avec les structures des états de transition (Tableau 11)) par rapport aux états quintuplet ( $\approx 0,06$  Å). Les contractions des liaisons Fe-C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> sont aussi plus faibles pour les états singulet ( $\approx 0,1$  Å) que pour les états quintuplet ( $\approx 0,4$  Å).

Type d'approche	Espèce [1-2(II)Me] <sup>+</sup>						
	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> /N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>2</sup> -Me (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)
anti//	1	1,870	2,042 / 2,042	1,978 / 2,134	1,440	2,059	1,942
anti//	3	1,907	2,165 / 2,164	2,057 / 2,286	1,425	2,059	2,100
anti//	5	2,130	2,251 / 2,264	2,139 / 2,393	1,412	2,182	2,171
syn//	1	1,873	2,060 / 2,059	1,979 / 2,129	1,441	2,060	1,941
syn//	3	1,904	2,161 / 2,167	2,057 / 2,278	1,426	2,056	2,090
syn//	5	2,132	2,247 / 2,241	2,186 / 2,379	1,402	2,175	2,201

**Tableau 11** : Données géométriques pour les états de transition de l'espèce [1-2(II)Me]<sup>+</sup>.

Les longueurs de liaisons Fe-N s'étirent des configurations bas spin vers les configurations haut spin. Cette remarque a déjà été faite pour les complexes- $\pi$ .

L'analyse des différentes structures optimisées a permis de mettre en évidence une interaction de type agostique entre l'atome de fer et un hydrogène- $\alpha$  du ligand Me. Cette interaction est observée pour tous les états de transition. Elle semble néanmoins plus forte pour les états de multiplicité singulet (Figure 8) et apparaît diminuer si la multiplicité augmente (Tableau 11). Le dépeuplement partiel des orbitales  $d$  les plus déstabilisées (type  $d_{z^2}$ ), dans le cas d'une configuration électronique singulet, permet aux électrons de la liaison C-H $\alpha$  de peupler davantage cette orbitale. Cela peut déformer la structure initiale pyramidale à base carrée vers une structure de type octaédrique qui favorise l'approche de la molécule d'éthylène et peut expliquer en partie les barrières d'activation plus faibles pour les états de multiplicité singulet.



**Figure 8:** Vue de l'interaction Fe-H $\alpha$  agostique pour l'état singulet [1-2(II)Me]<sup>+</sup> (approche *anti*) (les distances interatomiques sont en angströms) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atome de fer).

En définitive, pour l'état de transition [1-2(II)Me]<sup>+</sup> les deux approches *anti* et *syn* de la molécule d'éthylène sont équivalentes. Un appariement d'électrons vers un état triplet ou singulet ne peut pas être exclu compte tenu de la quasi-dégénérescence des 3 états de spin. Les principales structures géométriques en dynamique dans la réaction de coordination et d'insertion sont la structure plan-carré (pour le complexe nu), la structure pyramidale à base carrée (pour les complexes nu et les complexes- $\pi$ ) et la structure octaédrique (pour les complexes- $\pi$  et les états de transition).

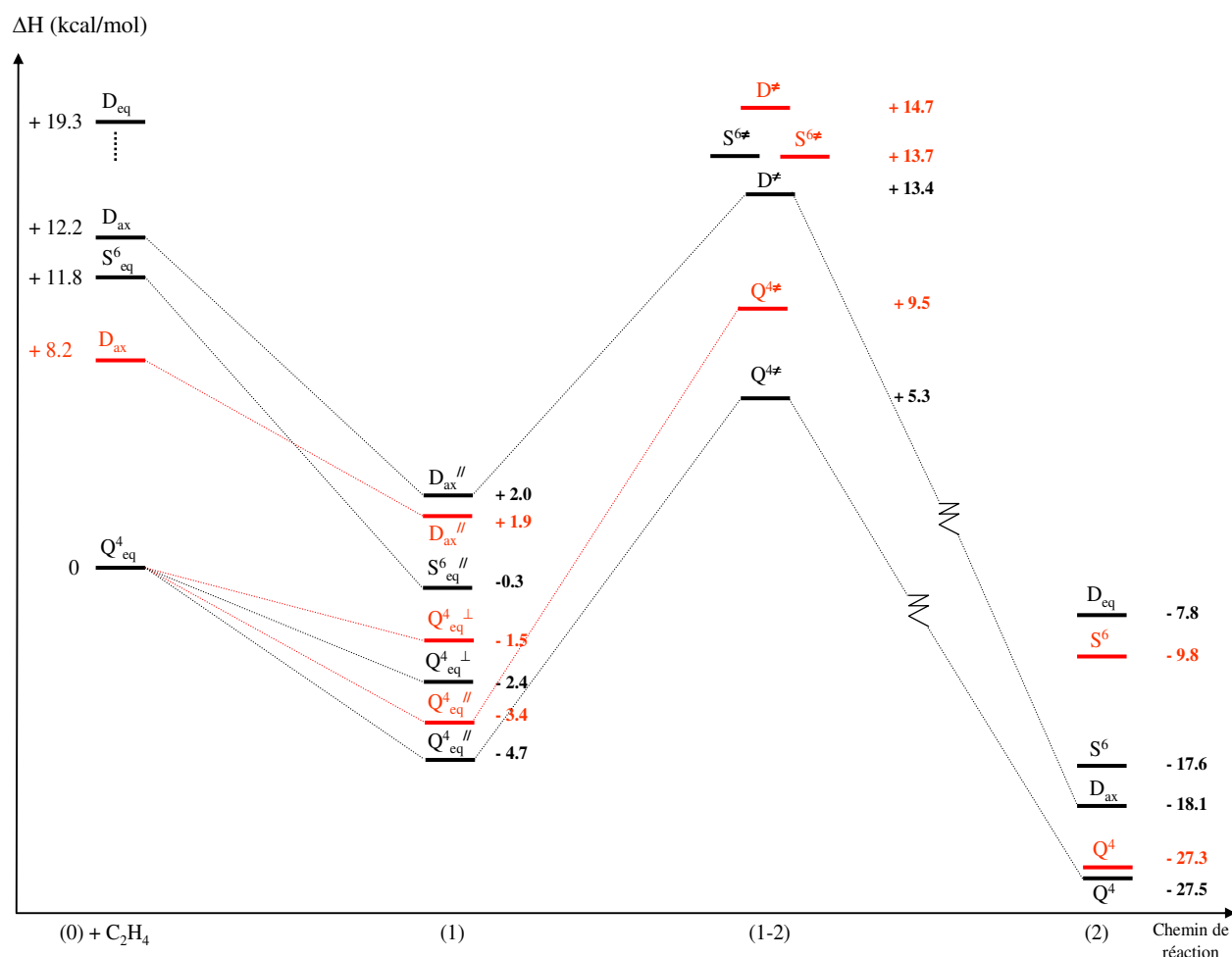
## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

Le Tableau 12 répertorie les énergies d'activation ( $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta H^\ddagger$ ) obtenues pour les différentes configurations électroniques de l'état de transition  $[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ . En Figure 9 sont présentées les variations d'enthalpie par rapport au catalyseur nu pour les différentes étapes du chemin d'insertion (0, 1, 1-2, 2) de la molécule d'éthylène pour l'espèce  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .

Le phénomène de spin-quenching apparaît jouer un rôle moins important pour les espèces Fe(III) que Fe(II), les états de multiplicité quartet ayant clairement les structures les plus stables. En effet, l'écart énergétique ( $\Delta H$ ) entre l'état de multiplicité quartet le plus stable et les autres états de spin varie environ de 8 à 10 kcal/mol.

Type d'approche	Espèce $[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$				
	M	$\Delta E^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E$ relatifs (kcal/mol)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta H$ relatifs (kcal/mol)
anti//	2	+ 13,6	+ 7,8	+ 11,4	+ 8,1
anti//	4	+ 12,3	0,0	+ 10,0	0,0
anti//	6	+ 14,3	+ 9,2	+ 14,0	+ 8,4
syn//	2	+ 7,9	+ 2,2	+ 12,8	+ 9,4
syn//	4	+ 12,9	+ 3,3	+ 12,9	+ 4,2
syn//	6	+ 14,4	+ 9,6	+ 14,2	+ 8,4

**Tableau 12 :** Énergies électroniques et enthalpiques d'activation ( $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta H^\ddagger$ ) et niveaux d'énergie relatifs à la configuration la plus stable pour les états de transition de l'espèce  $[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .



**Figure 9:** Variations de l'enthalpie le long du chemin de réaction entre une molécule d'éthylène et l'espèce  $[0(II)Me]^+$  ( $D$  = doublet,  $Q^4$  = quartet,  $S^6$  = sextuplet) ; couleur noire = approche *anti*, couleur rouge = approche *syn*.

De plus, l'approche *anti* apparaît ici comme un mode de coordination privilégié, la différence entre les 2 états de transition quartet *anti* et *syn* étant de 4,2 kcal/mol.

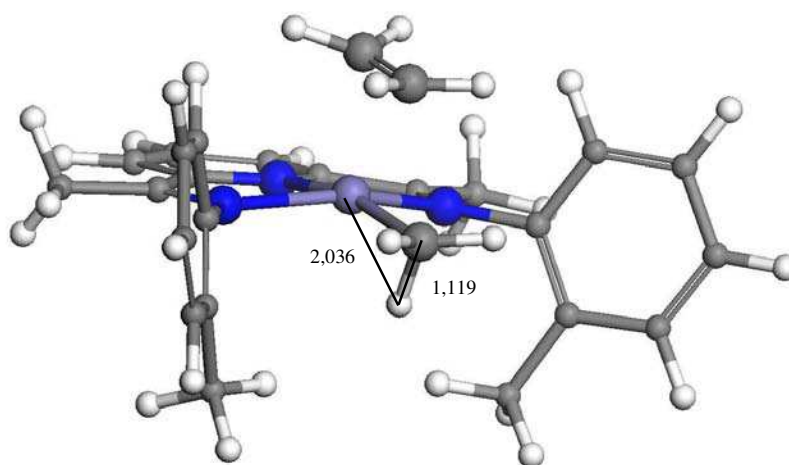
La comparaison des barrières d'activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) pour l'espèce Fe(II) (21,6 kcal/mol, Figure 7) et Fe(III) (10,0 kcal/mol, Figure 9) montre que l'insertion d'une molécule d'éthylène est considérablement plus facile pour l'espèce Fe(III). En d'autres termes, l'espèce  $[0(III)Me]^{2+}$  est *plus réactive* que l'espèce  $[0(II)Me]^+$  vis-à-vis de l'insertion d'une première molécule d'éthylène.

Le Tableau 13 montre des données géométriques relatives aux différents états de transition de l'espèce  $[1-2(III)Me]^{2+}$ .

Type d'approche	Espèce [1-2(III)Me] <sup>2+</sup>						
	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> /N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>2</sup> -Me (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)
anti//	2	1,941	2,025 / 2,056	2,121 / 2,281	1,398	2,352	2,036
anti//	4	2,064	2,203 / 2,171	2,433 / 2,166	1,399	2,222	2,257
anti//	6	2,109	2,175 / 2,164	2,503 / 2,244	1,401	2,229	2,202
syn//	2	1,936	2,074 / 2,057	2,126 / 2,291	1,389	2,390	2,117
syn//	4	2,089	2,198 / 2,200	2,160 / 2,409	1,403	2,204	2,370
syn//	6	2,106	2,174 / 2,165	2,256 / 2,503	1,404	2,197	2,223

**Tableau 13 :** Données géométriques pour les états de transition de l'espèce [1-2(III)Me]<sup>2+</sup>.

L'analyse des structures montre que l'interaction Fe-H $\alpha$  agostique, effective pour les espèces Fe(II), est aussi présente pour les espèces Fe(III). De la même manière, elle apparaît accentuée pour les états bas spin, particulièrement dans le cas de l'approche *anti* (Figure 10), et devient plus faible pour les états haut spin. En revanche, la stabilisation liée à la présence de cette interaction agostique est moins importante pour le Fe(III) que pour le Fe(II).



**Figure 10:** Vue de l'interaction Fe-H $\alpha$  agostique pour l'état doublet [1-2(III)Me]<sup>2+</sup> (approche *anti*) (les distances interatomiques sont en angströms) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atome de fer).

#### IV.4.3.2. Le produit de la première insertion

Dans le Tableau 14 et le Tableau 15 des données géométriques sont disponibles, ainsi que les enthalpies de réaction ( $\Delta H_R$ ) et les niveaux d'énergie relatifs respectivement pour les produits

## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

$[2(\text{II})\text{propyl}]^+$  et  $[2(\text{III})\text{propyl}]^{2+}$ . On peut aussi se référer aux Figure 7 et Figure 9. Pour chaque multiplicité, seules les données relatives au conformère le plus stable ont été reportées dans le tableau.

Espèce Fe(II)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>I</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>I</sup> (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)	C <sup>I</sup> -H $\alpha$ (Å)	$\Delta H_R$ (kcal/mol)	$\Delta H_R$ relatifs (kcal/mol)
$[2(\text{II})\text{propyl-ax}]^+$	1	1,847	2,003	2,021	1,915	2,057	1,129	-13,8	+ 15,5
$[2(\text{II})\text{propyl}]^+$	3	1,989	2,100	2,065	1,979	2,521	1,100	-11,8	+ 3,2
$[2(\text{II})\text{propyl}]^+$	5	2,150	2,260	2,233	2,020	2,534	1,099	-14,1	0,0

**Tableau 14** : Données géométriques, enthalpies de réaction ( $\Delta H_R$ ) et écarts d'énergie relatifs pour le produit d'insertion  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$ .

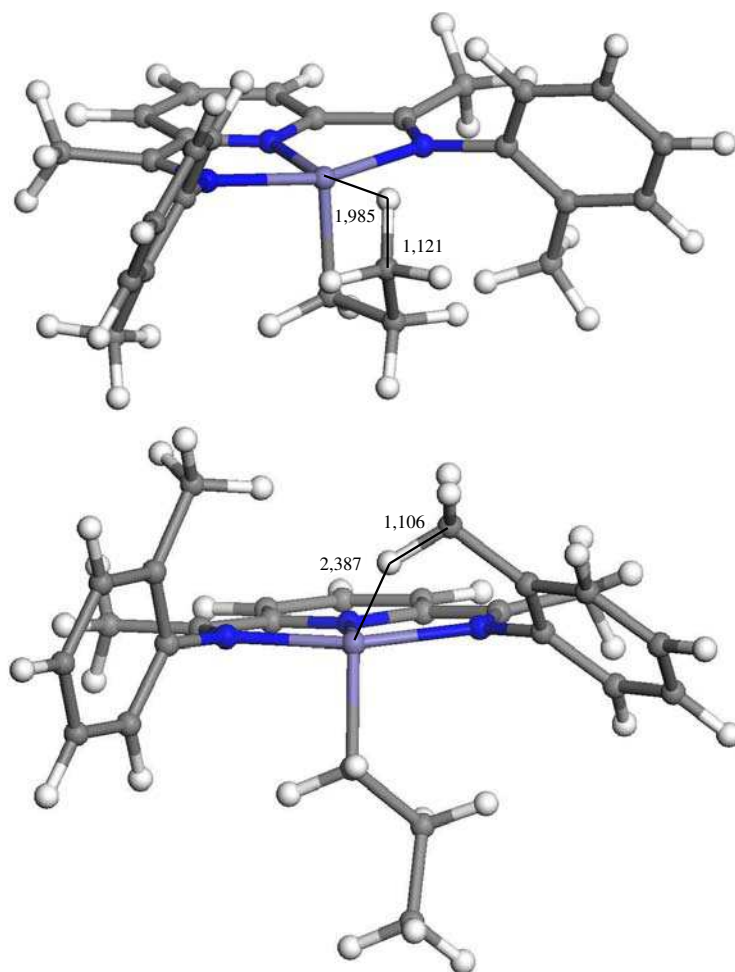
Espèce Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>I</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>I</sup> (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)	C <sup>I</sup> -H $\alpha$ (Å)	$\Delta H_R$ (kcal/mol)	$\Delta H_R$ relatifs (kcal/mol)
$[2(\text{III})\text{R-ax}]^{2+}$	2	1.852	1.981	2.001	2.006	(Fe-H <sub>aryl</sub> ) 1.952	(C <sub>aryl</sub> -H <sub>aryl</sub> ) 1.124	-20,1	+ 4,0
$[2(\text{III})\text{R}]^{2+}$	4	2,058	2,108	2,099	2,080	2,490	1,094	-22,8	0,0
$[2(\text{III})\text{R}]^{2+}$	6	2,071	2,135	2,137	2,173	(Fe-H <sub>aryl</sub> ) 2,370	(C <sub>aryl</sub> -H <sub>aryl</sub> ) 1,112	-17,3	+ 10,6

**Tableau 15** : Données géométriques, enthalpies de réaction ( $\Delta H_R$ ) et écarts d'énergie relatifs pour le produit d'insertion  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$ .

Les valeurs de niveaux d'énergie relatifs indiquent que les états de multiplicité quintuplet et quadruplet sont les plus stables, respectivement pour le produit Fe(II) et Fe(III). Cela est cohérent avec la stabilité des configurations électroniques des espèces nues  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .

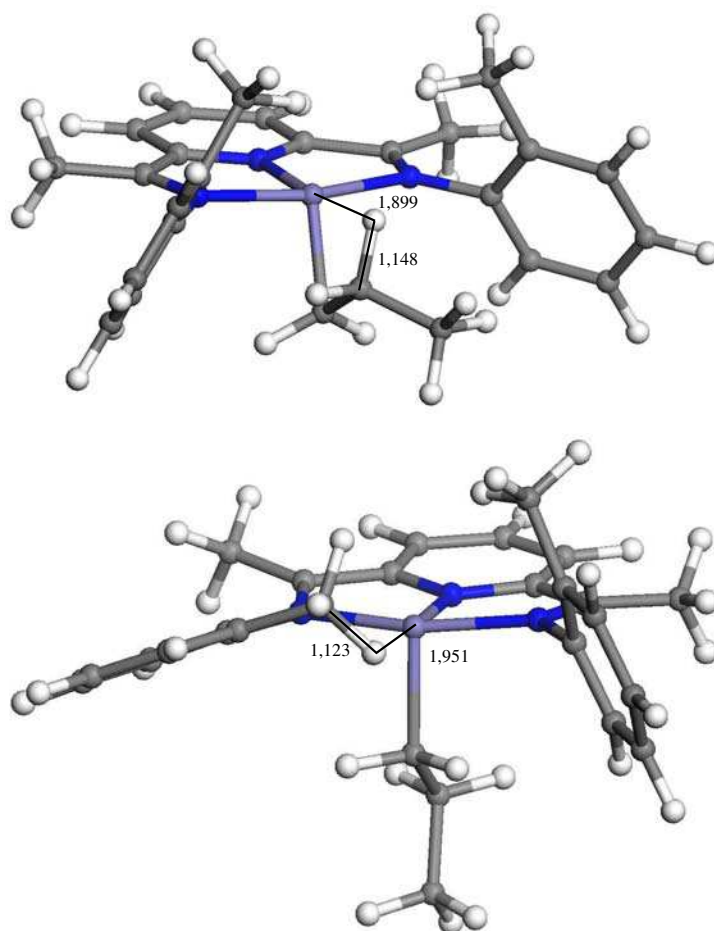
Pour les produits d'insertion  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$  et  $[2(\text{III})\text{propyl}]^{2+}$ , la différence énergétique diminue entre l'état le plus stable et l'état respectivement singulet ( $S_{ax}$ ) et doublet ( $D_{ax}$ ) par rapport aux espèces  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ . Une des raisons de cette stabilisation des états électroniques bas spin peut provenir des interactions ou liaisons agostiques présentes en nombre plus important pour les complexes- $\sigma$  à chaîne propyle que pour les complexes initiaux avec un ligand Me. En effet, des interactions H $\alpha$  ou liaisons H $\beta$  et H $\delta$  (noté H<sub>aryl</sub>) agostiques

ont été identifiées pour des structures bas spin. Des exemples de liaisons agostiques sont présentés en Figure 11 et Figure 12 respectivement pour des produits singulet (*Sax*) et doublet (*Dax*).



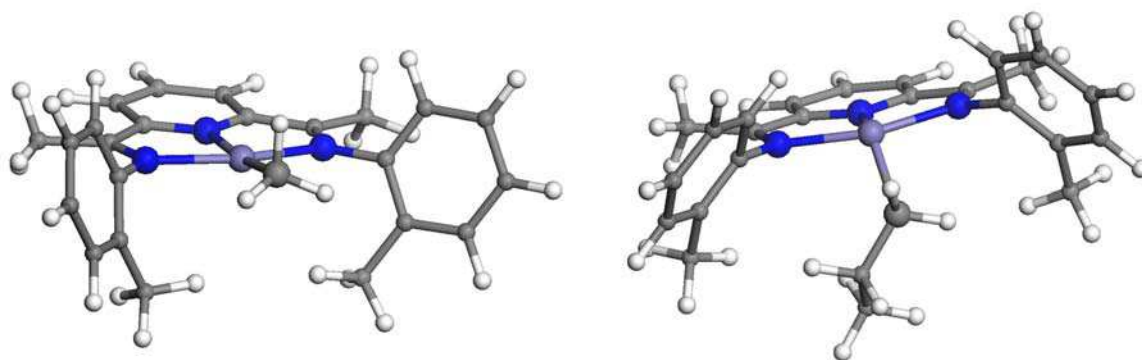
**Figure 11** : Vues de liaisons H $\gamma$  agostique (structure du haut) et H $\delta$  agostique (structure du bas) pour des produits singulet [2(II)propyl]<sup>+</sup> (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).





**Figure 12** : Vues de liaisons H $\beta$  agostique (structure du haut) et H $\delta$  agostique (structure du bas) pour des produits doublet  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$  (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

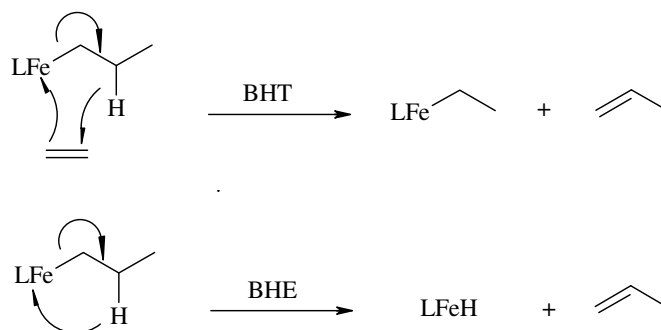
L'analyse des structures  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$  montre un allongement faible des distances de liaisons de la sphère de coordination par rapport aux homologues  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ . Les angles ne subissent pas en général de variations importantes, excepté dans le cas de l'état de multiplicité singulet  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$  pour lequel une fermeture importante ( $\approx 50^\circ$ ) des angles dièdres ( $\text{C}_{\text{imino}}^1\text{-N}^1\text{-C}_{\text{aryl}}^1\text{-C}_{\text{aryl}}^2$  et  $\text{C}_{\text{imino}}^2\text{-N}^2\text{-C}_{\text{aryl}}^3\text{-C}_{\text{aryl}}^4$ ) peut être observée du complexe nu au produit (Figure 13).



**Figure 13:** Structures optimisées de l'espèce nue  $[0(II)Me]^+$  singulet (structure de gauche) et du produit d'insertion  $[2(II)Me]^+$  singulet (structure de droite) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).

#### IV.4.3.3. Les réactions de terminaison

Deux réactions de terminaison communément admises sont en théorie possibles : une réaction intermoléculaire de transfert d'hydrogène- $\beta$  (BHT) ou une réaction intramoléculaire d'élimination d'hydrogène- $\beta$  (BHE) (Figure 14).<sup>‡</sup>



**Figure 14:** Détails des mécanismes de terminaison de croissance de chaîne par  $\beta$ -H-transfert (BHT) et par  $\beta$ -H-élimination (BHE).

Les barrières d'activation enthalpiques ( $\Delta H^\ddagger$ ) et électroniques ( $\Delta E^\ddagger$ ) qui ont été calculées pour ces terminaisons, ainsi que des données géométriques des états de transition, sont disponibles en Tableau 16 pour le BHT et en Tableau 17 pour la BHE. Pour chaque multiplicité, seul le mode d'approche le plus favorable est reporté.

<sup>‡</sup> En principe, il existe aussi la réaction de terminaison via le transfert de chaîne du fer vers l'atome d'aluminium de MAO, mais cette réaction n'a pas été considérée puisque le modèle choisi ne fait pas intervenir la présence du cocatalyseur.

# Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

<b>BHT</b>							
<b>[2(II)propyl]<sup>+</sup></b>							
Type d'approche	M	Fe-Hβ (Å)	Cβ-Hβ (Å)	Hβ-C≡ (Å)	C=C (Å)	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/mol)	ΔE <sup>‡</sup> (kcal/mol)
anti//	1	1,552	1,599	1,596	1,414	+ 11,9	+ 13,0
syn//	3	1,547	1,651	1,641	1,408	+ 17,4	+ 20,3
syn//	5	2,678	1,321	1,349	1,435	+ 23,7	+ 25,4
<b>[2(III)propyl]<sup>2+</sup></b>							
Type d'approche	M	Fe-Hβ (Å)	Cβ-Hβ (Å)	Hβ-C≡ (Å)	C=C (Å)	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/mol)	ΔE <sup>‡</sup> (kcal/mol)
syn//	2	1,667	1,480	1,561	1,395	+ 12,1	+ 13,4
anti//	4	1,773	1,464	1,549	1,391	+ 14,6	+ 17,8
syn//	6*						

**Tableau 16** : Données géométriques, barrières d'activation enthalpiques (ΔH<sup>‡</sup>) et électroniques (ΔE<sup>‡</sup>) pour les états de transition de la réaction BHT des espèces [2(II)propyl]<sup>+</sup> et [2(III)propyl]<sup>2+</sup> (\* structure non localisée sur la PES B3LYP/LACVP\*\*).

<b>BHE</b>				
<b>[2(II)Me]<sup>+</sup>...Hβ</b>				
M	Fe-Hβ (Å)	Cβ-Hβ (Å)	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/mol)	ΔE <sup>‡</sup> (kcal/mol)
1	1,50	1,551	+ 21,2	+ 23,3
3	1,544	1,871	+ 19,4	+ 21,3
5	1,653	1,757	+ 23,3	+ 25,3
<b>[2(III)Me]<sup>2+</sup>...Hβ</b>				
M	Fe-Hβ (Å)	Cβ-Hβ (Å)	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/mol)	ΔE <sup>‡</sup> (kcal/mol)
2	1,473	1,677	+ 17,9	+ 20,6
4	1,539	1,945	+ 19,4	+ 22,6
6	1,737	1,767	+ 31,3	+ 35,6

**Tableau 17** : Données géométriques, barrières d'activation enthalpiques (ΔH<sup>‡</sup>) et électronique (ΔE<sup>‡</sup>) pour les états de transition de la réaction BHT des espèces [2(II)propyl]<sup>+</sup> et [2(III)propyl]<sup>2+</sup>.

Tous les états de transition des réactions de terminaison BHT et BHE ont pu être localisés, à l'exception de celui relatif au BHT sur la PES sextuplet.

Les résultats montrent que les terminaisons se produisent préférentiellement sur les PES bas spin (singulet et doublet), exceptée la terminaison BHE qui possède une barrière d'activation pour l'état triplet ( $\Delta H^\ddagger = +19,4$  kcal/mol) compétitive par rapport à la barrière d'activation de l'état singulet ( $\Delta H^\ddagger = +21,2$  kcal/mol). Cependant, les terminaisons par BHT apparaissent énergétiquement privilégiées par rapport aux terminaisons par BHE, cela quelques soient les états de spin ou l'état d'oxydation de l'atome de fer. La vacance accentuée des orbitales *d* des états bas spin peut expliquer la facilité pour ces espèces à promouvoir l'échange d'un radical d'atome d'hydrogène.

Les barrières d'activation enthalpiques des réactions de terminaisons par BHT pour l'état singulet ( $\Delta H^\ddagger = +11,9$  kcal/mol) et doublet ( $\Delta H^\ddagger = +12,1$  kcal/mol) ont des valeurs proches. Pour les espèces Fe(II), cette barrière d'activation BHT, comparée à la barrière d'activation pour l'insertion ( $\Delta H^\ddagger = +21,6$  kcal/mol), indique que la terminaison est nettement favorable par rapport à une autre insertion, hypothèse faite que la barrière d'activation d'une deuxième insertion a une hauteur équivalente ou proche de celle de la première insertion.

Pour les espèces Fe(III), la barrière d'activation BHT ( $\Delta H^\ddagger = +12,1$  kcal/mol), a une valeur proche de celle de la barrière d'activation pour l'insertion ( $\Delta H^\ddagger = +10,0$  kcal/mol). Dans le contexte de l'hypothèse précédente, une deuxième insertion apparaît énergétiquement possible et la réaction de terminaison semble alors pouvoir être en compétition avec la réaction de croissance de chaîne assez tôt dans un cycle catalytique d'insertions d'oléfine. Cette caractéristique apparaît compatible avec le profil d'un catalyseur qui génère des chaînes carbonées courtes de type oligomères.

### IV.4.3.4. Profil énergétique des chemins de réaction

On rappelle qu'en Figure 7 et Figure 9 sont représentées les variations d'enthalpie à partir des catalyseurs nus  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  le long du chemin de réaction d'une première insertion d'une molécule d'éthylène.

Pour ces deux espèces, l'enthalpie de coordination est d'environ -5 kcal/mol. La barrière d'activation pour former l'espèce  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^+$  est 21,6 kcal/mol et celle pour former l'espèce

$[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  est 10,0 kcal/mol. Cette barrière d'activation d'insertion pour l'espèce Fe(II) est bien supérieure à la barrière d'activation de terminaison par BHT qui est 11,9 kcal/mol. Donc le catalyseur activé  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  ne semble pas assez réactif pour promouvoir la formation d'oligomères. Une image pour décrire le comportement de cette espèce serait de dire "qu'elle génère de l'éthylène à partir de l'éthylène" ... ce qui symbolise bien son inactivité.

Dans le cas de l'espèce Fe(III), la barrière d'activation pour l'insertion d'environ +10 kcal/mol est proche de celle de la réaction de terminaison par BHT (+12,1 kcal/mol). Sur ce dernier chemin réactionnel, une exothermicité importante lors de la formation des produits (-22,8 kcal/mol) peut être notée et apparaît comme un "moteur" supplémentaire à l'insertion comparé à l'exothermicité plus modeste qui a pu être calculée pour la formation du produit de BHT (-8,0 kcal/mol). Pour nous assurer qu'une décooordination de l'oligomère formé est possible et que le produit ne se trouve pas dans un puits de potentiel, la valeur d'une barrière de décooordination a été calculée (+6,9 kcal/mol) et n'apparaît donc pas comme un frein à la réactivité. En définitive, la capacité du catalyseur  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  à promouvoir la croissance de chaîne, et à pouvoir achever cette réaction par une terminaison BHT compétitive, offre les caractéristiques d'une espèce chimique qui peut satisfaire la production d'oligomères observée expérimentalement.<sup>12</sup>

### IV.5. Conclusions

Cette partie d'étude avait pour objectif de mieux connaître la nature possible des catalyseurs bis(imino)pyridine au fer après leur activation par MAO. Les états d'oxydation +II et +III de l'atome de fer ont été systématiquement considérés, en combinaison avec tous les états de spin possibles, ainsi que la nature (Cl et/ou Me) et le nombre (1 ou 2) de substituants X sur l'atome de fer (1 ou 2). La réactivité de toutes ces espèces vis-à-vis d'une première insertion d'une molécule d'éthylène a été évaluée.

On trouve que les catalyseurs Fe(III) penta-substitués (2 ligands X sur l'atome de fer) ne présentent pas d'activité car la plupart des espèces ( $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{ClMe}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ ) montre des énergies de coordination faibles. Seule l'espèce  $[0(\text{III})\text{MeCl}]^+$  a permis d'obtenir des énergies de coordination favorables. Cependant, les états de transition de l'étape d'insertion suivante n'ont alors pas pu être localisés.

Les réactivités les plus importantes ont été obtenues pour les deux catalyseurs méthylés Fe(II) ( $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ ) et Fe(III) ( $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ ).

Plusieurs modes de coordination de la molécule d'éthylène ont été étudiés (anti, syn, //,  $\perp$ ), mais aucun type d'approche n'est apparu clairement privilégié.

Les deux catalyseurs ( $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ ) présentent des enthalpies de coordination équivalentes ( $\approx -5$  kcal/mol) pour les états respectifs quintuplet et quadruplet. Ces deux états de spin offrent les structures les plus stables tout au long du chemin de réaction, bien que dans le cas de l'espèce Fe(II) l'état quintuplet apparaît quasi dégénéré avec les deux autres états de spin (triplet et singlet) lors de l'étape d'activation.

Pour l'espèce Fe(II), l'exothermicité de la réaction (-14,1 kcal/mol) indique que l'insertion est moins dirigée par la thermodynamique que dans le cas de l'espèce Fe(III) pour laquelle l'enthalpie de réaction est plus élevée (-22,8 kcal/mol).

Les réactions de terminaison par BHT apparaissent, pour les deux catalyseurs, énergétiquement favorables par rapport aux réactions de BHE. Pour les deux espèces, la terminaison par BHT se réalise sur la PES de plus basse multiplicité (singulet et doublet).

Dans le cas du catalyseur Fe(II), l'enthalpie d'activation de la terminaison par BHT est plus faible ( $\Delta H^\ddagger = +11,9$  kcal/mol) que l'enthalpie d'activation pour l'insertion ( $\Delta H^\ddagger = +21,6$  kcal/mol). Donc, une réaction catalytique d'oligomérisation (ou de polymérisation) de l'éthylène apparaît moins favorable avec cette espèce active Fe(II).

Pour l'espèce Fe(III), la barrière enthalpique d'insertion est énergétiquement favorable ( $\Delta H^\ddagger = +10,0$  kcal/mol), mais la réaction de terminaison par BHT devient compétitive ( $\Delta H^\ddagger = +12,1$  kcal/mol). En définitive, cette compétition apparente entre les réactions d'insertion et de terminaison permet de penser que cette nature activée du catalyseur peut promouvoir la formation d'oligomères observée expérimentalement. Ces résultats théoriques vont dans le sens des résultats expérimentaux de Gibson qui montrent la conversion à 100 % d'un précurseur Fe(II) en une espèce Fe(III) après une étape d'activation par le cocatalyseur MAO.<sup>13</sup>

La suite des travaux de thèse porte sur l'étude du comportement de cette espèce Fe(III) vis-à-vis du substrat butène-1. Des résultats expérimentaux montrent que des octènes linéaires sont obtenus en majorité.<sup>14</sup> L'application de l'espèce activée retenue doit permettre de conforter ou non notre résultat.

## Références bibliographiques

---

- <sup>1</sup> Raucoles, R.; De Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, 27, 3368.
- <sup>2</sup> (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- <sup>3</sup> Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284.
- <sup>4</sup> Jaguar, version 7.0, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2007**.
- <sup>5</sup> (a) Friesner, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 39. (b) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 1462. (c) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3522. (d) Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1163. (e) Ringnalda, M. N.; Belhadj, M.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3397. (f) Langlois, J. M.; Muller, R. P.; Coley, T. R.; Goddard, W. A. III, Ringnalda, M. N.; et al. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 7488. (g) Friesner, R. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3091.
- <sup>6</sup> (a) Jansen, H. B.; Ros, P. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 3, 140. (b) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- <sup>7</sup> Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. *J. Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.
- <sup>8</sup> Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, 3, 207.
- <sup>9</sup> Castro, P. M.; Lahtinen, P.; Axenov, K.; Viidanoja, J.; Kotiaho, T.; Leskelae, M.; Repo, T. *Organometallics* **2005**, 24, 3664.
- <sup>10</sup> (a) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2005**, 24, 6298.

(b) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Knijnenburg, Q.; de Bruin, B.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17204.

<sup>11</sup> Enright, D.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; Budzelaar, P. H. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3873.

<sup>12</sup> Babik, S. T.; Fink, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 209.

<sup>13</sup> Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.

<sup>14</sup> Small, B. L.; Schmidt, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1014.



# **Chapitre V : L'OLIGOMÉRISATION DU BUTÈNE-1**

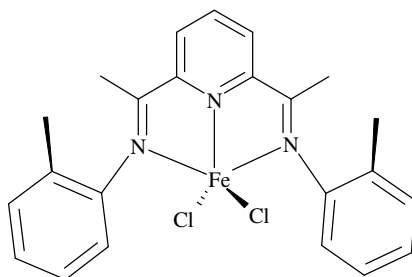


*Note : les résultats de ce chapitre ont été publiés dans le journal Organometallics (voir p259 annexe D).*<sup>1</sup>

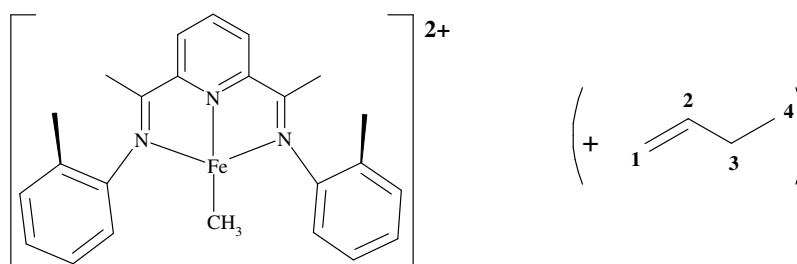
## V.1. Introduction

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.

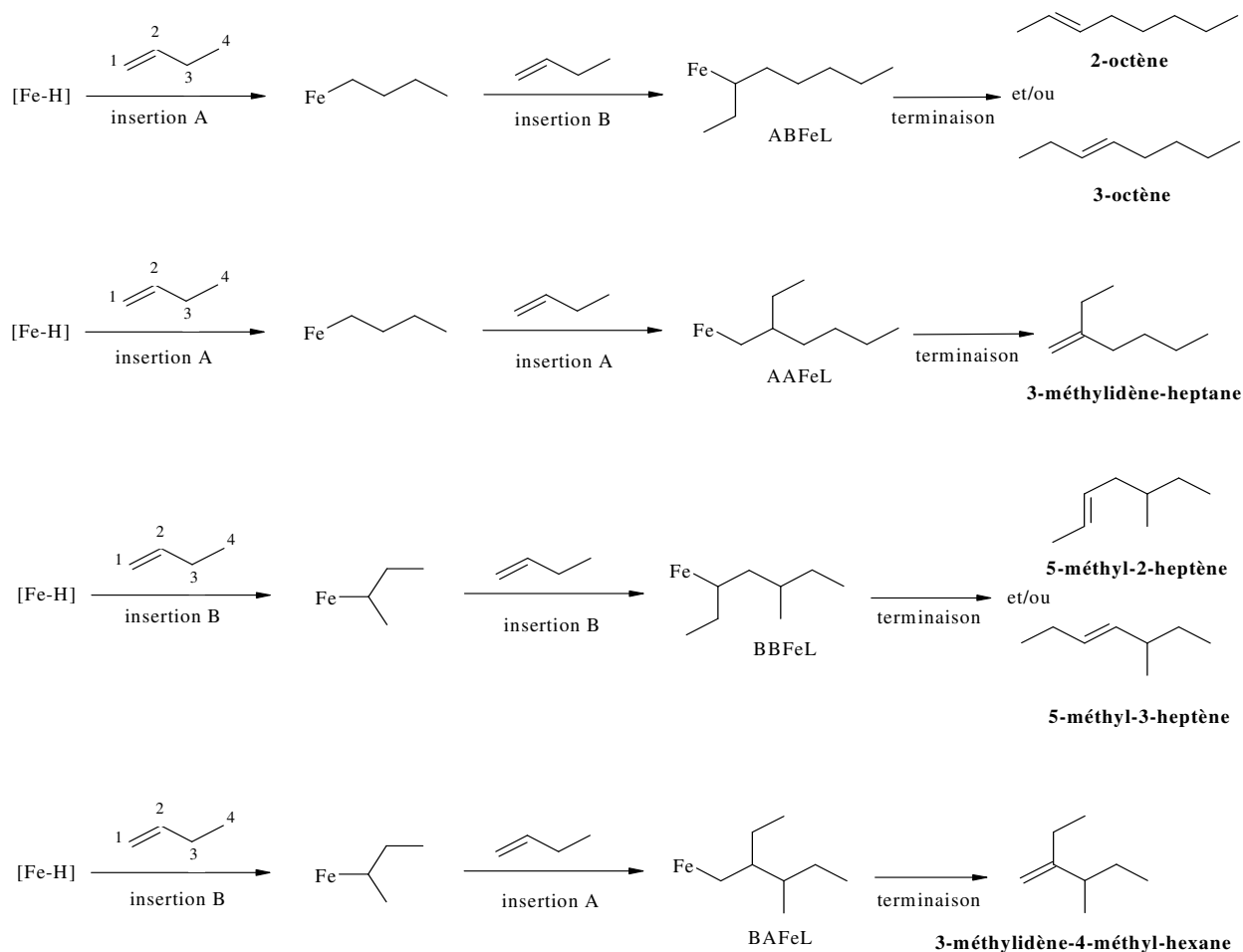
### V.4. Résultats et discussion

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



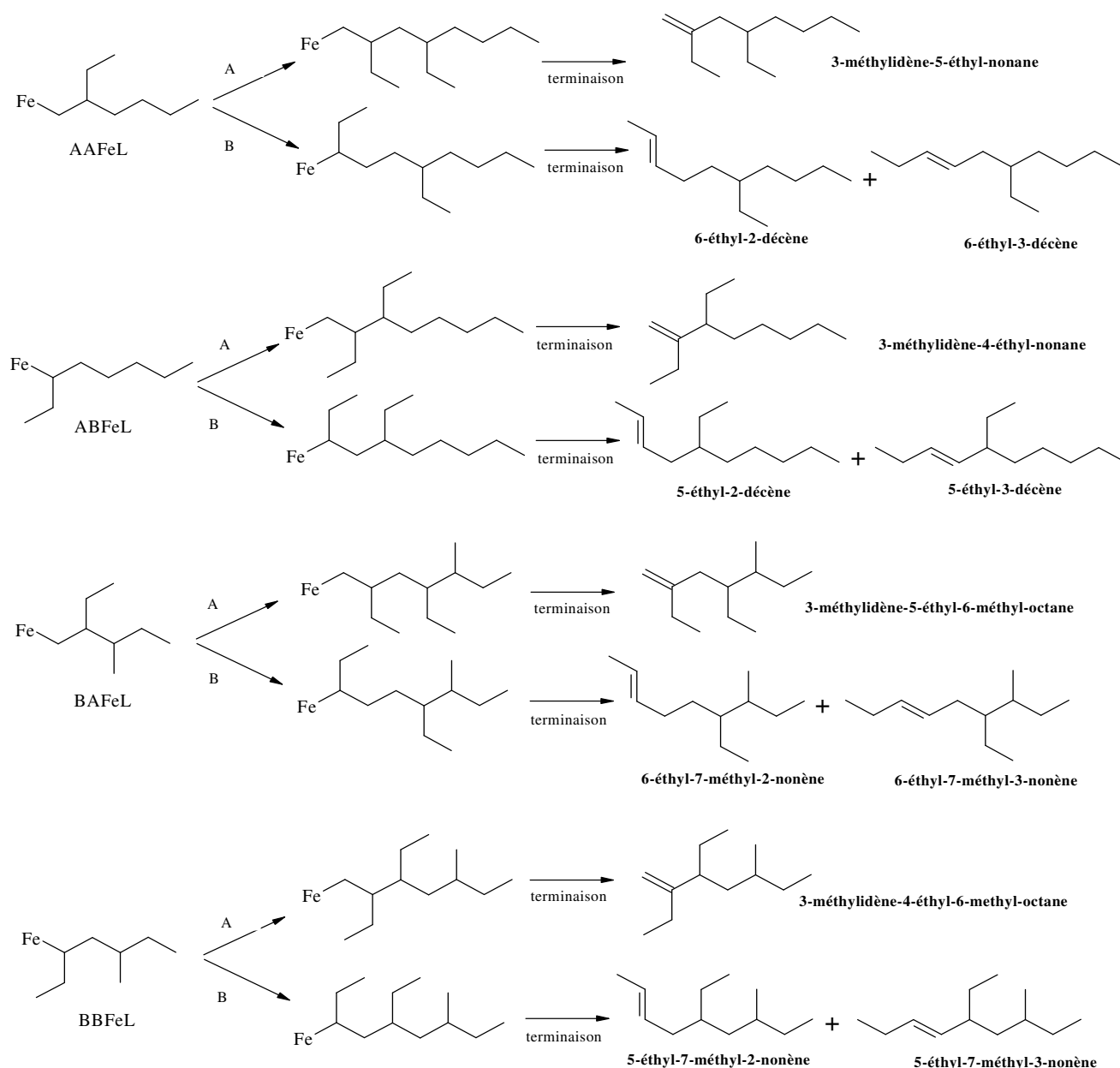
**Figure 3 :** Réactions d'insertions successives du butène-1 générant les dimères linéaires et branchés après une étape de terminaison.

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 méthylée 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.

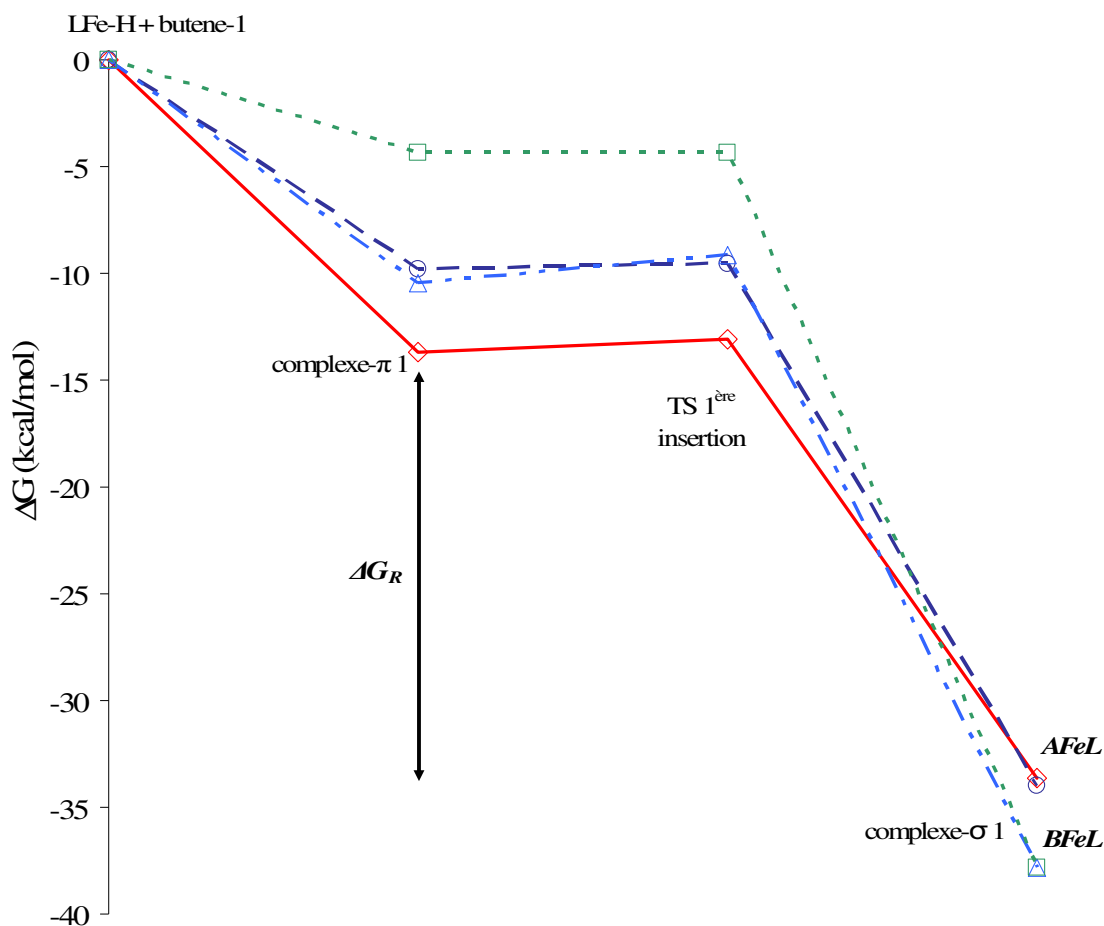
Partant d'une espèce hydruure **LFeH**, les trois réactions d'insertion successives ont donc été calculées. La Figure 4 montre tous les trimères qui peuvent *en théorie* être formés après trois réactions d'insertion successives. Ces réactions peuvent être en compétition à chaque étape avec des réactions 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 hydruure **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 ( $\square$ ).

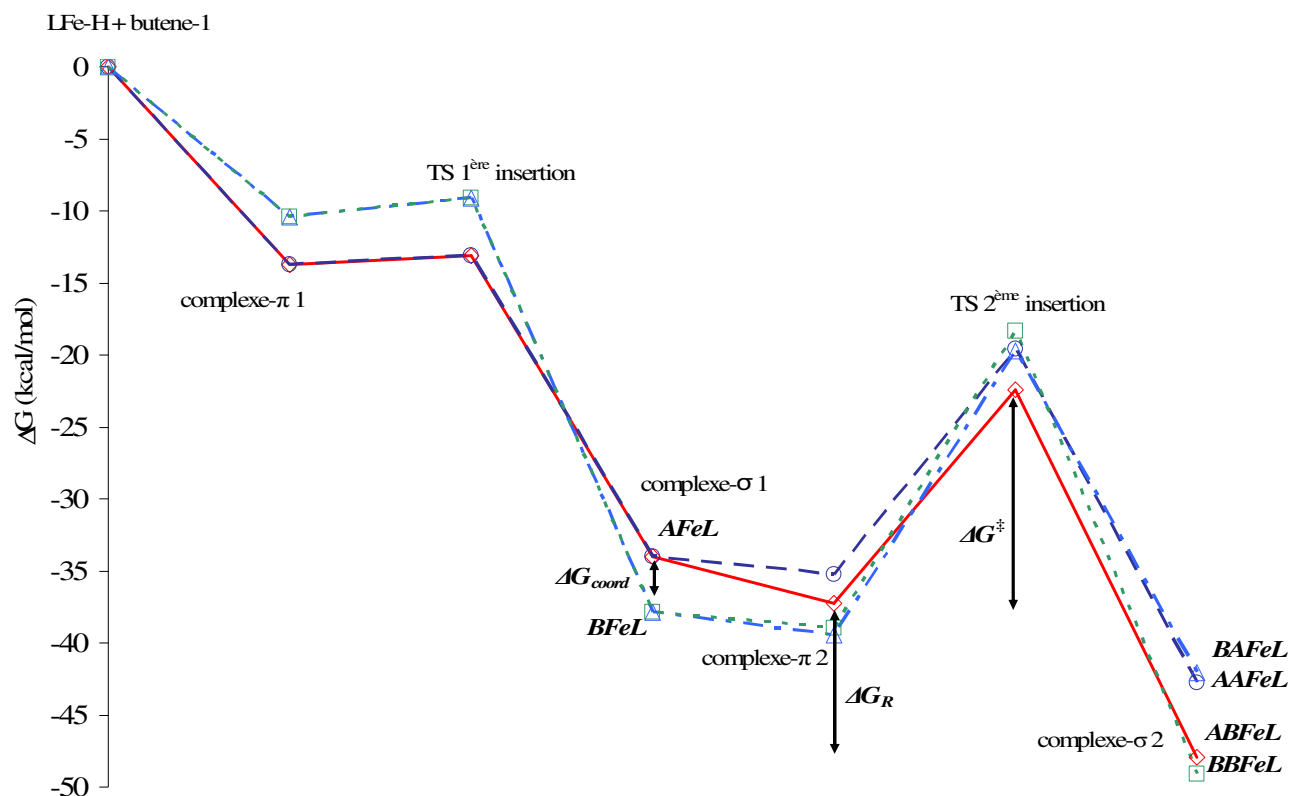
Pour chaque cas, il est intéressant de remarquer que cette première réaction d'insertion a une barrière d'activation négligeable, l'enthalpie libre de réaction étant quant à elle fortement exergonique ( $\Delta G_R = -20$  à  $-30$  kcal/mol). Donc, la sélectivité de cette première étape est principalement 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</b> / 20,8	12,6 / 16,4	<b>14,8</b> / 19,5	13,2 / 19,5	18,0 / 24,0	<b>19,8</b> / 24,5	<b>20,6</b> / 22,4	21,3 / 22,5
$\Delta G_R$	<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					
$\Delta G_R$	/	/	/					
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 ( $\Delta G_R$ ) ; les valeurs en gras sont celles rapportées en Figure 6.

En Tableau 1, les informations fournies par les enthalpies libres de réaction ( $\Delta G_R$ ) 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).

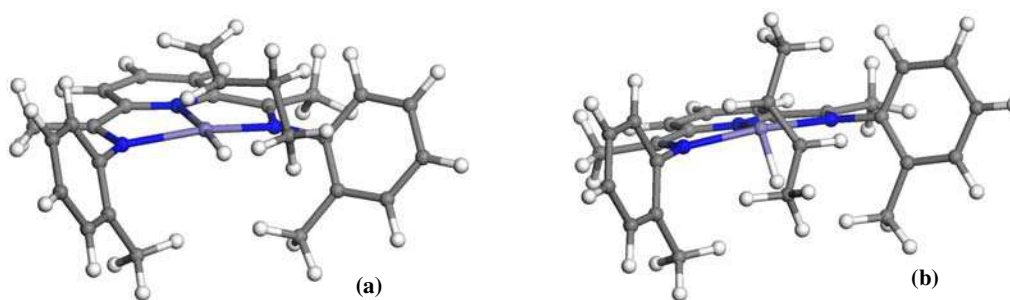
Pour certains **complexes- $\pi$  2**, des valeurs d'enthalpie libre de coordination endergoniques ( $\Delta G_{\text{coord}} > 0$ ) ont été calculées, qui suggèrent alors des coordinations thermodynamiquement défavorables (**AFeL** + **As**, **AFeL** + **Bs**, **BFeL** + **Aa**, **BFeL** + **Bs**). 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
$\Delta G_R$	-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
$\Delta G_R$	-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		
$\Delta G_R$	/	/	/	/	/	/		
Produit	MC7	C8 <sup>=2</sup>	C8 <sup>=3</sup>	MC7 <sup>=2</sup>	MC7 <sup>=3</sup>	DMC6		

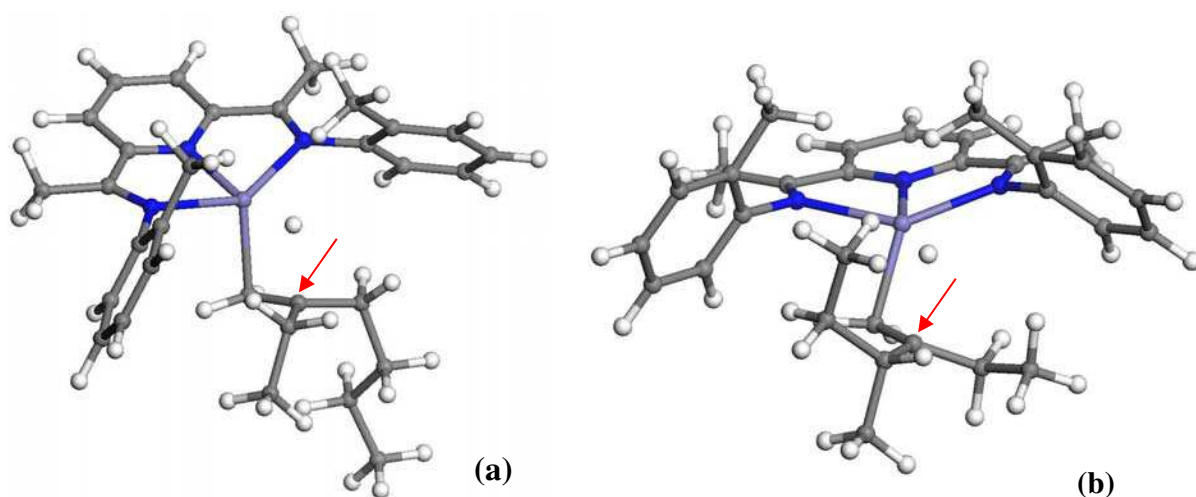
**Tableau 2** : Variations de l'enthalpie libre pour les réactions de troisième coordination du butène-1 ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), d'insertion, de BHT et de BHE ( $\Delta G^{\ddagger}$ ) et enthalpies libres de réaction pour la formation des produits d'insertion ( $\Delta G_R$ ).

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.

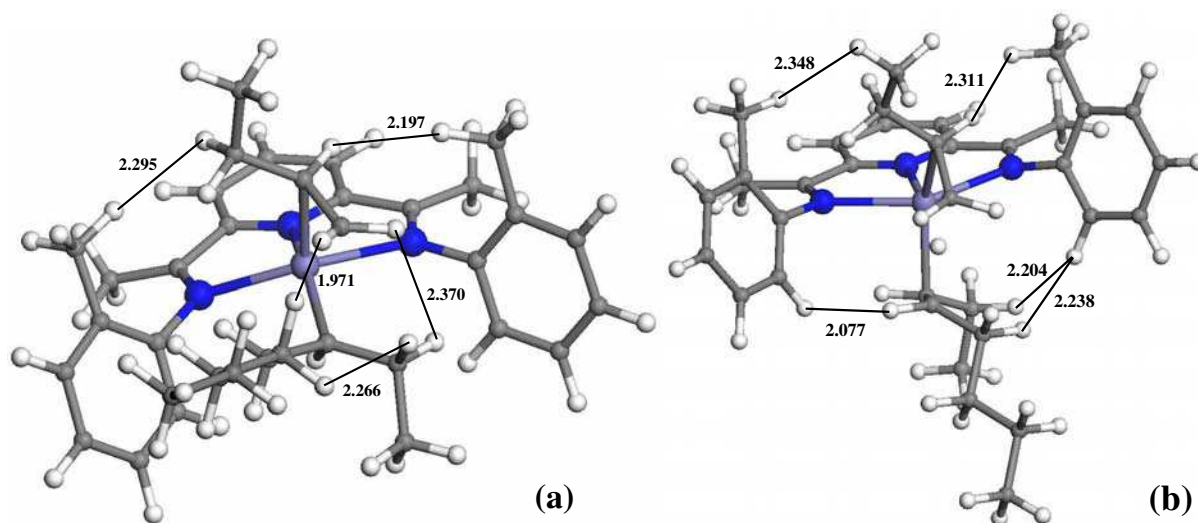


**Figure 8** : Structures optimisées de l'état de transition le plus stable pour une réaction de BHE (a) et d'un autre état de transition pour une réaction de BHE qui présente la structure la plus ramifiée (b) (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en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

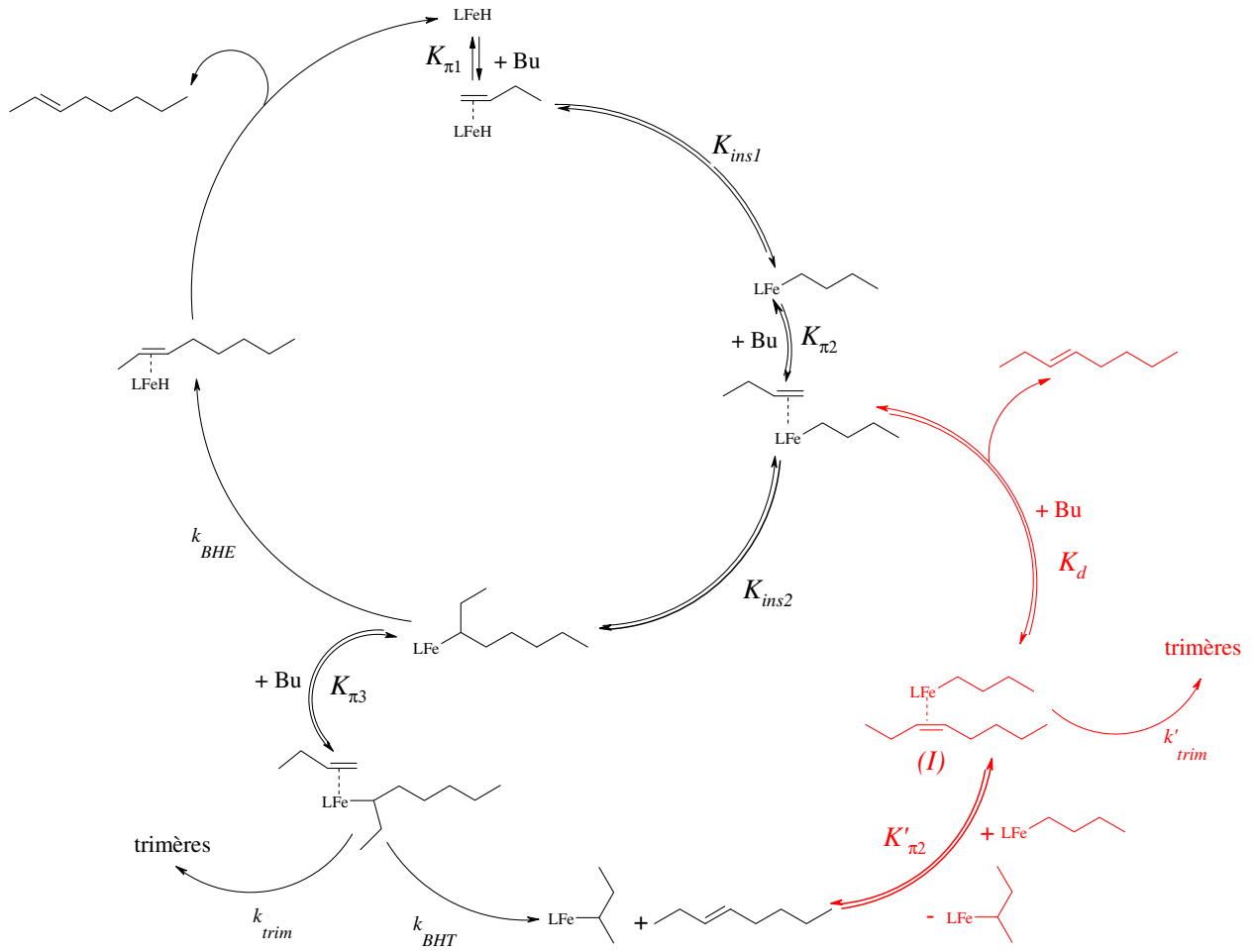
Ce résultat est pour le moment qualitatif (ou semi-quantitatif) mais il suit la tendance expérimentale. Ainsi, le comportement sélectif du catalyseur apparaît d'une manière générale bien reproduit : (a) le chemin de réaction des insertions successives **A + B**, qui génère les dimères linéaires semble 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'hydruure **LFeH** 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 :

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

c'est-à-dire

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

avec  $[HFeL]$  la concentration initiale en espèce activée hydrure et  $[Bu]$  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 :

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

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	$K \cdot k_{rds}$	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).

Produits	$K^*k_{rds}$	Distribution (%)
<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

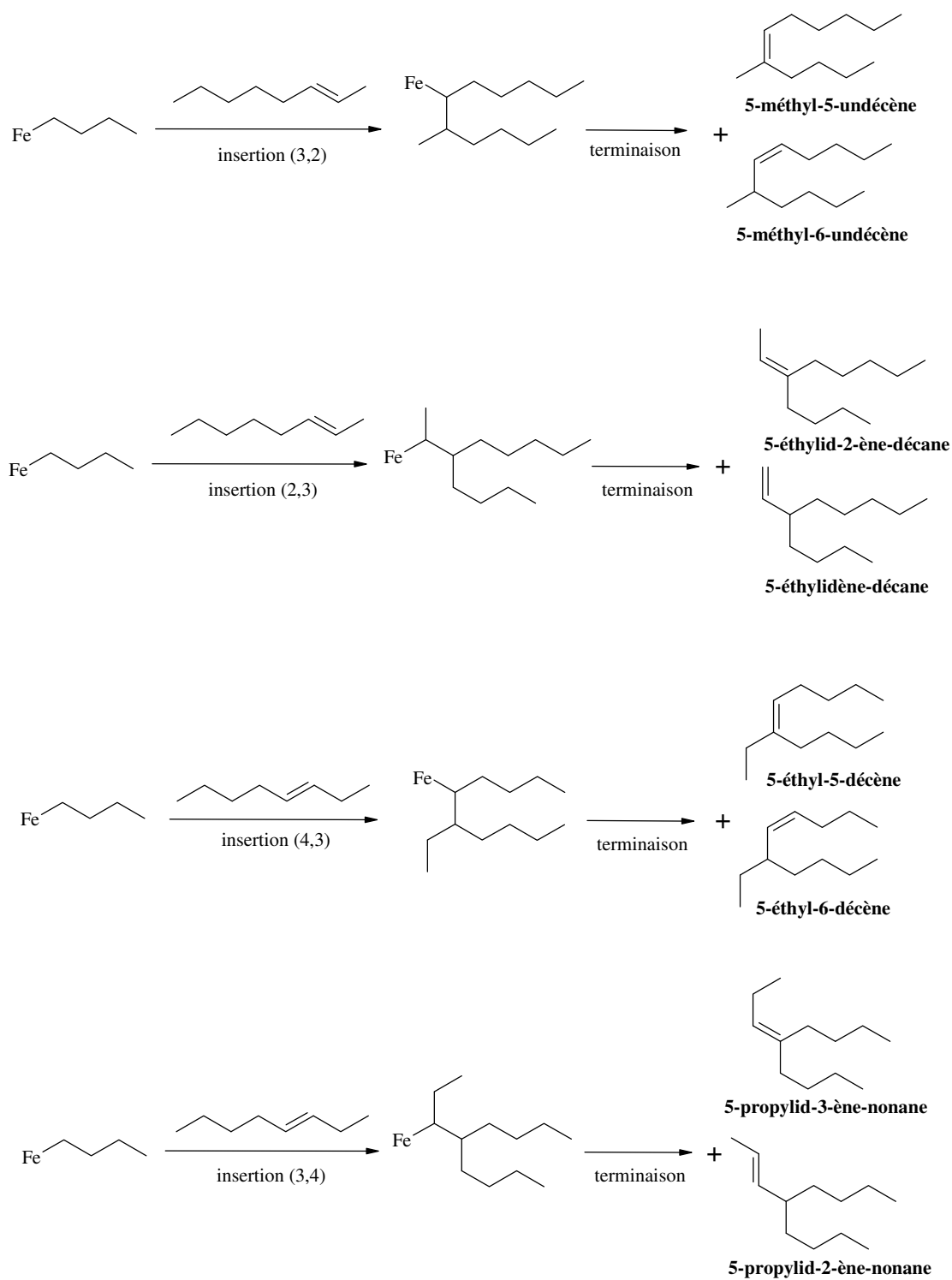
Cependant, un second type de chemin de réaction pour la formation des trimères doit être considéré. En effet, une part des octènes générés peut subir des réactions consécutives en s'insérant dans une liaison Fe-butyl. En Tableau 1 et Tableau 2, les résultats ont montré que le

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 :

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

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 :

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

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

$[octene]$  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> Raucoles, 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> Raucoles, 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.

*Rapport-gratuit.com*   
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

## **Chapitre VI : VERS UNE PRÉDICTION DU DEGRÉ DE POLYMÉRISATION**



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

## VI.1. Introduction

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

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

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

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

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

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

---

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

D'après la relation d'Eyring<sup>2</sup> (voir modèle cinétique, chapitre V), nous pouvons développer l'expression (6.1) de la manière suivante :

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

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

On peut écrire :

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

avec,

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

Il vient :

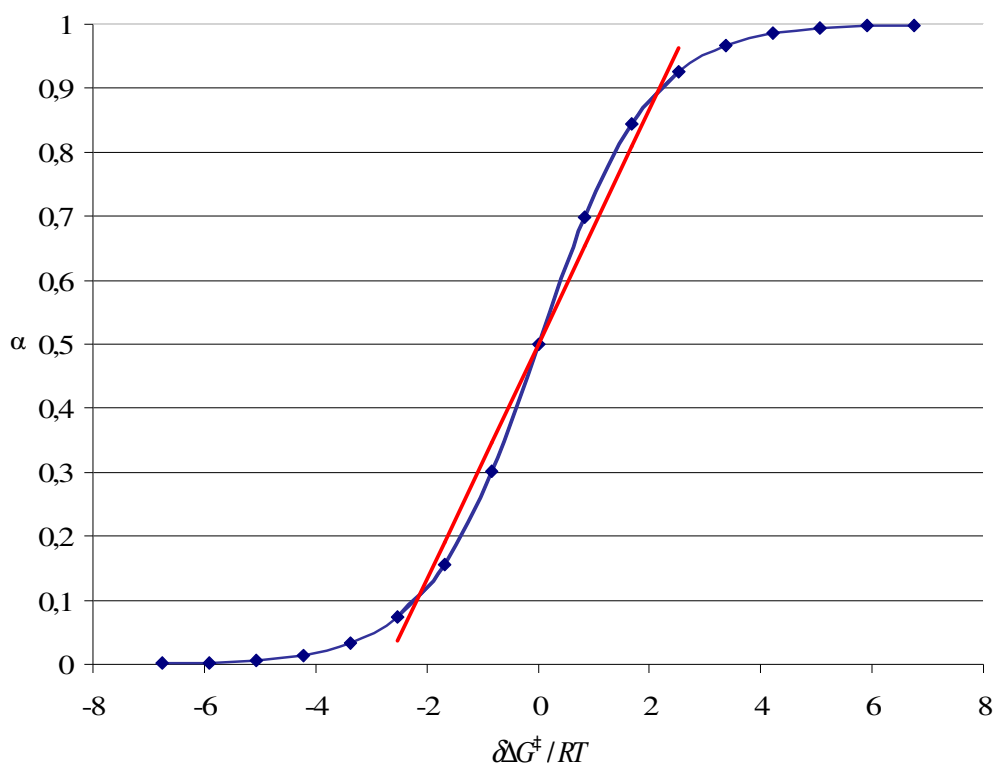
$$\ln \left( \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right) = \frac{\delta \Delta G^{\ddagger}}{RT}. \quad (6.5)$$

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

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

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

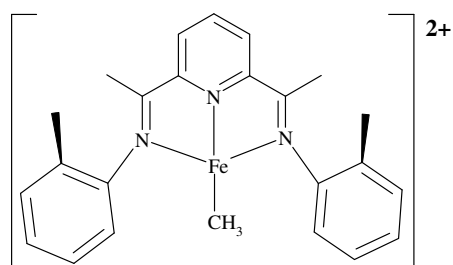




**Figure 1 :** Tracé de la courbe représentative de l'équation  $\alpha = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}}$  (en bleu) à  $T = 298,15$  K et de la régression linéaire pour les valeurs  $\alpha \in [0,1 ; 0,9]$  (en rouge).

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

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



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

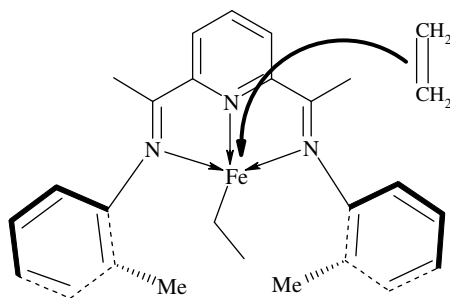
Pour ce faire, nous avons émis l'hypothèse initiale que chaque catalyseur activé subissait une (ou plusieurs) réaction(s) d'insertion d'éthylène puis une réaction de terminaison par BHT ou BHE pour former respectivement une espèce catalytique  $[\text{LFe-éthyl}]^{2+}$  ou  $[\text{LFe-H}]^{2+}$  (L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

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

### VI.2. Méthode théorique

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

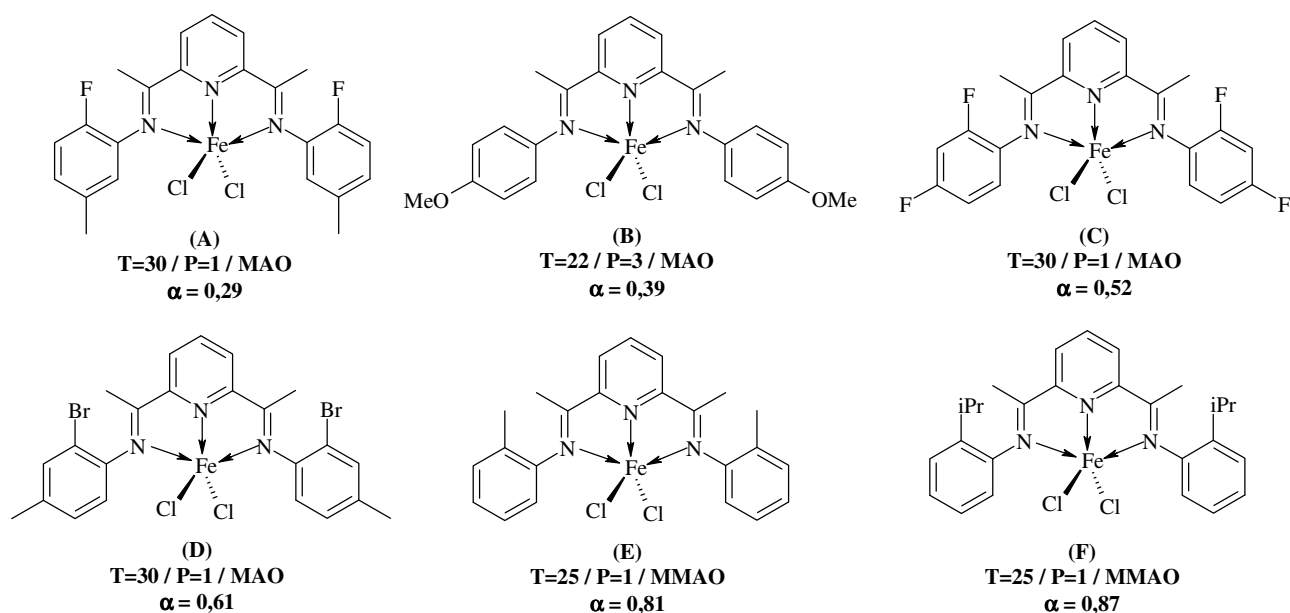
Pour simplifier les calculs, seules les approches *anti* du monomère ont été calculées (Figure 3). Par ailleurs, nous rappelons qu'au chapitre IV aucune approche de l'éthylène *anti* ou *syn* est apparue favorisée dans le cas d'un catalyseur bis(arylimino)pyridine au fer *ortho* substitué sur une position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



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

### VI.3. Données d'expériences

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



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

## VI.4. Résultats et discussion

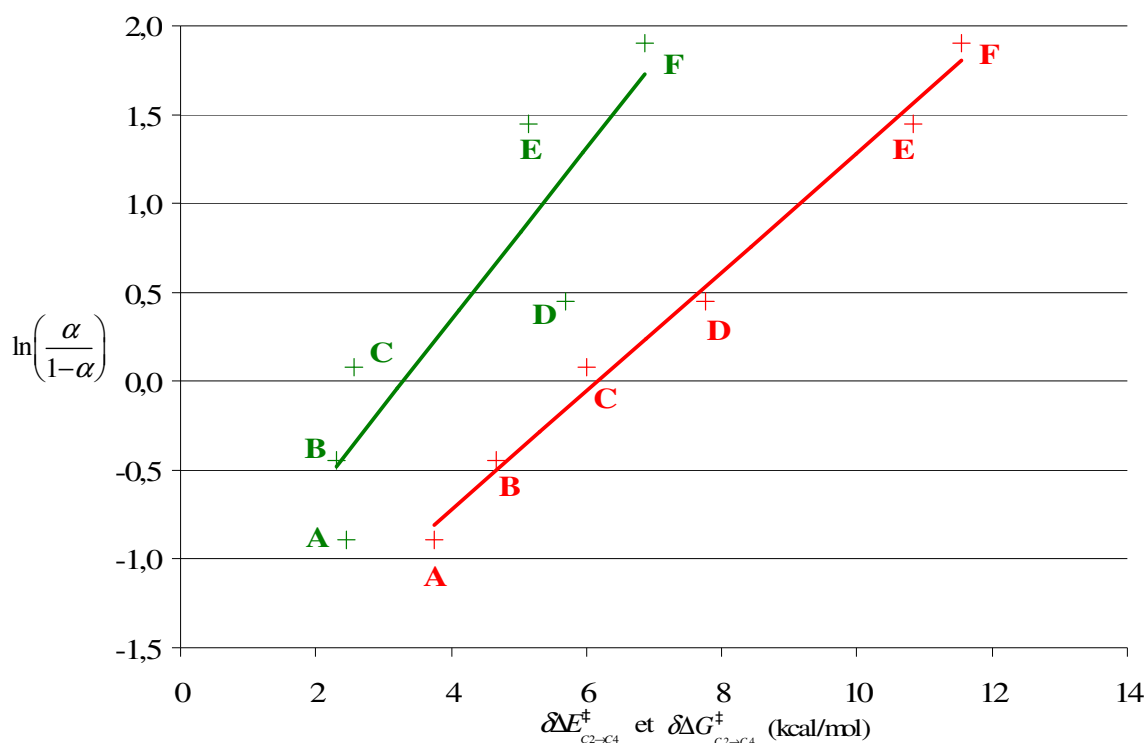
### VI.4.1. La relation entre $\alpha$ et $\Delta\Delta G^\ddagger$

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

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

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

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



**Figure 5 :** Tracés de  $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$  fonction de  $\delta \Delta E^+_{C2 \rightarrow C4}$  (en vert) puis de  $\delta \Delta G^+_{C2 \rightarrow C4}$  (en rouge) calculés à  $T=298,15K$  pour les catalyseurs A, B, C, D, E et F.

La relation linéaire mise en évidence entre  $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$  et  $\delta \Delta G^+_{C2 \rightarrow C4}$  est caractérisée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,33 * \delta \Delta G^+_{C2 \rightarrow C4} - 2,06. \quad (6.7)$$

où le terme  $\delta \Delta G^+_{C2 \rightarrow C4}$  fait référence à la valeur  $\delta \Delta G^+$  calculée pour l'étape d'insertion (versus BHT) d'une molécule d'éthylène dans la liaison Fe-éthyl.

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

Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine (-2,06) correspond à une valeur du coefficient Schulz-Flory égale à 0,1 si  $\delta \Delta G^+_{C2 \rightarrow C4} = 0$ . Formellement, on a vu que, d'après l'équation (6.3),  $\alpha$  est corrélé directement à  $\delta \Delta G^+$  par une relation du type  $y = Ax$ . Or, comme nous l'avons également montré, pour un large domaine de coefficient  $\alpha$  (de 0,1 à 0,9), une équation de la forme

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

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

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

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

#### VI.4.1.1. Contributions thermiques et ZPE

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

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

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

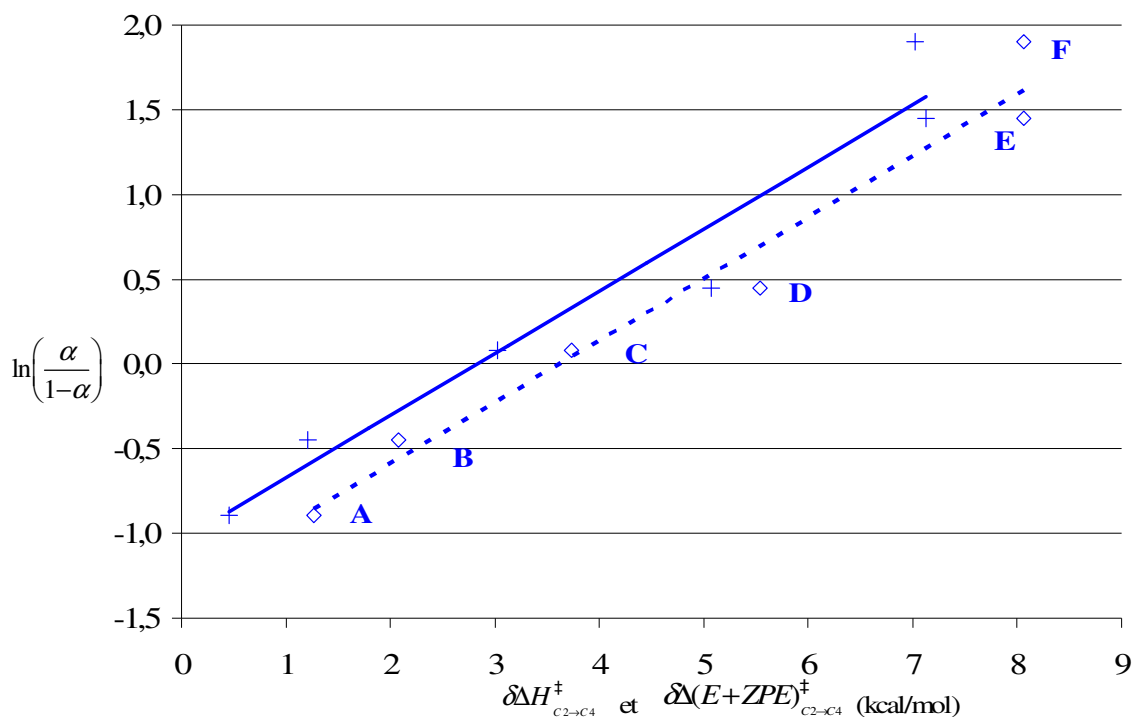
avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,96.

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

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

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

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



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

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

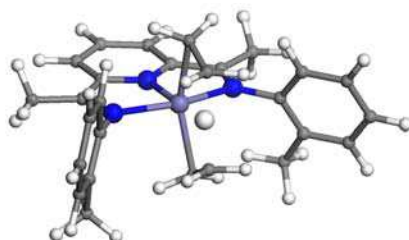
En Tableau 2, il est possible de constater que les relations (6.7) ou (6.8) ne sont plus vérifiées pour les réactions de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> insertion d'éthylène (*versus* BHT). Il semble donc que la corrélation mise en évidence entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$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



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

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

À ce stade de l'étude, la réaction d'insertion (versus BHT) d'une molécule d'éthylène dans la liaison Fe-éthyl d'un catalyseur s'avère donc particulière. Ainsi, il est intéressant de remarquer d'une part, qu'elle est la *première étape du cycle catalytique qui fait intervenir la cinétique* (comme nous avons pu le montrer au chapitre V avec le substrat butène-1, la prise en compte d'une réaction d'insertion précédente, dans une hypothétique espèce hydrure  $[\text{LFeH}]^{2+}$ , serait thermodynamiquement dirigée), d'autre part qu'elle implique la seule réaction de terminaison par BHT de tout le cycle qui fait intervenir le transfert d'un atome d'hydrogène d'un groupement terminal **CH<sub>3</sub>** vers un groupement **CH<sub>2</sub>** (Figure 7). En effet, toutes les autres réactions de BHT, réalisées sur des chaînes carbonées plus longues (C4 et plus), transfèrent un atome d'hydrogène d'un groupement **CH<sub>2</sub>** vers un autre groupement **CH<sub>2</sub>**.

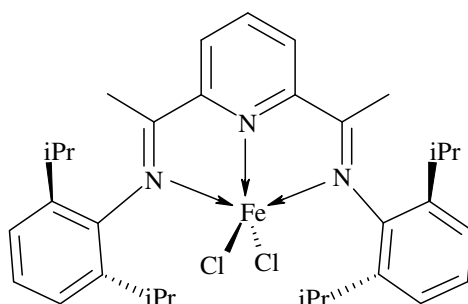


**Figure 7 :** Structure optimisée de l'état de transition de la 1° réaction de terminaison par BHT pour le catalyseur E avec le transfert d'un atome d'hydrogène d'un groupement **CH<sub>3</sub>** vers un groupement **CH<sub>2</sub>** (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atome de fer).

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

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

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



**Figure 8 :** Structure du précatalyseur bis(arylimino)pyridine-FeCl<sub>2</sub> actif, après traitement par le cocatalyseur MAO, en polymérisation de l'éthylène.

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

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

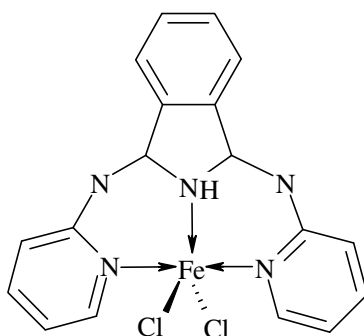
À ce stade de l'étude, l'extension du modèle prédictif à un catalyseur actif en polymérisation de l'éthylène fournit donc un résultat valide et cohérent qui conforte la pertinence des descripteurs moléculaires utilisés.

### VI.4.2.2. Autre ligand

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

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

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



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

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

Les résultats obtenus sont les suivants :

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

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

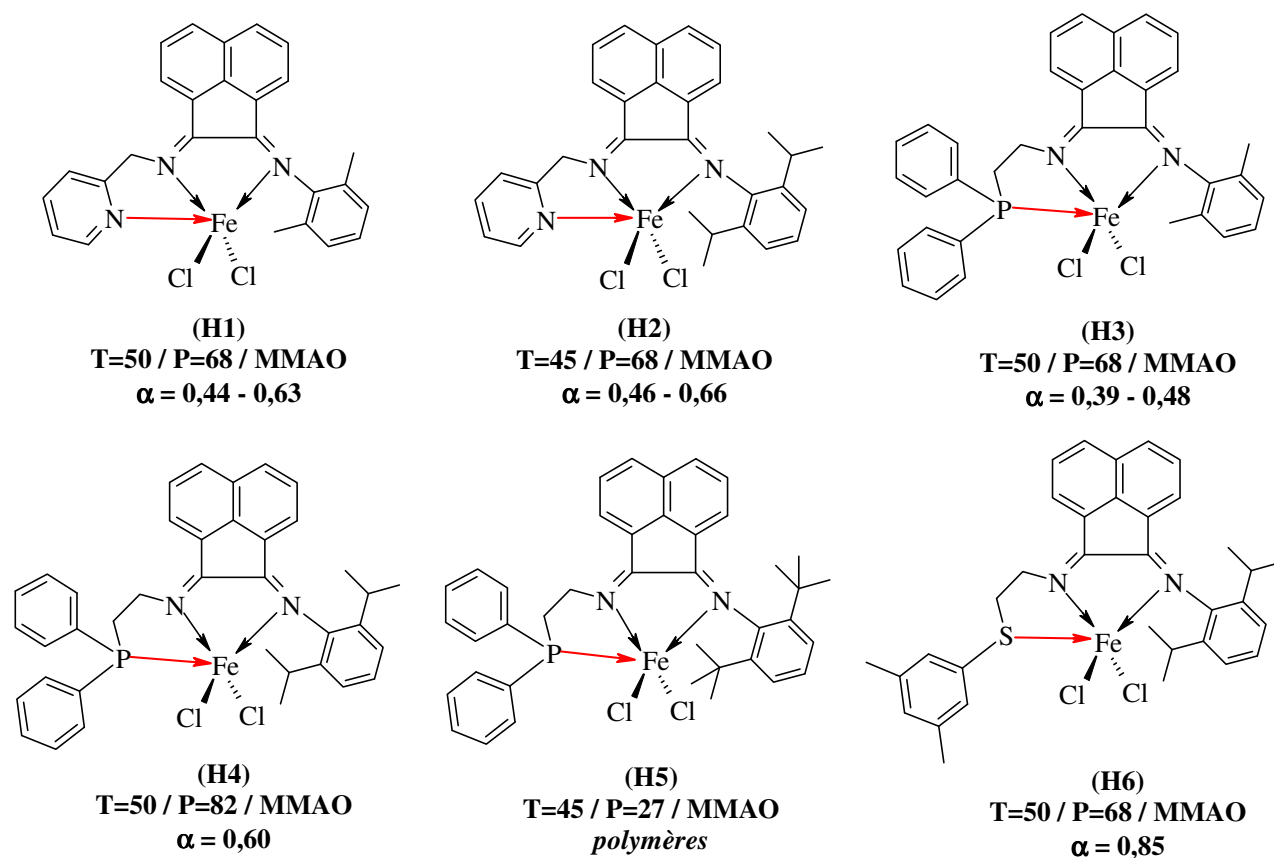
Cette valeur théorique du coefficient Schulz-Flory est en bon accord avec les résultats expérimentaux puisqu'elle prédit bien la génération majoritaire de produits lourds.

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

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

### VI.4.2.3. Ligand hémilabile

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



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

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

## Chapitre VI : Vers une prédiction du degré de polymérisation

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

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

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

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

Ainsi, la prise en compte des conditions expérimentales de température et de pression s'avère décisive pour calculer correctement la valeur d'un coefficient Schulz-Flory avec le descripteur  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$ .

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

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

En outre, ce résultat indique que le coefficient directeur de la relation (6.7) semble en définitive dépendre peu des variations de températures si la valeur  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  est calculée à la valeur  $T$  de l'expérience. En effet, il apparaît que le modèle, via la relation (6.7) inchangée, prédit correctement des valeurs de coefficients Schulz-Flory expérimentaux obtenus à différentes températures.

De la même manière que pour les systèmes bis(arylimino)pyridine, l'influence des contributions thermiques et ZPE par rapport aux effets entropiques a été évaluée pour ces systèmes hémilabiles. Les valeurs  $\alpha$  extraites de la relation (6.7) pour  $\delta\Delta E_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  et  $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  à  $T$  et  $P$  standards puis  $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  et  $T$  et  $P$  de l'expérience sont présentées en Tableau 4.

Catalyseur	$\delta\Delta E_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$	$\alpha$	P et T standards		P et T expérimentales		$\alpha$ (expérimental)
			$\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$	$\alpha$	$\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$	$\alpha$	
H1	7,34	<b>0,60</b>	6,27	<b>0,51</b>	7,37	<b>0,60</b>	0,44-0,63
H2	8,11	<b>0,66</b>	7,28	<b>0,59</b>	8,16	<b>0,66</b>	0,46-0,66
H3	4,94	<b>0,40</b>	3,85	<b>0,33</b>	4,97	<b>0,40</b>	0,39-0,48
H4	6,73	<b>0,55</b>	7,41	<b>0,60</b>	6,88	<b>0,56</b>	0,60
H5	15,91	<b>0,97</b>	15,43	<b>0,96</b>	16,13	<b>0,97</b>	polymères
H6	13,20	<b>0,91</b>	10,65	<b>0,82</b>	13,21	<b>0,91</b>	0,85

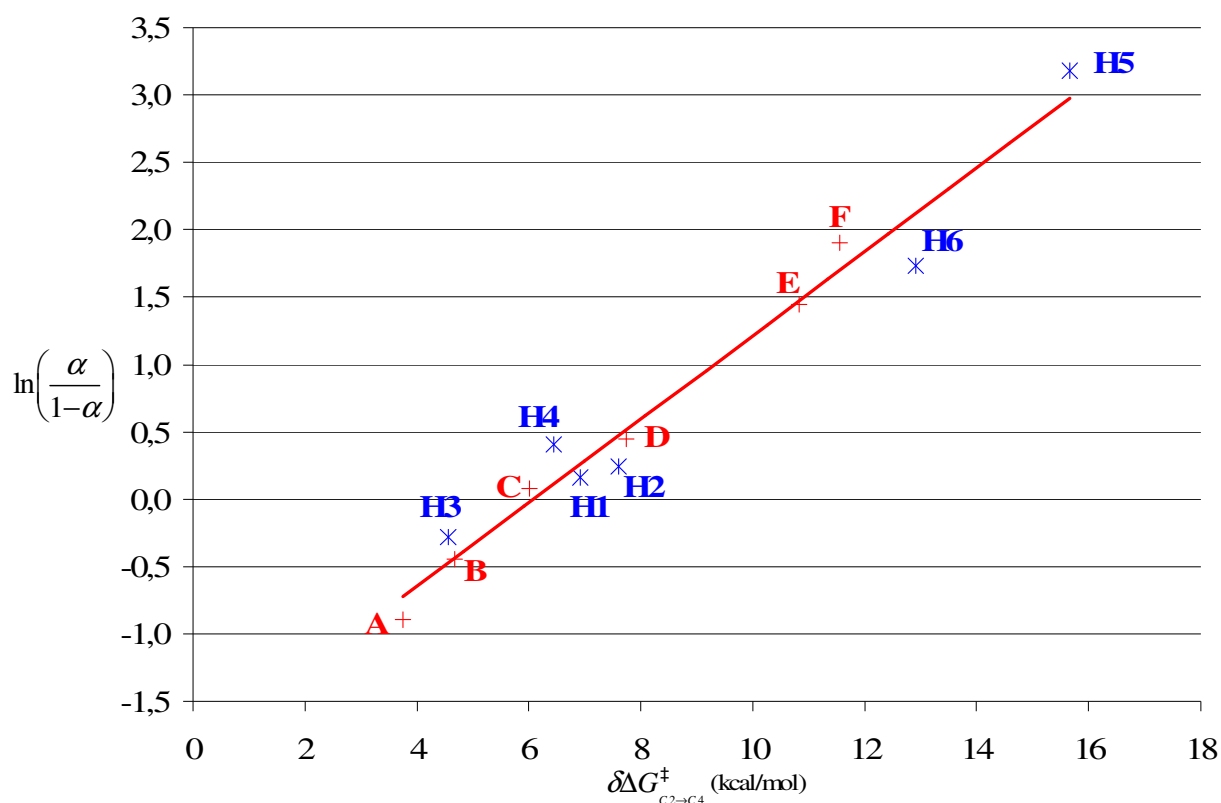
**Tableau 4 :** Valeurs (en gras) des coefficients  $\alpha$  extraites de la relation (6.7) mais calculées à partir des énergies électroniques  $\delta\Delta E_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  et des enthalpies  $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  évaluées T et P standards, puis  $\delta\Delta H_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  évaluées à T et P expérimentales ; les valeurs expérimentales du coefficient  $\alpha$  sont également données ; toutes les valeurs thermodynamiques sont données en kcal/mol.

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

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

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

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



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

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

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,31 * \delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger} - 1,89, \quad (6.11)$$

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

On peut noter que le coefficient directeur (0,31) varie peu par rapport au coefficient directeur de l'expression (6.7) illustrant bien cette faible dépendance de la pente observée vis-à-vis des variations de T. Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine (-1,89) fournit une valeur  $\alpha$  de 0,13 pour  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger} = 0$  qui conserve un sens physique correct.

À ce stade de l'étude, la corrélation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$  s'applique donc à des catalyseurs au fer actifs en oligomérisation de l'éthylène et portant un ligand différent (par ailleurs de nature hémilabile) du ligand bis(arylimino)pyridine. On montre que les contributions thermiques, ZPE et entropiques n'ont pas le même impact sur le coefficient Schulz-Flory selon la nature du système catalytique considéré. Donc, dans tous les cas, le calcul de  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^{\ddagger}$  (effets thermiques + ZPE + effets entropiques) semble nécessaire pour assurer une prédiction correcte du coefficient  $\alpha$  dans la mesure où le rôle des différents effets n'est pas préalablement connu.

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

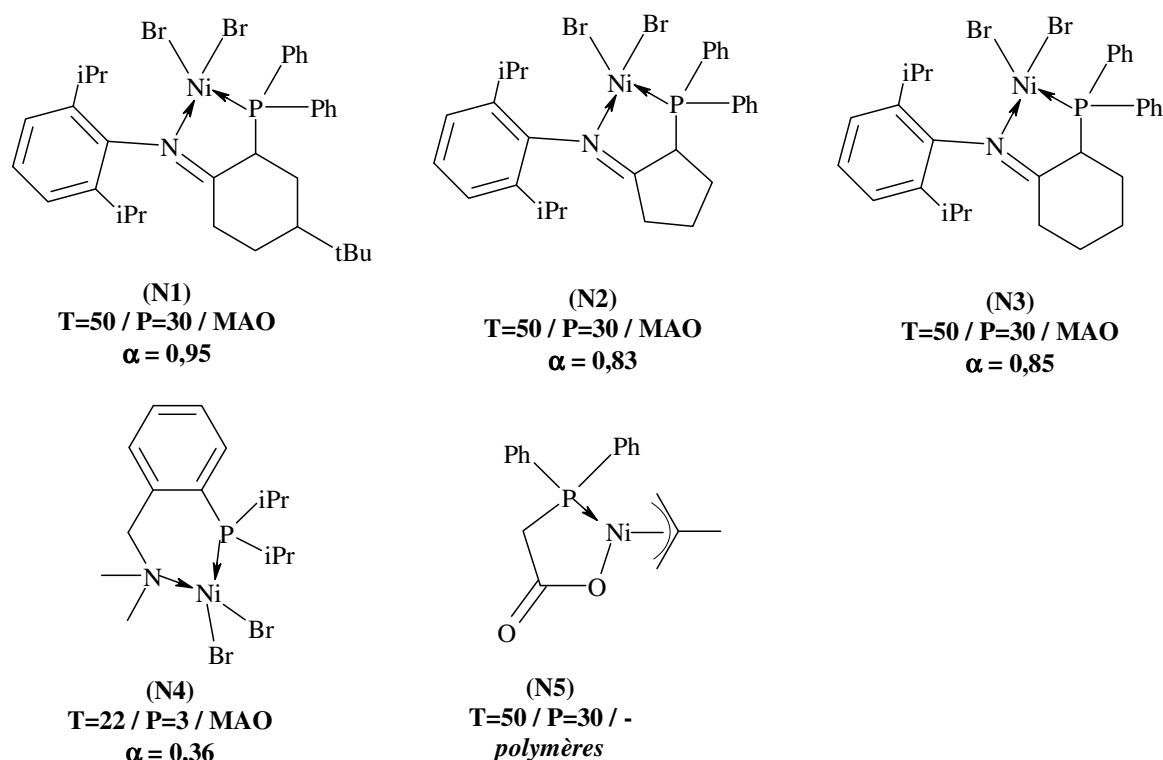
Par ailleurs, une remarque peut être faite. Sur la base de ces résultats théoriques, il apparaît que l'utilisation de différents solvants (cyclohexane, heptane, toluène) ou de différents cocatalyseurs (MAO, MMAO) ne rompt pas le lien "théorie-expérience" caractérisé par les relations (6.7) et (6.8).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



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

### VI.4.2.4. Extension au cas d'autres métaux

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



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

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

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

Catalyseur	P et T expérimentales				
	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$	$\alpha$ (théorique)	$\alpha$ (expérimental)
N1	18,15	29,32	11,18	<b>0,85</b>	0,95
N2	16,09	27,15	11,06	<b>0,83</b>	0,83
N3	18,68	28,34	9,66	<b>0,75</b>	0,85
N4	5,94	13,50	7,56	<b>0,58</b>	0,36
N5	20,52	34,85	14,34	<b>0,93</b>	<i>polymères (cires)</i>

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

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

Donc, la relation entre le coefficient  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$  permet de reproduire, avec une bonne cohérence, les coefficients Schulz-Flory obtenus à partir d'espèces catalytiques incorporant un métal différent du fer. Par ailleurs, ces résultats confirment à nouveau que le coefficient directeur de la relation (6.7) varie peu avec la température si l'on tient compte de ses variations dans le calcul de  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^{\ddagger}$ . Enfin, cette nouvelle validation de la méthode renforce encore la pertinence des descripteurs et étend leur domaine d'application.

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

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

$\delta\Delta G_{C4 \rightarrow C8}^{\ddagger}$  doit être évaluée entre la barrière d'activation pour la réaction d'insertion du butène-1 dans la liaison Fe-butyl et la barrière d'activation pour la réaction de terminaison par BHT compétitive. On trouve que le descripteur  $\delta\Delta G_{C4 \rightarrow C8}^{\ddagger}$  est égale à 4,7 kcal/mol pour le plus favorable des chemins de réaction. La relation (6.7) nous donne une valeur  $\alpha$  égale à 0,40. Cette valeur de coefficient Schulz-Flory est une forte indication que très peu d'étapes d'insertion du butène-1 sont réalisées, avec une haute sélectivité pour les dimérisations ou trimérisations. Cette tendance est en pleine cohérence avec les résultats expérimentaux montrant une production d'environ 80 % de dimères et 20 % de trimères.

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

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

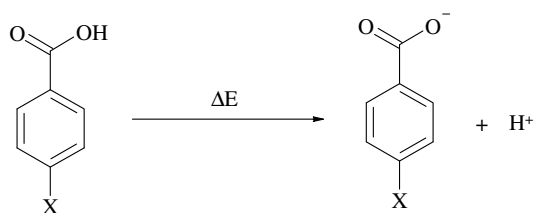
La validation de la méthode de détermination du coefficient Schulz-Flory ouvre plusieurs champs d'investigations possibles. Cette méthodologie développée devrait permettre de cribler rapidement divers catalyseurs. Mais elle peut aussi être un outil d'étude et de compréhension du comportement d'un catalyseur,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

## VI.4.3.1. Méthode "de Hammett"

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

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

Pour minimiser les effets stériques, les substituants ont été placés en position *para* par rapport à la fonction acide, excepté le substituant NO<sub>2</sub> qui possède un fort effet *méta* (néanmoins, un calcul réalisé avec NO<sub>2</sub> en position *para* a fourni une valeur  $\Delta E$  identique à celle calculée avec le substituant en position *méta*).



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

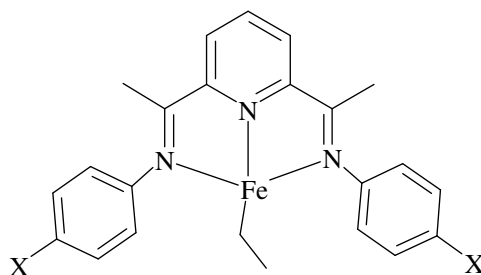
Les résultats de cette classification sont présentés en Tableau 6. L'atome d'hydrogène (X = H) est pris comme référence soit  $\Delta E_{\text{relatif}}(\text{H}) = 0$ . Dans ce tableau, CN apparaît comme le substituant le plus électro-attracteur et NHMe comme le substituant le plus électro-donneur.

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

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

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

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



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

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

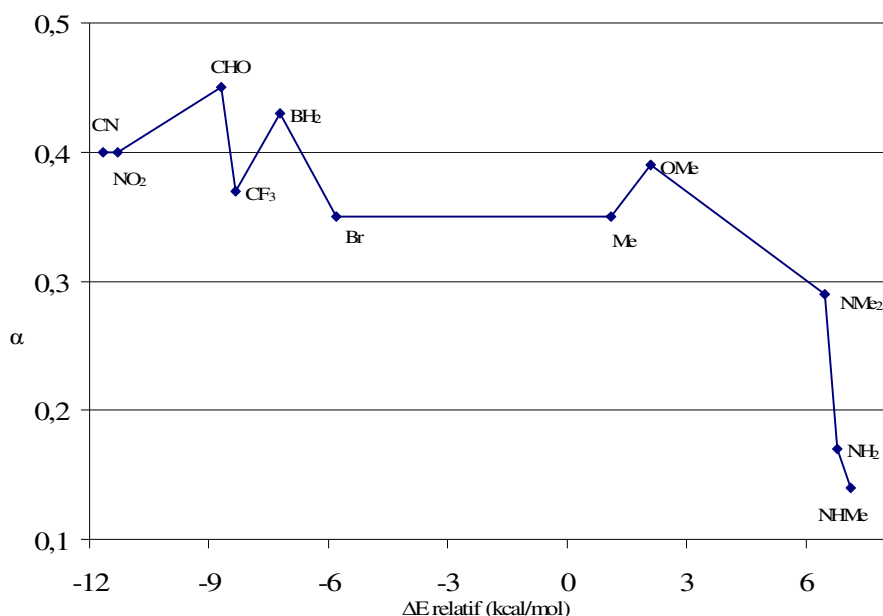
En Tableau 7 sont reportées les valeurs d'enthalpies libres d'activation (insertion et BHT) et la valeur du coefficient  $\alpha$  correspondant, extraite de la relation (6.7), pour chaque substituant X considéré. L'ordre des substituants suit celui issu des résultats de la "méthode de Hammett". Ils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

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

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

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

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

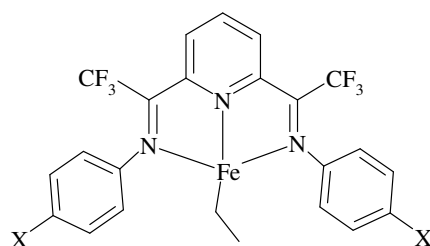


**Figure 15** : Évolution du coefficient  $\alpha$ , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur  $\Delta E$  relative issue de la méthode de calculs de Hammet (Tableau 6) ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais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



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

On s'intéresse dans cette section à l'impact du même changement de substituants mais en présence maintenant d'un substituant électro-attracteur constant (CF<sub>3</sub>) sur les imino-carbones. En Figure 16 est représentée une structure type utilisée pour ces calculs.



**Figure 16** : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés en position *para* sur les cycles aryles ; un substituant électro-attracteur (CF<sub>3</sub>), présent sur les imino-carbones, reste constant.

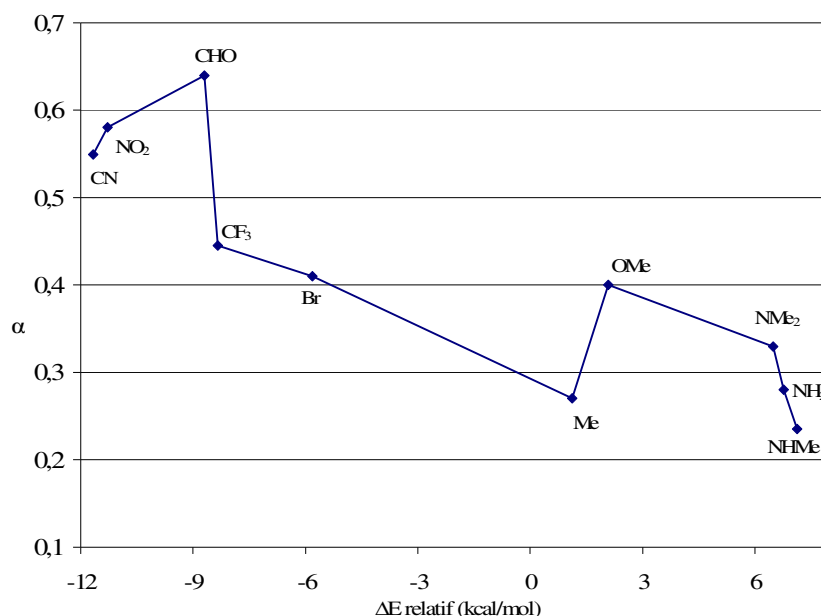
En Tableau 8 sont reportées les valeurs d'enthalpies libres d'activation (insertion et BHT) et la valeur du coefficient  $\alpha$  obtenues pour différents substituants X.

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

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

En Figure 17, le coefficient Schulz-Flory semble suivre la tendance précédente car il augmente d'une manière générale avec la force électro-attractrice du substituant. Cependant, l'effet électro-attracteur de  $\text{CF}_3$  sur les imino-carbones semble atténuer l'effet sur  $\alpha$  des substituants électro-donneurs présents sur les cycles aryles puisqu'on observe une augmentation plus faible du coefficient Schulz-Flory avec l'atténuation de la force électro-donatrice que celle observée en Figure 15. D'une manière générale, le groupement électro-attracteur ( $\text{CF}_3$ ) présent sur les imino-carbones déplace le coefficient  $\alpha$  vers des valeurs plus hautes que celles obtenues avec le groupement électro-donneur (Me) : par exemple, si  $\text{X} = \text{CHO}$ ,  $\alpha = 0,45$  avec le groupement Me (Tableau 7) et  $\alpha = 0,64$  avec le groupement  $\text{CF}_3$  (Tableau 8). Ce constat est illustré par les barrières d'activation pour les réactions d'insertion qui chutent plus fortement que précédemment : de 20,13 à 11,37 kcal/mol (*versus* 21,19 à 15,43 kcal/mol). Ces résultats confirment donc qu'une diminution accrue de la densité électronique sur le ligand (substituant électro-attracteur sur les cycles aryles + substituant électro-attracteur sur les imino-carbones) déplace d'autant plus le coefficient Schulz-Flory vers des valeurs hautes.

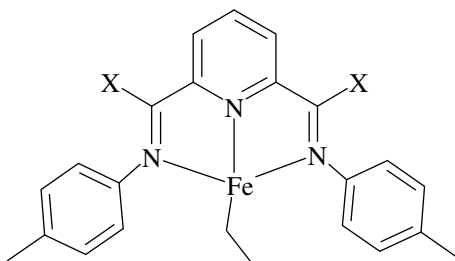
Il est aussi possible de noter qu'un effet électro-donneur inductif sans effet mésomère (substituant Me) a peu d'impact déstabilisant sur le système  $\pi$  du ligand ( $\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 13,89$  kcal/mol) et semble même amplifier le caractère électro-attracteur du groupement  $\text{CF}_3$  sur les imino-carbones (la valeur  $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 16,95$  kcal/mol est particulièrement faible).



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

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

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



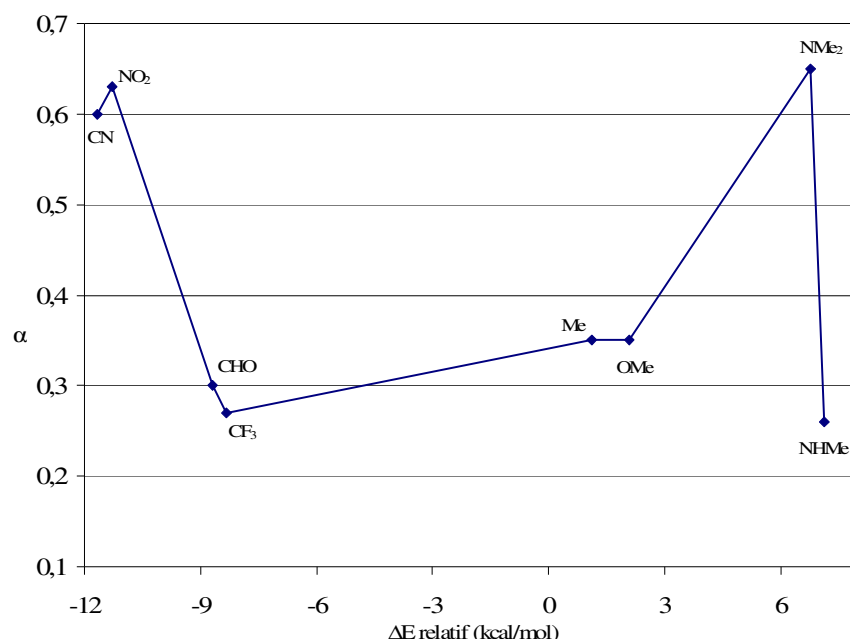
**Figure 18** : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés sur les imino-carbones ; un substituant électro-donneur (Me), présent sur la position *para* des cycles aryles, reste constant.

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

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

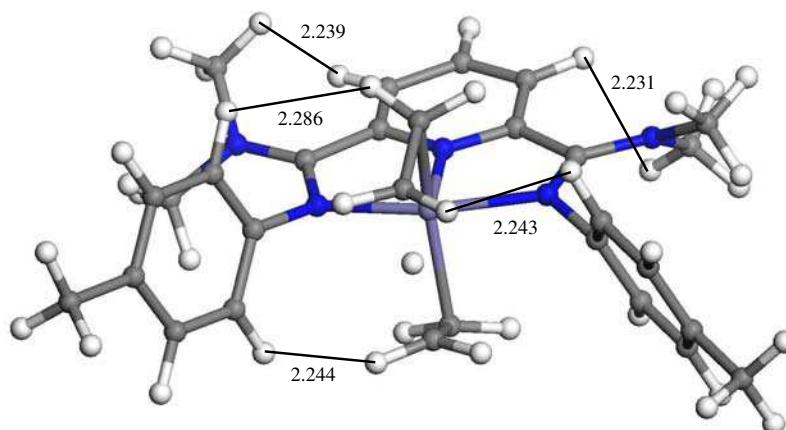
<sup>‡</sup> Un tel changement de substituant sur les fonctions imines ne répond plus précisément au changement effectué jusqu'ici sur les cycles aryles qui est celui du "modèle de Hammet". Cependant, nous faisons l'hypothèse que ce modèle de référence reste valide et que les magnitudes des effets d'un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

En Figure 19, on constate que le coefficient Schulz-Flory suit une légère tendance qui semble fournir, comme précédemment, les valeurs  $\alpha$  les plus élevées avec les substituants les plus électro-attracteurs (CN et NO<sub>2</sub>).



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

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

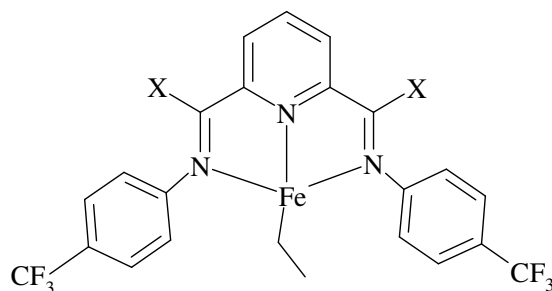


**Figure 20** : Structure optimisée de l'état de transition pour le BHT dans le cas du catalyseur avec un substituant  $\text{NMe}_2$  sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

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

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

En Tableau 10 sont reportés les résultats de l'étude de l'impact sur le coefficient  $\alpha$  des variations de substituant sur les imino-carbones en présence d'un groupement électro-attracteur ( $\text{CF}_3$ ) qui reste inchangé en position *para* des cycles aryles (Figure 21).



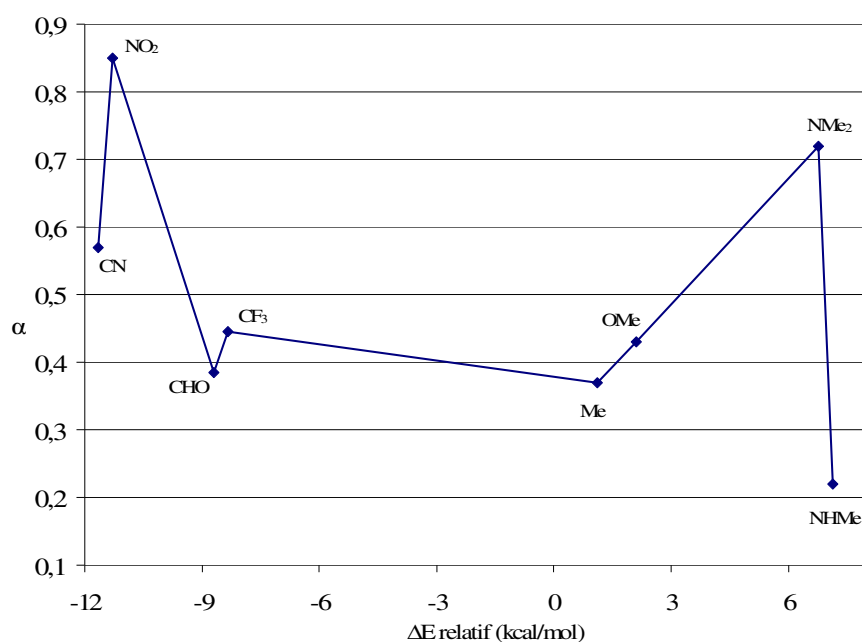
**Figure 21** : Exemple d'une structure type utilisée pour l'étude des effets électroniques de différents substituants X placés sur les imino-carbones ; un substituant électro-attracteur ( $\text{CF}_3$ ), présent sur la position *para* des cycles aryles, reste constant.

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

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

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

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



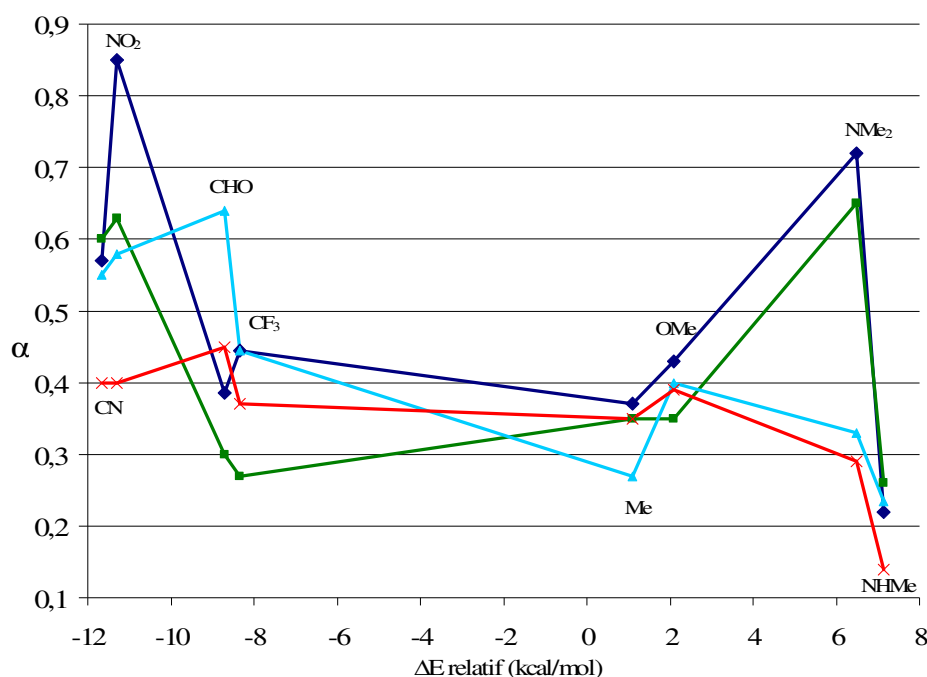
**Figure 22** : Évolution du coefficient  $\alpha$ , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur  $\Delta E$  relative issue de la méthode de calculs de Hammet (Tableau 6) ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais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

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

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

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

- ✓ que l'introduction d'un substituant électro-attracteur, sans effet stérique, entraîne l'élévation du coefficient Schulz-Flory,
- ✓ qu'un substituant électro-donneur encombrant présent sur les imino-carbones peut induire un coefficient Schulz-Flory élevé (cas du substituant  $\text{NMe}_2$ ).



**Figure 23 :** Évolution du coefficient  $\alpha$ , extrait de la relation (6.7), en fonction des substituants X classés selon leur valeur  $\Delta E$  relative issue de la méthode de calculs de Hammett (Tableau 6) ; un groupement Me (en rouge) ou  $\text{CF}_3$  (en bleu clair) est constant sur les iminocarbones et X varie en position *para* des cycles aryles ; un groupement Me (en vert) ou  $\text{CF}_3$  (en bleu foncé) est constant en position *para* des cycles aryles et X varie sur les iminocarbones ; noter que les connections entre les différents points n'ont pas de sens physique mais servent à montrer une éventuelle tendance.

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



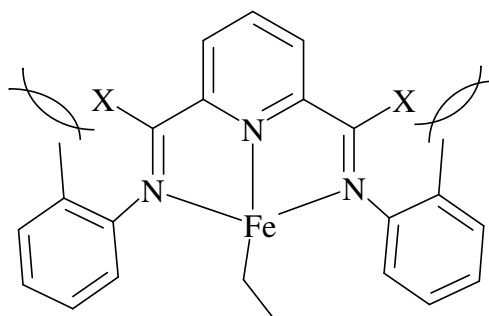
générer d'importants effets stériques, reste limitée aux cas de substituants peu encombrants ou variant sur des positions bien isolées du ligand (par exemple en position *para* des cycles aryles).

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

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

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

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



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

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

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

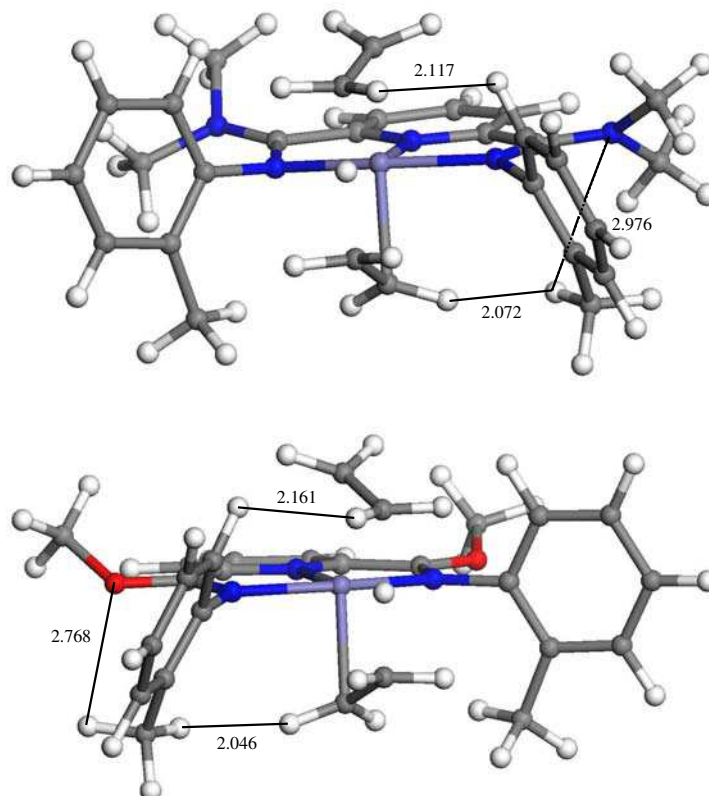
**Tableau 11** : Enthalpies libres d'activation en kcal/mol pour les réactions d'insertion ( $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$ ) et de BHT ( $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger}$ ), et valeur du coefficient Schulz-Flory théorique ( $\alpha$ ), extraite de la relation (6.7), pour différents substituants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

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

Néanmoins, il est possible de relever trois cas particuliers pour lesquels le coefficient Schulz-Flory sort de cette tendance et présente notamment une valeur particulièrement élevée : pour X = NMe<sub>2</sub> ( $\alpha = 0,90$ ), OMe ( $\alpha = 0,93$ ) ou Me ( $\alpha = 0,82$ ). On note que ce dernier cas (X = Me) correspond au catalyseur que nous avons étudié dans les chapitres précédents. Pour les deux premiers cas, l'état de transition pour le BHT correspondant est particulièrement déstabilisé dans la série (respectivement  $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 29,83$  et  $30,26$  kcal/mol). Les structures optimisées respectives (Figure 25) montrent que les hétéro-atomes N ou O attirent les atomes d'hydrogène des groupements Me des cycles aryles (les doubles électroniques  $n$  des atomes N ou O sont dirigés vers les atomes d'hydrogène) conduisant à de fortes interactions répulsives entre les cycles aryles, qui ont tourné, et les molécules d'éthylène, l'une partante, l'autre approchante.

Une analyse identique peut être faite à partir des structures BHT portant des substituants SMe ( $\alpha = 0,63$ ) ou NH<sub>2</sub> ( $\alpha = 0,67$ ) pour lesquelles les barrières d'activation BHT sont élevées par rapport à la tendance de la série (respectivement  $\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} = 27,62$  et  $27,31$  kcal/mol). Mais

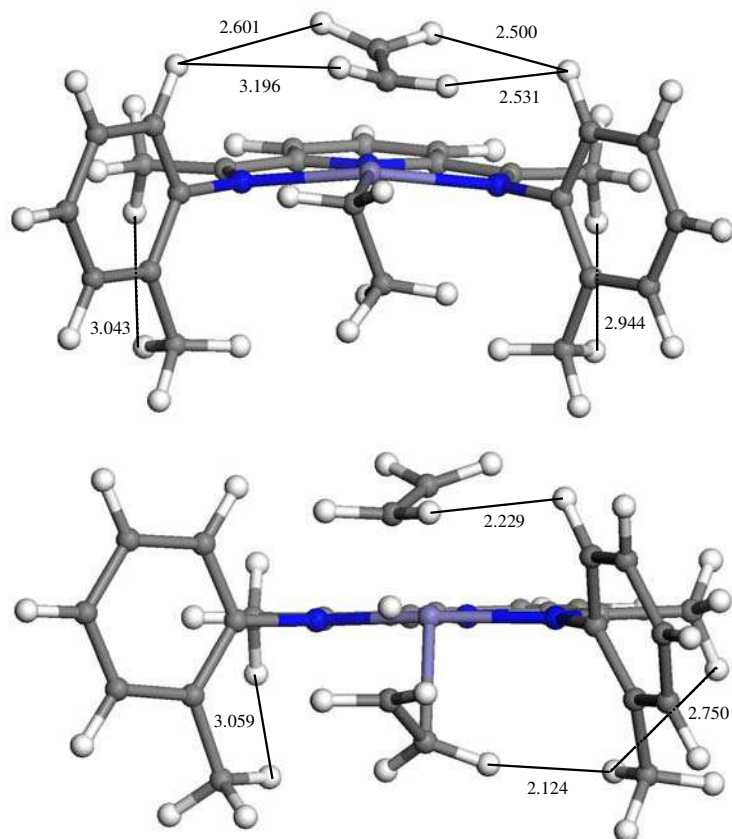
l'impact sur le coefficient  $\alpha$  semble alors atténué par des barrières d'activation pour les réactions d'insertion qui sont également relativement hautes (respectivement  $\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger} = 19,56$  et  $18,68$  kcal/mol). Cela pourrait indiquer que ces deux catalyseurs ont des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



**Figure 25** : Structures optimisées des états de transition de BHT pour les catalyseurs avec un substituant NMe<sub>2</sub> (en haut) ou OMe (en bas) sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

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

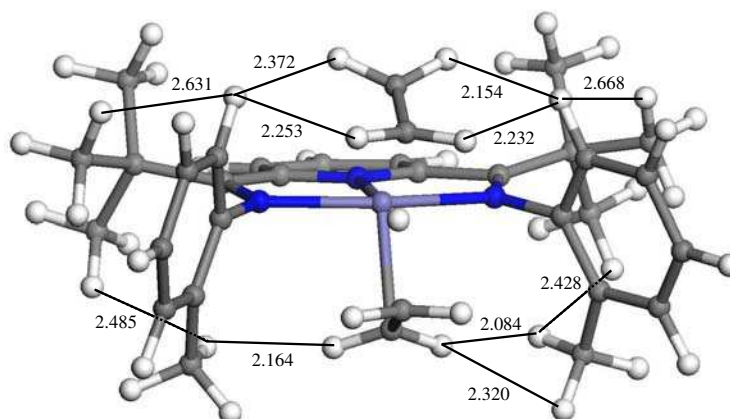
de BHT apparaît quant à elle ni particulièrement répulsive (par exemple aucune distance H-H n'est inférieure à 2,1 Å), ni particulièrement stable.



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

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

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



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

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

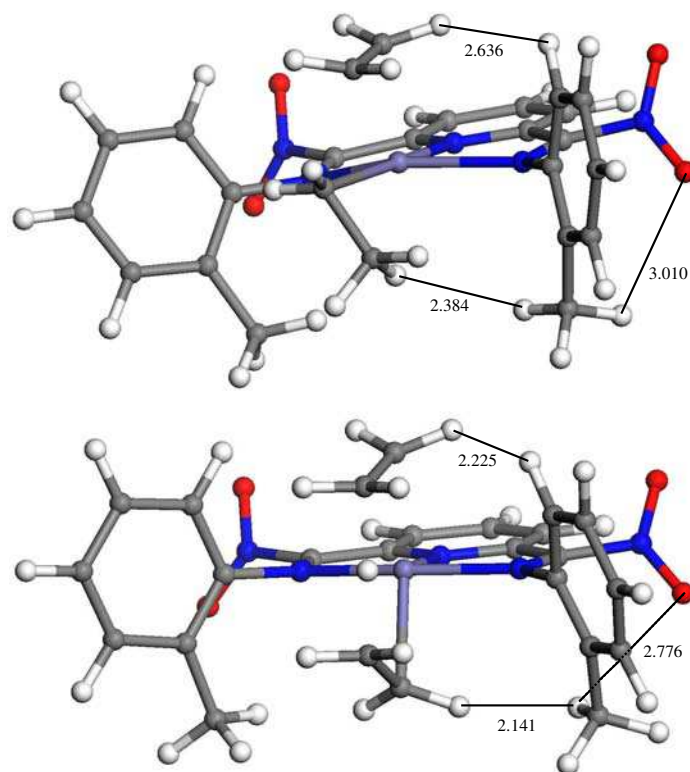
Substituants électro-attracteurs				
X	$\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger$	$\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$	$\alpha$
CN	13,20	23,15	9,95	<b>0,76</b>
NO <sub>2</sub>	12,11	25,86	13,75	<b>0,93</b>
COOH	14,40	22,29	7,89	<b>0,61</b>
CHO	15,63	23,32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

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

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

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

Par exemple, le substituant NO<sub>2</sub> génère un haut coefficient  $\alpha$  (0,93) qui sort de la tendance générale de la série. Dans le cas de ce substituant, on relève une barrière d'activation pour la réaction d'insertion particulièrement basse ( $\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 12,11$  kcal/mol) -la plus basse de la série- et une barrière d'activation pour la réaction de BHT particulièrement haute ( $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 25,86$  kcal/mol) -la plus haute de la série. En Figure 28 sont représentées les structures optimisées relatives à ces deux réactions (insertion et BHT).



**Figure 28 :** Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion (en haut) et de BHT (en bas) pour le catalyseur portant le substituant NO<sub>2</sub> sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

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

outre, les cycles aryles semblent avoir une importante liberté de rotation puisque la plus courte distance O-H entre NO<sub>2</sub> et le groupement Me reste importante (3,010 Å) et la plus courte distance entre la molécule d'éthylène et les cycles aryles est aussi relativement haute (2,636 Å). Le TS relatif au BHT possède quant à lui des interactions davantage répulsives puisqu'on relève notamment une distance H-H inférieure à 2,2 Å (2,141 Å). La forte occupation de l'axe z, dans la sphère de coordination de l'atome de fer, par les molécules d'éthylène approchante et partante semble gêner la rotation des cycles aryles. Pourtant, cette rotation est incitée par l'interaction attractive entre les atomes d'oxygène des groupements NO<sub>2</sub> et les atomes d'hydrogène des groupements Me (2,776 Å). Ce conflit entre interactions attractives et répulsives peut expliquer en partie la déstabilisation particulière de l'état de transition relatif au BHT.

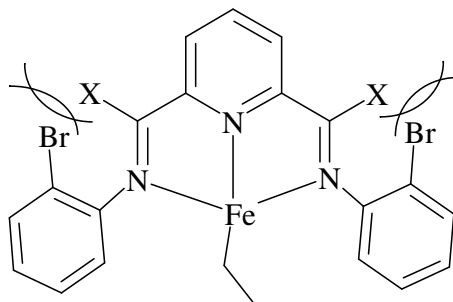
Le même type d'analyse structurale peut être faite sur d'autres molécules optimisées qui ne conduisent pas à des valeurs du coefficient Schulz-Flory s'inscrivant dans la tendance de la série.

En définitive, les effets stériques apparaissent jouer un rôle primordial dans les catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer puisqu'ils peuvent, dans la mesure où ils sont importants (substituants volumineux, position substituée peu isolée), déplacer la sélectivité de la réaction et orienter la nature des produits. Cela est bien illustré si l'on considère le substituant NMe<sub>2</sub> (fortement donneur d'électrons) placé sur les imino-carbones avec, tout d'abord, un groupement Me en *para* des cycles aryles (effets stériques minimisés,  $\alpha = 0,65$  en Tableau 9) puis un groupement Me en *ortho* des cycles aryles (effets stériques accentués,  $\alpha = 0,90$  en Tableau 11).

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

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

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



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

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

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

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

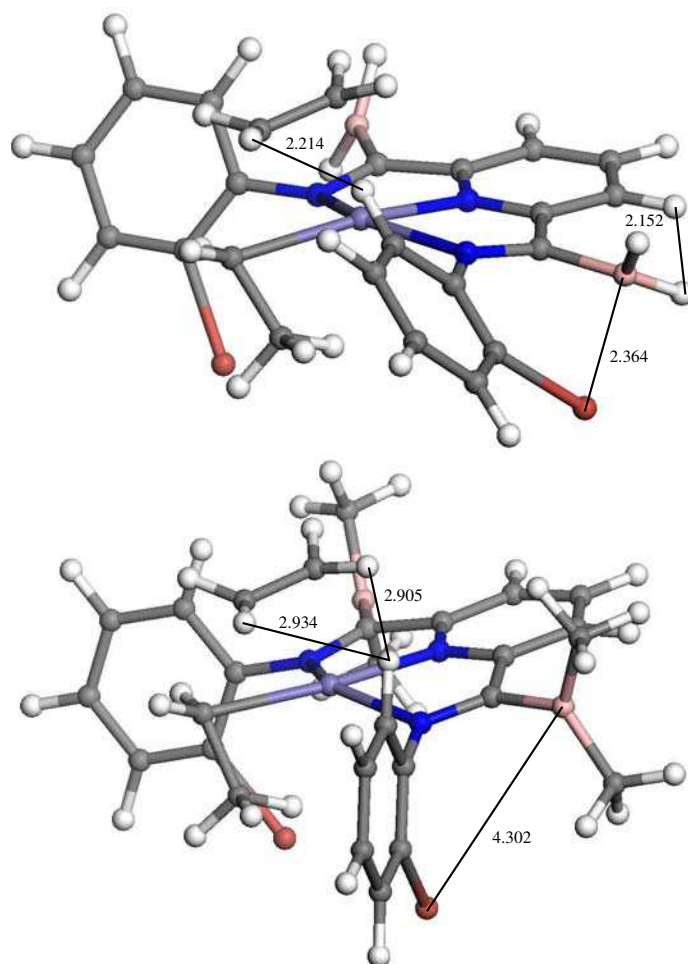


Les résultats, en particulier l'évolution des valeurs du coefficient Schulz-Flory, montrent que l'introduction d'un atome de brome sur une position *ortho* des cycles aryles rompt toute tendance encore observée sur la variation du coefficient  $\alpha$  avec celle des effets électroniques. En effet, la disparité des valeurs  $\alpha$  de Ph ( $\alpha = 0,91$ ) à SMe ( $\alpha = 0,61$ ) atteste clairement que les effets stériques dominent ici les effets électroniques. Comme nous avons pu le vérifier jusqu'à présent, un substituant très électro-attracteur favorise d'autant des valeurs élevées du coefficient Schulz-Flory. Ceci n'est maintenant plus observé puisque le substituant le plus électro-donneur (NMe<sub>2</sub>) induit un coefficient  $\alpha$  (0,90) bien supérieur à celui calculé avec le substituant CN qui est le substituant le plus électro-attracteur ( $\alpha = 0,65$ ).

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

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

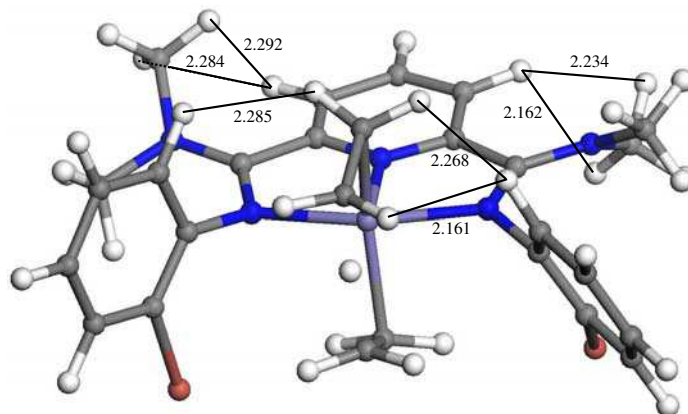
Cette interaction B-Br ne s'observe pas dans le cas du substituant  $\text{BMe}_2$  pour lequel les deux groupements Me semblent gêner l'approche de l'atome de brome en bloquant la rotation des cycles aryles. L'axe z de l'atome de fer est alors peu encombré et la molécule d'éthylène peut s'approcher relativement aisément du centre actif ( $\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 13,22$  kcal/mol). On remarque aussi que la barrière d'activation pour la réaction de BHT est plus haute dans le cas du substituant  $\text{BH}_2$  que  $\text{BMe}_2$ .



**Figure 30 :** Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion pour les catalyseurs avec un substituant  $\text{BH}_2$  (en haut) ou  $\text{BMe}_2$  (en bas) sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

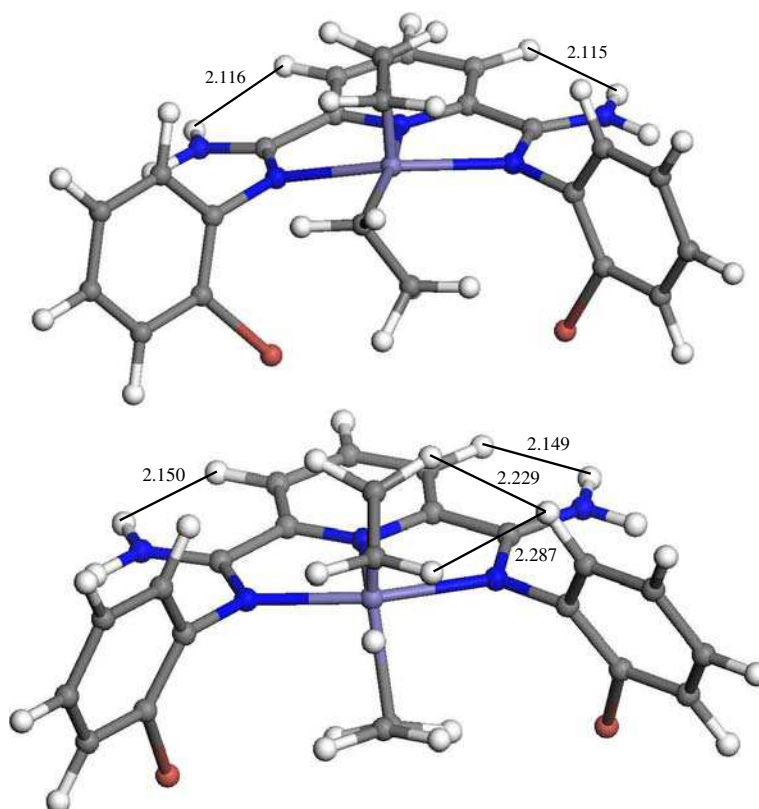
D'une manière générale, pour les réactions de BHT (qui impliquent un encombrement particulièrement important suivant l'axe z de l'atome de fer), les effets stériques interviennent davantage et semblent orienter la stabilité des états de transition. Par exemple, en Tableau 13, le substituant le plus électro-donneur ( $\text{NMe}_2$ ) conduit à une structure d'état de transition du BHT fortement déstabilisée ( $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 30,18$  kcal/mol). Cette structure est présentée en Figure

31. Les substituants encombrants  $\text{NMe}_2$  génèrent des interactions H-H répulsives, notamment avec certains atomes d'hydrogène de la pyridine (2,162 Å) et perturbent la rotation des cycles aryles (2,161 Å). Par ailleurs, la répulsion entre les électrons  $n$  des atomes d'azote et de brome doit accentuer l'instabilité de cette structure. Il est intéressant de remarquer qu'en Figure 30 les deux groupements Me sur chaque atome de bore sont positionnés perpendiculairement par rapport au plan N-N-N (N imines et N pyridine), tandis qu'en Figure 31 le doublet d'électrons  $n$  de chaque atome d'azote  $\text{NMe}_2$  empêche maintenant les deux groupements Me à adopter une telle configuration. En effet, la délocalisation du système  $\pi$  du ligand bis(arylimino)pyridine incite ces doublets d'électrons  $n$  de  $\text{NMe}_2$  à y participer : ceux-ci ont alors tendance à s'orienter perpendiculairement par rapport au plan N-N-N. Ce conflit entre participation électronique et minimisation de la gêne stérique déstabilise visiblement la structure.



**Figure 31 :** Structure optimisée de l'état de transition du BHT pour le catalyseur avec un substituant  $\text{NMe}_2$  sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

En outre, cette participation des doublets d'électrons  $n$  au système- $\pi$  du ligand est encore bien illustrée en Figure 32 pour une structure dans laquelle les substituants  $\text{NH}_2$  adoptent une configuration totalement plane, c'est-à-dire parallèle au plan N-N-N. On relève par ailleurs qu'une telle configuration génère des répulsions H-H relativement intenses entre  $\text{NH}_2$  et la pyridine (TS insertion : 2,116 et 2,115 Å ; TS BHT : 2,150 et 2,149 Å) qui déstabilisent ces deux structures ( $\Delta G_{\text{ins}}^\ddagger = 18,45$  kcal/mol et  $\Delta G_{\text{BHT}}^\ddagger = 28,30$  kcal/mol).



**Figure 32 :** Structures optimisées des états de transition des réactions d'insertion (en haut) et de BHT (en bas) pour le catalyseur avec un substituant  $\text{NH}_2$  sur les imino-carbones (les distances interatomiques sont notées en Å).

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

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

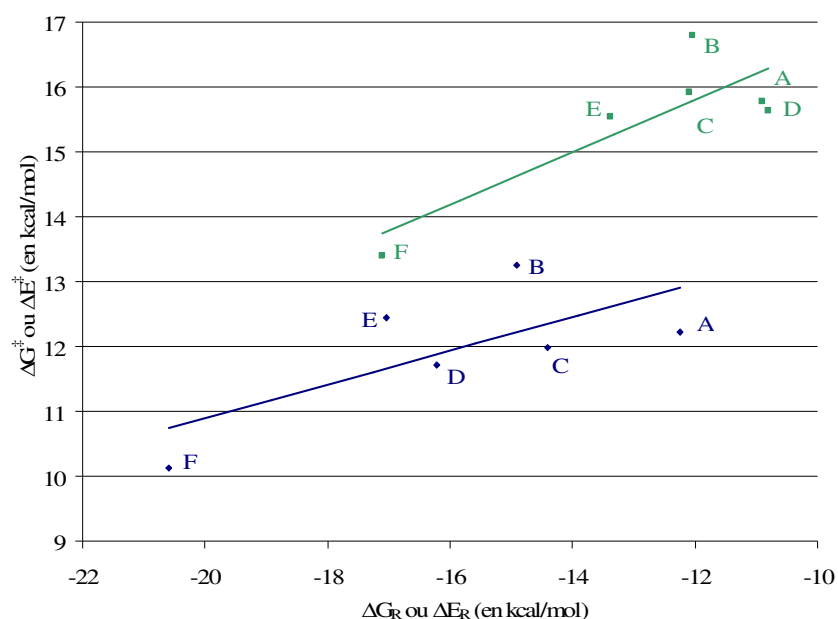
En nous appuyant sur les six catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer qui nous ont permis d'établir la corrélation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$  (VI.4.1), nous avons calculé les énergies électroniques de réaction ( $\Delta E_R$ ) et les enthalpies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

catalyseurs étudiés, ainsi que les valeurs des barrières d'activation  $\Delta E^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  extraites du Tableau 1.

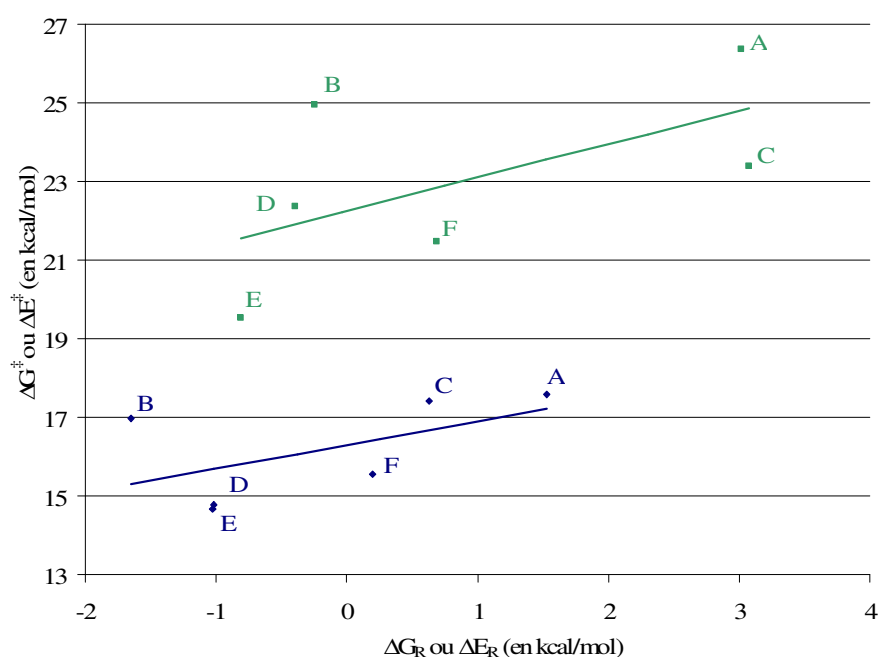
Insertion C2 à C4						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F
$\Delta G^\ddagger$	15,77	16,79	15,92	15,64	15,54	13,40
$\Delta G_R$	-10,91	-12,04	-12,10	-10,80	-13,38	-17,10
$\Delta E^\ddagger$	12,22	13,26	11,98	11,72	12,44	10,13
$\Delta E_R$	-12,24	-14,91	-14,40	-16,22	-17,04	-20,59
BHT						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F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

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

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



**Figure 33** : Tracé de  $\Delta E^\ddagger$  en fonction de  $\Delta E_R$  (en bleu) et de  $\Delta G^\ddagger$  en fonction de  $\Delta G_R$  (en vert) pour la réaction d'insertion d'une molécule d'éthylène (C2 à C4) calculée pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F.



**Figure 34** : Tracé de  $\Delta E^\ddagger$  en fonction de  $\Delta E_R$  (en bleu) et de  $\Delta G^\ddagger$  en fonction de  $\Delta G_R$  (en vert) pour la réaction de BHT calculée pour les six catalyseurs A, B, C, D, E et F.

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

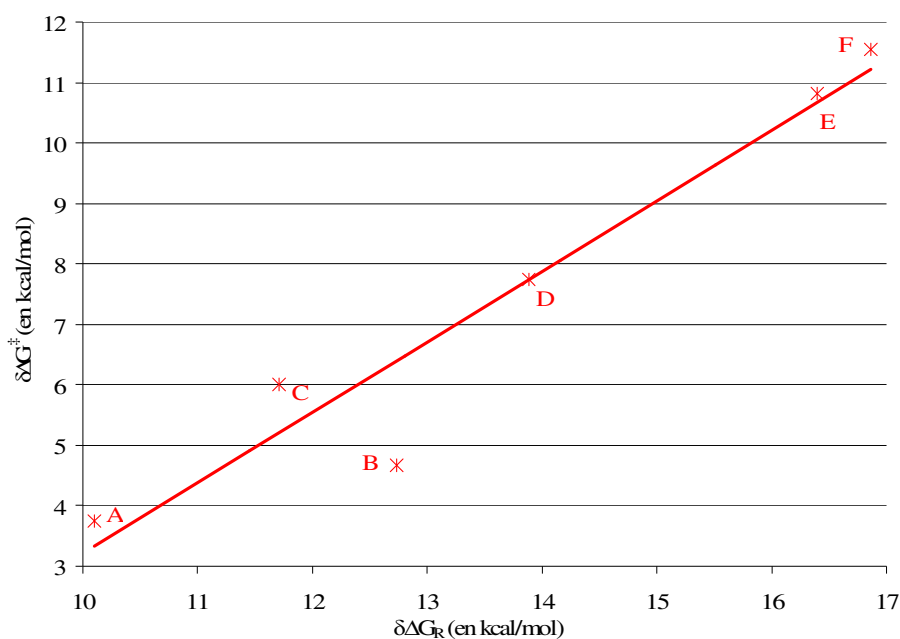
Insertion - BHT						
Catalyseur	A	B	C	D	E	F
$\delta\Delta G_R$	-10,10	-12,73	-11,71	-13,88	-16,4	-16,86
$\delta\Delta E_R$	-11,21	-15,11	-13,38	-16,85	-18,57	-18,94
$\delta\Delta G_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	3,75	4,67	6,01	7,75	10,83	11,55
$\delta\Delta E_{C_2 \rightarrow C_4}^\ddagger$	2,44	2,30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

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

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

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

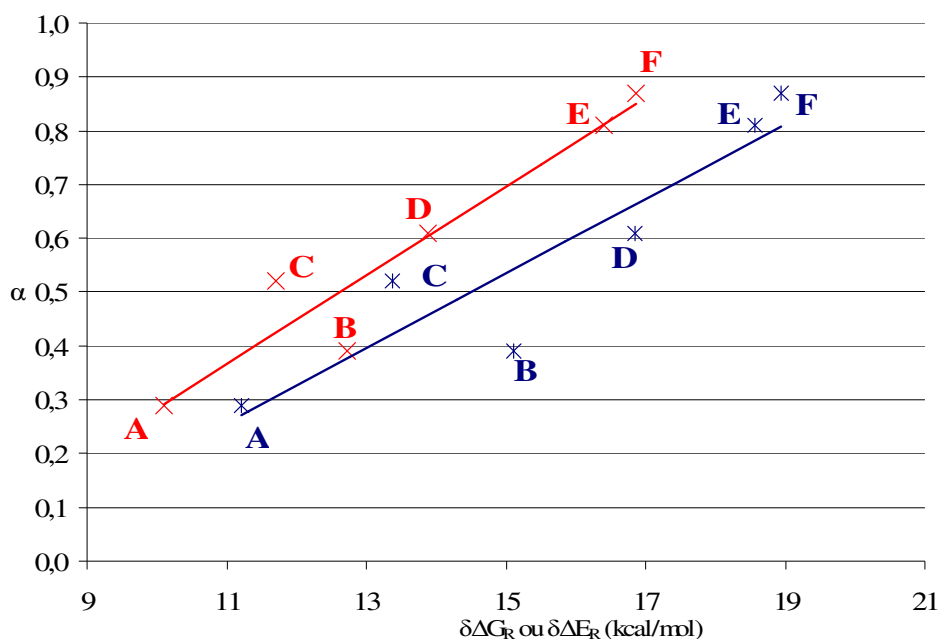
avec un coefficient de régression linéaire égale à 0,91.



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

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

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



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



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

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

### VI.4.5. Étude des charges NBO

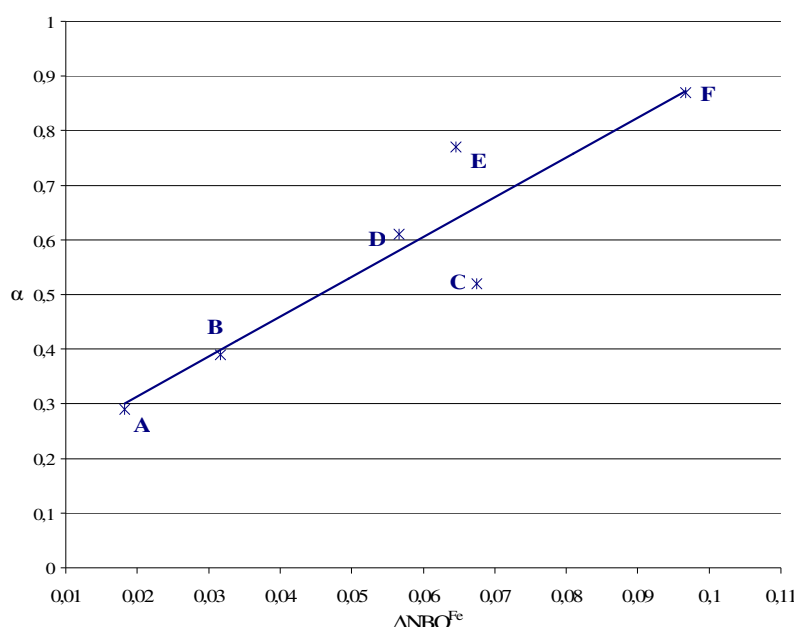
Dans cette section, nous rapportons l'étude des charges NBO (Natural Bond Orbital) qui a été réalisée sur tous les atomes des six catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer qui ont permis l'établissement de la relation (6.7). Elle vise à évaluer la possibilité d'une corrélation entre la valeur d'une charge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

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

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

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

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

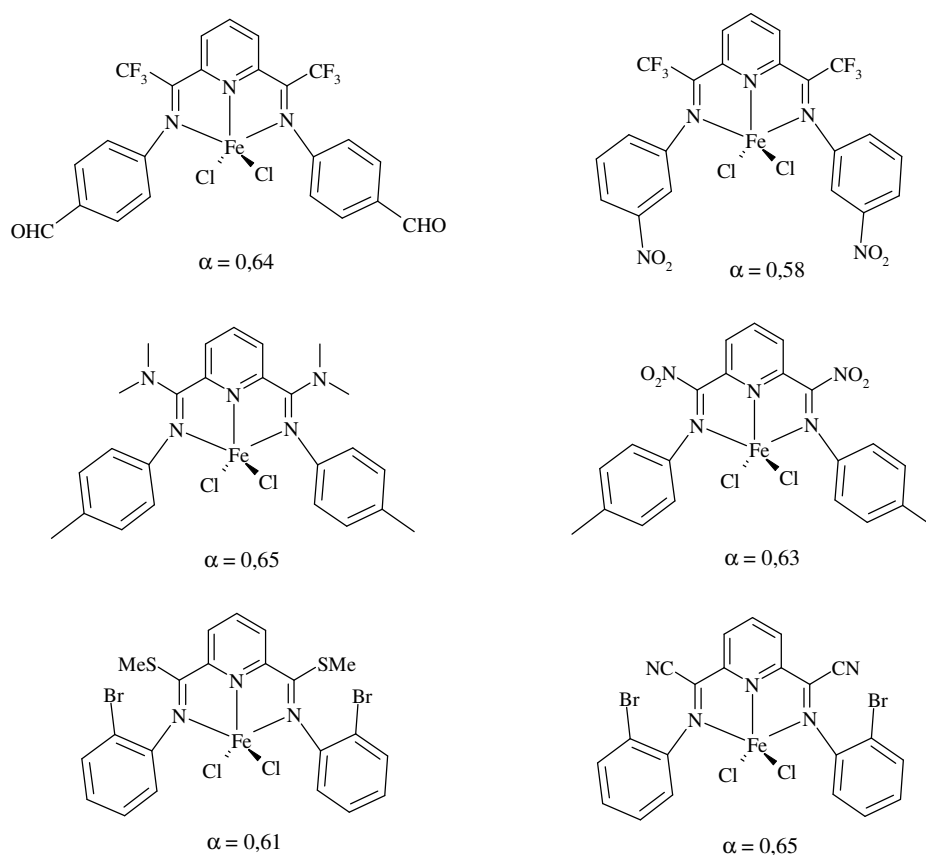


**Figure 37** : Tracé du coefficient  $\alpha$  fonction de la différence des charges NBO sur l'atome de fer pour les produits d'insertion (C2 à C4) et de BHT des six catalyseurs A, B, C, D, E et F.

## VI.4.6. Sélection de catalyseurs

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

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



**Figure 38 :** Structures catalytiques proposées ; valeurs  $\alpha$  théoriques calculées à 298,15 K et 1 atm.

## VI.5. Conclusions et perspectives

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

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = A * \delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger + B, \text{ avec } A \text{ et } B \text{ des nombres réels. Elle a été établie à partir de}$$

catalyseurs de type bis(arylimino)pyridine au fer, actifs en oligomérisation. Pour ces catalyseurs, les contributions ZPE ( $\delta\Delta(E + ZPE)_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ ) s'avèrent décisives dans le calcul du descripteur  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ . En effet, le coefficient de régression linéaire chute de 0,96 ( $\delta\Delta(E + ZPE)_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ ) à 0,78 ( $\delta\Delta E_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ ) si ces contributions ne sont plus considérées, la corrélation optimale ( $R^2 = 0,99$ ) étant obtenue quand toutes les contributions sont prises en compte ( $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ ). Par la suite, l'efficacité prédictive de la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  a pu être établie pour des catalyseurs actifs en polymérisation ( $\alpha$  proches de 1). Nous avons aussi montré que cette relation peut être appliquée à des catalyseurs au fer possédant un ligand différent du ligand bis(arylimino)pyridine, et qu'elle permet de rendre compte des variations de température et de pression expérimentales. De même, il a été constaté que les contributions entropiques, thermiques ou ZPE interviennent de manière inégale selon le type de catalyseurs considéré, suggérant qu'un calcul de  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ , qui prend en compte chacune de ces contributions, est donc gage d'une prédiction optimisée du coefficient Schulz-Flory dans la mesure où la magnitude des différents effets n'est pas connue au préalable.

Poursuivant l'objectif de connaître l'étendue du domaine d'application de la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ , et de tester son potentiel universel, la même méthode de calcul prédictif du coefficient Schulz-Flory a été appliquée à des catalyseurs au nickel actifs en oligo- ou en polymérisation de l'éthylène. Si les températures et les pressions expérimentales sont prises en compte dans le calcul de  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$ , nous montrons alors que cette méthode théorique permet à nouveau de reproduire les coefficients Schulz-Flory expérimentaux avec une bonne cohérence. Ce résultat suggère donc que la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2 \rightarrow C4}^\ddagger$  possède un domaine d'application large qui pourrait s'étendre à de nombreux catalyseurs homogènes, incorporant

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

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

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

Une partie de ce chapitre a aussi pu être consacrée à la recherche d'une éventuelle relation de type Brönsted-Evans-Polanyi qui permette d'éviter le calcul des états de transition nécessaires à l'application de la corrélation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ . On montre alors que le coefficient Schulz-Flory est linéairement corrélé ( $R^2 = 0,91$ ) à la différence d'enthalpie libre ( $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ ) entre le niveau du produit d'insertion (C2 à C4) et celui du produit de BHT.

Comme précédemment dans la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ , on trouve que l'absence de prise en compte des contributions ZPE, thermiques et entropiques dans les calculs ( $\alpha$  fonction de  $\delta\Delta E_R$ ) entraîne une perte de la corrélation ( $R^2 = 0,85$ ). Cette étape C2 à C4 du cycle catalytique est donc véritablement particulière puisqu'elle offre une empreinte à la fois cinétique ( $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ ) et thermodynamique ( $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ ) de la nature des produits qui seront générés. En outre, nous avons montré que la différence entre la charge nette NBO sur l'atome de fer du produit d'insertion et celle sur l'atome de fer du produit de BHT est corrélée au

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

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

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

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

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

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

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

## Références bibliographiques

---

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

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

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

<sup>2</sup> Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1934**, 3, 107.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



- 
- <sup>11</sup> (a) Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A.; François, P.; Momtaz, A. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 251.  
 (b) Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P.; Babushkin, D. E.; Sobolev, A. P.; Echevskaya, L. G.; Khysniyarov, M. M. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *182-183*, 283-294.  
 (c) Babik, S. T.; Fink, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 245.
- <sup>12</sup> Keim, W.; Killat, S.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P.; Englert, Ulli; Wang, R.; Mecking, S.; Schröder, D. L. *J. Organomet. Chem* **2002**, *662*, 150.
- <sup>13</sup> Bluhm, M. E.; Folli, C.; Olaf, W.; Döring, M. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *229*, 177.
- <sup>14</sup> Keim, W.; Schulz, R. P. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21.
- <sup>15</sup> a) Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.  
 (b) Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Svensson, M.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367.  
 (c) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094.
- <sup>16</sup> (a) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.  
 (b) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.  
 (c) Bennett, A. M. A. (Dupont) WO 98/27124, 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 122973x.  
 (d) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.  
 (e) Britovsek, G. J. P.; Dorer, B. A.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Solan, G. A. WO patent 99/12981 (BP Chemicals Ltd); *Chem. Abstr.* **1999**, *130*, 252793.
- <sup>17</sup> Hammet, L. P., *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New-York **1940**.
- <sup>18</sup> (a) Logadottir, A.; Rod, T. H.; Nørskov, J. K.; Hammer, B.; Dahl, S.; Jacobsen, C. J. H. *J. Catal.* **2001**, *197*, 229.  
 (b) Brønsted, N. *Chem. Rev.* **1928**, *5*, 231.  
 (c) Evans, M. G., Polanyi, M. *Trans Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11.



## **Chapitre VII : CARACTÉRISATION DE L'AGOSTICITÉ PAR DES CALCULS AIM**



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

## VII.1.Introduction

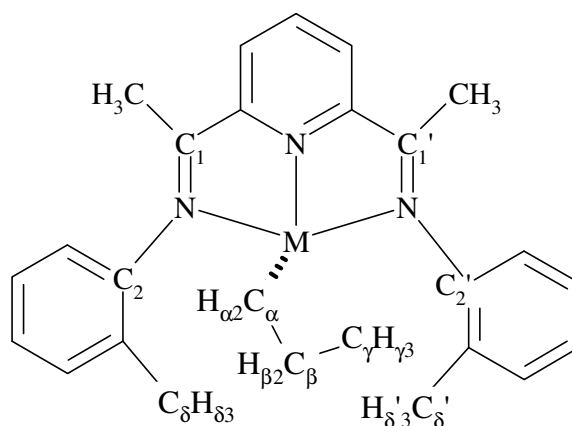
Ce chapitre présente les résultats d'une étude qui a été réalisée en collaboration avec l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris\* et qui traite de l'agosticité.

La notion de liaison dite "agostique" a été introduite en 1983 par Brookhart et Green.<sup>1</sup> Depuis, ces liaisons ont reçu une attention particulière due à leur importance en chimie organométallique et en catalyse, notamment parce qu'elles sont souvent un prélude à l'élimination de produits cibles dans de nombreux procédés de polymérisation.<sup>2</sup> Elles ont aussi stimulé de nombreux débats au sujet de leur nature et de leur importance. Sur un plan théorique, plusieurs interprétations ont été données à partir de l'analyse des orbitales moléculaires, en insistant notamment sur le rôle des orbitales liantes métal-carbone<sup>3</sup> et leur stabilisation soit par hyperconjugaison négative<sup>4</sup>, via le squelette du ligand, soit par délocalisation électronique, via les orbitales du métal.<sup>5</sup> Cependant, et en dépit de ces travaux précurseurs, ces liaisons restent encore controversées d'un point de vue théorique autant qu'expérimental, comme l'attestent certains articles récents.<sup>6</sup> Notamment, doit-on parler de "liaison" ou "d'interaction" agostique ? Le concept de liaison en chimie est fondamental et encore aujourd'hui de nombreux débats animent les efforts qui sont faits pour tenter de comprendre, de rationaliser et de mieux définir ce qu'est une "liaison chimique". Une étape importante a pu être franchie avec l'émergence et le développement des modèles issus de la théorie quantique qui ont permis la rationalisation de nombreux résultats. La méthode "quantum theory of atoms-in-molecules" (QTAIM) de Bader représente l'une d'entre-elles.<sup>7</sup> Ainsi, des travaux de Popelier et Logothetis, fondés sur l'emploi de la méthode QTAIM, ont commencé la description et la rationalisation de cette étonnante "liaison" agostique.<sup>8</sup> L'objet de notre étude est alors de continuer et d'étendre ces travaux. Pour mener à bien cette tâche, une large variété de métaux et de types de "liaisons" agostiques a été considérée. Il doit être précisé que plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle dans la formation d'une "liaison" de type agostique : le ligand, l'atome métallique, l'état d'oxydation du métal, l'état de spin du complexe, etc. Dans le but de simplifier les comparaisons entre différentes "liaisons" agostiques, nous avons décidé d'étudier un seul ligand et de faire varier la nature de l'atome

---

\* Vincent Tognetti et Laurent Joubert.

métallique. Ce ligand tridentate appartient à la famille des bis(arylimino)pyridine Figure 1). Nous l'avons déjà rencontré dans les précédents chapitres de cette thèse.



**Figure 1** : Vue schématique générale du type de complexes étudiés (M = atome métallique).

En effet, il a été montré qu'un tel ligand est capable de stabiliser une large variété de métaux et peut être impliqué dans des procédés catalytiques puissants. Dans cette famille, les plus connus sont sans aucun doute les catalyseurs dits de "Brookhart-Gibson"<sup>9</sup>, qui présentent de hautes activités en oligo- ou polymérisation des oléfines, notamment pour ceux possédant un atome de fer ou de cobalt comme centre actif.<sup>10</sup> D'autres ont été rapportés qui incorporent du vanadium<sup>11</sup>, du chrome<sup>12</sup>, du manganèse<sup>13</sup>, du nickel<sup>14</sup> mais aussi des métaux qui ne sont pas de transition tels que du lithium ou du magnésium.<sup>15</sup>

Pour générer plusieurs types de "liaisons" agostiques, une chaîne propyle liée à l'atome métallique a été considérée : elle permet d'obtenir des "liaisons" agostiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (Figure 1). Il est important de rappeler que les performances en catalyse de telles espèces dépendent fortement des substituants présents sur les groupes aryles (comme nous avons pu le vérifier pour le cas du fer dans les chapitres précédents) et que, par l'ajustement, de leur nature il est possible de contrôler la distribution polymérique.<sup>16</sup> Ici, seul un groupement Me sur une position *ortho* de chaque cycle aryle a été considéré (Figure 1). Ces groupements Me peuvent alors induire un quatrième type de "liaison" qualifiée de  $\delta$  agostique (ou  $\delta'$  selon le cycle considéré – les deux cycles ne sont pas équivalents à cause de la chaîne propyle qui est, par convention, orientée sous le plan N-N-N).<sup>17</sup> Il peut être remarqué que les auteurs en référence 8 ont uniquement considéré les cas  $\alpha$  et  $\beta$ .

En résumé, le label adopté est décrit par la Figure 1, où M est un métal de transition de la première période : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni.

## VII.2.Méthode théorique

La théorie fonctionnelle de la densité<sup>18</sup> a été utilisée pour optimiser 23 complexes avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE0.<sup>19</sup> Comme il a été suggéré par Bühl et Kabrede,<sup>20</sup> la base Wachters+f<sup>21</sup> a été utilisée pour décrire l'atome de métal, tandis que la base 6-31++G(d,p) a été choisie pour décrire tous les autres atomes. Ce niveau de théorie a révélé suffisamment d'efficacité pour nous fournir des fonctions d'onde de haute qualité. Pour chaque complexe, le plus bas état de spin a été retenu. Il doit être précisé que les molécules générées par cette méthode ne sont pas nécessairement représentatives des espèces actives impliquées dans le cycle catalytique de polymérisation. En effet, bien que le précurseur puisse être généralement parfaitement identifié, l'identité de l'espèce active qui est créée par le cocatalyseur<sup>22</sup> reste souvent inconnue ou controversée.<sup>23</sup> Cependant, ce n'est pas l'objet de cette étude de déterminer si les complexes investigués sont des intermédiaires catalytiques réalistes ou non.

La nature des points stationnaires (minima) a été vérifiée en calculant de manière analytique la matrice Hessienne. L'ensemble des calculs a été réalisé en utilisant le logiciel Gaussian 03.<sup>24</sup> Les analyses topologiques ont été faites avec le programme Morphy98.<sup>25</sup>

Nous présentons maintenant quelques descripteurs QTAIM qui sont utilisés dans cette étude. Ils sont tous liés aux points critiques de liaison (BCPs<sup>†</sup>). Un BCP a les caractéristiques suivantes (voir référence 26) : le gradient de la densité électronique est nul en ce point et il existe deux chemins de gradient particuliers (GP) (en n'importe quel point d'un GP, le vecteur du gradient de la densité électronique est tangent au GP considéré) l'un commençant et l'autre finissant aux deux noyaux voisins : ces deux chemins définissent alors une ligne d'interaction atomique (AIL). À l'équilibre géométrique d'une molécule, toutes les forces agissant sur les noyaux s'annulent et une AIL devient un chemin de liaison (BP<sup>‡</sup>). QTAIM détermine alors l'existence d'une liaison en suivant le critère simple suivant : 2 atomes sont liés si et seulement si il existe un BP entre eux.

Quelques propriétés caractéristiques d'un BCP sont particulièrement intéressantes : la densité électronique en un tel point ( $\rho(\vec{r}_c)$ ), la valeur de son Laplacien (qui est égale à la trace de la matrice Hessienne de la densité de charge) ( $\nabla^2 \rho(\vec{r}_c)$ ) (ou de manière équivalente, son opposé (en unités atomiques) labellisé  $L(\vec{r}_c)$ ) et la densité de l'énergie cinétique

---

<sup>†</sup> Bond Critical Point

<sup>‡</sup> Bond Path

$(K(\vec{r}_C) = -\frac{1}{2} \sum \theta_i(\vec{r}_C) \nabla^2 \theta_i(\vec{r}_C))$ , où  $\theta_i$  sont les orbitales Kohn-Sham<sup>27</sup>). Une autre quantité importante, appelée l'ellipticité ( $\varepsilon(\vec{r}_C)$ ), impliquant les trois valeurs propres ( $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ ) de la matrice Hessienne de la densité de charge, peut être calculée :  $\varepsilon(\vec{r}_C) = (\lambda_1 / \lambda_2) - 1$ . Elle évalue l'anisotropie de l'accumulation de la densité (par exemple, elle augmente de l'éthane à l'éthylène).

Toutes les quantités introduites jusqu'ici sont purement locales. D'autres, qui caractérisent la position d'un BCP donné, peuvent être encore définies. Ainsi, quand un BCP existe entre un atome de métal (M) et un hydrogène agostique ( $H_{ago}$ ),  $d_1$  désignera le ratio des distances entre M et le BCP et entre M et  $H_{ago}$ . Par ailleurs,  $d_2$  désignera quant à lui le ratio des distances entre  $H_{ago}$  et le BCP et entre M et  $H_{ago}$ .

À partir de ces définitions, deux nouveaux descripteurs sont introduits :  $\% (MH_{ago}) = 100d_1$  et  $\Delta \%_{MH_{ago}} = 100(d_1 + d_2 - 1)$ . Ce dernier permet de mesurer l'éloignement du BCP par rapport à la ligne  $MH_{ago}$  : en effet,  $\Delta \%_{MH_{ago}} = 0$  revient à affirmer que M,  $H_{ago}$  et le BCP sont alignés, tandis que de hautes valeurs  $\Delta \%_{MH_{ago}}$  impliquent que le BCP est loin de la ligne  $MH_{ago}$ .

Finalement, un paramètre géométrique clé est utilisé, lequel mesure les distances relatives des liaisons C-H, avec C un atome de carbone donné :

$$\Delta_{C-H} = \underset{H_i \text{ lié à } C}{\text{Max}} d(C-H_i) - \underset{H_i \text{ lié à } C}{\text{Min}} d(C-H_i).$$

Les unités atomiques sont utilisées dans ce chapitre et seules les distances sont reportées en angströms.

## VII.3. Résultats et discussion

### VII.3.1. Définitions possibles de l'agosticité

23 complexes ont été optimisés. Les structures optimisées sont reportées en annexe C (p 247). Dans le but de les identifier, la nomenclature suivante est utilisée : ils sont tous labellisés par  $M_i^{xyz}$  où  $M$  désigne le métal,  $i$  son degré formel d'oxydation (par convention écrit en nombre romain) et  $x, y, z$  prennent les indices  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  ou  $\delta'$  et indiquent quel type



d'hydrogène agostique a été trouvé dans le complexe. Enfin le symbole  $\wedge$  informe que deux atomes  $H_{ago}$  ont été observés sur le même atome de carbone (celui qui est impliqué dans la plus courte distance de liaison C-H est alors qualifié de "secondaire"). Par exemple, le label  $Ti_{II}^{\alpha\beta}$  fait référence à un complexe au titane où l'atome de métal a un degré d'oxydation égal à 2, supportant une "liaison"  $\delta$  agostique et deux liaisons  $\alpha$  agostiques. Cependant, une telle définition devient effective dans la mesure où l'on peut déterminer si un atome d'hydrogène est agostique ou non : une convention est donc requise. Le choix le plus intuitif revient à prendre un critère géométrique. Ainsi, *un atome d'hydrogène (sur un carbone) sera dit agostique si la distance de liaison C-H correspondante est supérieure à 1,100 Å.*

Un tel choix est bien sûr arbitraire, mais on montrera par la suite qu'il est cohérent, ou tout au moins non contradictoire. Il est fondamental d'observer qu'une telle convention fait intervenir uniquement des noyaux (via leurs positions) et n'a intrinsèquement aucune connection directe avec le concept de liaisons agostiques. On précise donc que l'objet de cette étude n'est pas d'investiguer les imbrications de tels concepts. Pour rendre les choses plus claires, et suivant le vocabulaire QTAIM, *une liaison agostique existera si et seulement s'il existe un BP entre le métal et un atome d'hydrogène donné.*

Il doit être précisé que dans cette définition, il n'est pas dit si l'atome H est agostique ou non (dans le sens de la définition géométrique précédente).

Ces définitions font naturellement émerger les problématiques suivantes :

- Est-ce que l'existence d'une *liaison* agostique implique l'existence d'un H agostique ?
- Est-ce que l'existence d'un H agostique induit l'existence d'une *liaison* agostique ?

Comme un corrolaire, la définition suivante est introduite : une *interaction* agostique est trouvée quand un atome H agostique existe sans *liaison* agostique. En utilisant cette terminologie, notre question peut être reformulée ainsi :

- Existe-t-il des *interactions* agostiques ?

### VII.3.2. Géométries et BCPs

40 types d'atomes H agostiques ont été obtenus, avec 7 atomes de métal différents (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni), obéissant à la distribution suivante : 8  $\alpha$ , 9  $\beta$ , 5  $\gamma$ , 9  $\delta$  et 9  $\delta'$ . Un atome H  $\alpha$  agostique a été trouvé pour tous les métaux excepté Ni, un  $\beta$  agostique a été

trouvé pour tous les métaux sans exception, un  $\delta$  et  $\delta'$  pour tous les métaux excepté Cr pour  $\delta'$  et Ni pour  $\delta$ .

Les configurations électroniques d pour le métal s'étendent sur un intervalle large, car  $d^0$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  et  $d^6$  sont présentes dans notre liste. Il peut être conclu que notre base de complexes inclut une variété importante de situations qui sont, de notre point de vue, suffisamment représentatives même si la base de complexes n'est pas exhaustive.

Par ailleurs, le cas de 2 atomes H agostiques sur un même atome de carbone a seulement été rencontré pour  $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\delta}$  et  $\hat{\delta}'$  et aucun pour  $\beta$  et  $\gamma$ . Le nombre maximal de types d'atomes H agostiques dans un complexe est 4 (pour  $Cr_{II}^{\alpha\beta\delta}$ ). Il n'a pas été possible de localiser un minimum avec des atomes H agostiques simultanément  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta^{(i)}$ . Enfin, aucun cas d'agosticité  $\delta$  et  $\delta'$  simultanés n'a été observé. Ce fait peut être expliqué par le raisonnement qualitatif suivant : si un atome H  $\delta$  (ou H  $\delta'$ ) est agostique, cela implique que le groupe aryle correspondant a nécessairement tourné pour approcher l'atome H en question vers le métal. La gêne stérique dans la sphère de coordination du métal générée par cette rotation d'un des cycles aryles empêche l'autre cycle de tourner et ainsi de créer l'autre H agostique de type  $\delta$ .

Concernant les relations entre les agosticités géométriques et QTAIM, le premier point de divergence est qu'aucun BCP n'a été identifié pour les atomes H  $\alpha$  agostiques. Une telle remarque a déjà été faite pour des complexes  $d^0$ .<sup>8,28</sup> Nous avons ici étendu son domaine d'application, en montrant qu'elle peut être généralisée à de nombreux complexes des métaux de transition.

Nous nous focalisons maintenant sur le type H  $\beta$  agostique : dans 67 % des cas, un BCP est obtenu. Dans le but d'acquérir davantage de précision descriptive sur les facteurs qui peuvent gouverner l'existence ou non d'un BCP, une fois qu'un H agostique a été identifié, nous introduisons les intervalles suivants :  $I_x^{noBCP}$ , où  $x \in \{\alpha, \beta, \gamma, \delta, \delta'\}$ , traduit l'ensemble des valeurs de longueurs de liaisons  $C_x-H_x$  pour les complexes où aucun BCP n'a été localisé pour l'atome  $H_x$  agostique. En revanche,  $I_x^{BCP}$  collecte les valeurs  $C_x-H_x$  pour les complexes possédant un BCP entre le métal et  $H_x$ . Deux autres intervalles, labellisés  $\tilde{I}_x^{noBCP}$  et  $\tilde{I}_x^{BCP}$ , dérivent de manière similaire des deux intervalles précédents en substituant la distance  $C_x-H_x$  par celle entre le métal et  $H_x$  agostique considéré. Pour H  $\beta$  agostique, on trouve (où l'unité Å est omise pour plus de lisibilité) :  $I_\beta^{noBCP} = [1,139 ; 1,147]$  et  $I_\beta^{BCP} = [1,147 ; 1,173]$ . Une caractéristique intéressante est que ces intervalles sont séparés. En d'autres termes, si la

longueur de liaison  $C_\beta-H_\beta$  est supérieure à 1,147 Å, un BCP existe, et la réciproque tient. On peut conclure que la longueur manifeste de la liaison  $C_\beta-H_\beta$  est due au métal qui interagit fortement avec l'atome H agostique, et ainsi qu'une liaison peut exister entre eux.

Cependant, un tel argument qualitatif ne tient plus si l'on observe maintenant les intervalles correspondants pour  $M-H_\beta$ . En effet,  $\tilde{I}_\beta^{noBCP} = [1,893 ; 2,036]$  et  $\tilde{I}_\beta^{BCP} = [1,828 ; 2,077]$ , l'intersection entre eux étant large. Notre précédent raisonnement impliquerait que, dans le cas des atomes H agostiques les plus éloignés du métal, un BCP n'existerait pas et qu'il y aurait alors une présence d'interactions agostiques. Mais, un BCP est trouvé pour  $Ti-H_\beta = 2,077$  Å dans  $Ti_{IV}^{\beta\delta'}$  tandis qu'aucun n'est localisé pour  $Mn_{II}^\beta$  où  $Mn-H_\beta = 1,893$  Å. Ainsi, on constate qu'il n'est pas possible de prédire l'existence ou l'absence d'un BCP impliquant un  $H_\beta$  agostique en raisonnant seulement sur la distance au métal. Bien sûr, une analyse plus subtile pourrait être faite en déterminant  $\tilde{I}_x^{BCP}$  et  $\tilde{I}_x^{noBCP}$  pour chaque métal de transition; mais une telle procédure nécessiterait une base de complexes considérablement plus importante.

Concernant le type  $H_\gamma$  agostique, 80 % ont un BCP entre le métal et l'atome d'hydrogène. Les intervalles sont :  $I_\gamma^{noBCP} = [1,120]$ ,  $I_\gamma^{BCP} = [1,127 ; 1,135]$ ,  $\tilde{I}_\gamma^{noBCP} = [2,134]$ ,  $\tilde{I}_\gamma^{BCP} = [1,794 ; 2,086]$ . Dans ce cas, il y a une tendance claire : il existe un BCP si et seulement si  $C_\gamma-H_\gamma > 1,120$  Å et  $M-H_\gamma < 2,134$  Å. Cependant, l'échantillon de  $H_\gamma$  est sans doute trop réduit pour faire de ce constat une règle.

Néanmoins, il est instructif de noter que le critère pour la non-existence d'un BCP obtenu à partir des cas  $H_\beta$  (c'est-à-dire : si  $C_\beta-H_\beta < 1,147$  Å alors il n'y a pas de BCP) n'est pas valide pour  $H_\gamma$ , puisque toutes les valeurs  $C_\gamma-H_\gamma$  pour lesquelles un BCP a été trouvé sont inférieures à ce seuil. Immédiatement, il devient clair qu'il est définitivement illusoire de trouver un critère géométrique simple qui permettrait de prédire s'il y a ou non un BCP et ce *indépendamment* du type d'agostique.

Concernant les atomes  $H_\delta$  et  $H_{\delta'}$  agostiques, 33 % des cas ont un BCP (44 % pour  $\delta$  et 22 % pour  $\delta'$ ). Les intervalles d'intérêt sont :  $I_\delta^{BCP} = [1,121 ; 1,132]$ ,  $I_\delta^{noBCP} = [1,101 ; 1,131]$ ,  $I_{\delta'}^{BCP} = [1,101 ; 1,128]$ ,  $I_{\delta'}^{noBCP} = [1,100 ; 1,126]$ . On précise que nous ne discuterons pas des intervalles  $\tilde{I}$  correspondants puisque, dans le cas de  $\beta$  et  $\gamma$ , ils ne nous ont pas fourni davantage d'information. On relève l'intersection de chaque intervalle avec les autres. La plus

remarquable caractéristique est que  $I_{\delta}^{BCP}$  et  $I_{\delta}^{noBCP}$  sont presque équivalents (la même conclusion s'appliquant aussi au cas  $\delta'$  avec encore plus d'équivalence entre les deux intervalles). Cela implique qu'aucun critère fondé sur la valeur de la longueur de liaison  $C_{\delta(\cdot)}-H_{\delta(\cdot)}$  ne peut prédire l'existence ou l'absence d'un BCP. Il n'y a pas de BCP entre V et  $H_{\delta}$  dans  $V_{III}^{\beta\delta'}$ , où  $C_{\delta}-H_{\delta}=1,131\text{\AA}$ , tandis qu'il y en a un dans  $Co_{III}^{\delta}$  où la longueur de liaison a la même valeur ( $1,132\text{\AA}$ ).

Par ailleurs, quelque soit le type d'agostique secondaire considéré, aucun BCP n'a été localisé, même s'il n'apparaît pas possible de rationaliser géométriquement ce fait. Pour l'intérêt de la comparaison, l'agostique secondaire  $\delta'$  dans  $V_{III}^{\alpha\delta'}$  est caractérisé par  $C_{\delta'}-H_{\delta'}=1,111\text{\AA}$ . Mais, cet  $H_{\delta'}$  n'est pas impliqué dans un BP avec le métal, tandis qu'il existe un BCP relatif à un  $H_{\delta'}$  dans  $Fe_{III}^{\beta\delta'}$ , même si la liaison C-H correspondante n'est que faiblement allongée par rapport aux liaisons C-H non agostiques :  $1,101\text{\AA}$ . C'est pourquoi il n'apparaît pas nécessaire de modifier (en fait d'augmenter) le seuil géométrique choisi dans le but de supprimer ces atomes agostiques secondaires. En effet, de notre point de vue, une telle modification serait préjudiciable parce qu'elle ferait disparaître des cas d'agosticité qui traduisent l'existence d'une liaison agostique, comme dans  $Fe_{III}^{\beta\delta'}$ , ou une forte distorsion géométrique. Pour l'instant,  $C_{\alpha}-H_{\alpha}=1,101\text{\AA}$  dans  $Mn_{II}^{\alpha\delta'}$  avec un angle  $MnC_{\alpha}H_{\alpha}$  égal à  $97,7^{\circ}$  suggère ainsi une interaction non négligeable entre  $H_{\alpha}$  et  $Mn$ . Nous précisons que le terme "agostique" employé par la suite fera référence à l'atome agostique principal (c'est-à-dire celui qui possède la plus forte élongation de la liaison C-H).

En conclusion, dans 40 % des cas d'atomes H agostiques, un BCP a été trouvé. Pour  $H_{\alpha}$  agostique, seules des *interactions* (et non des liaisons) agostiques ont été identifiées. L'existence d'un BCP peut être clairement prédit sur la base des longueurs de liaison C-H seulement pour le cas  $H_{\beta}$  agostique. Pour tous les autres cas, aucun critère suffisamment robuste peut être obtenu, même en utilisant la distance au centre métallique. Par ailleurs, pour un groupement  $CH_2$  ou  $CH_3$  donné, portant un (ou plus) H agostique, le nombre maximal de BCP impliquant des atomes agostiques et le centre métallique est égal à 1. En définitive, il doit être précisé qu'il n'y a aucun exemple de liaison agostique sans H agostique. Ce résultat constitue, selon nous, un point de satisfaction quant à la cohérence de notre définition géométrique (et de la valeur seuil qu'elle implique) pour un atome d'hydrogène agostique.

### VII.3.3. Une relation entre des paramètres géométriques et les propriétés locales de BCPs ?

L'objectif de cette section est de vérifier s'il existe une correspondance entre l'information donnée par des paramètres géométriques et celle issue de l'analyse QTAIM. Pour ce faire, toutes les caractéristiques des BCPs pour les liaisons M-H sont reportées en Tableau 1 ( $\beta$ ) Tableau 2 ( $\gamma$ ) et Tableau 3 ( $\delta$  et  $\delta'$ ).

Plus spécifiquement, trois distances ont été retenues impliquant un  $H_x$  agostique donné :

$C_x-H_x$ ,  $M-H_x$  et  $\Delta_{C_x-H_x}$ .

Dans le même temps, nous avons considéré six descripteurs QTAIM :  $\%(MH_x)$ ,  $\Delta\%_{MH_x}$ ,  $\rho(\vec{r}_c)$ ,  $L(\vec{r}_c)$ ,  $\varepsilon(\vec{r}_c)$  et  $K(\vec{r}_c)$ .

M	d <sup>n</sup>	C <sub><math>\beta</math></sub> -H <sub><math>\beta</math></sub>	$\Delta_{C_{\beta}H_{\beta}}$	M-H <sub><math>\beta</math></sub>	MC <sub><math>\alpha</math></sub> C <sub><math>\beta</math></sub>	$\%(MH_{\beta})$	$\Delta\%_{MH_{\beta}}$	$\rho(\vec{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c)$	$\varepsilon(\vec{r}_c)$	$K(\vec{r}_c)$
$Ti_{IV}^{\beta\delta'}$	0	1,147	0,052	2,077	88,4	56,0	1,0	0,0399	0,1407	3,258	0,0014
$V_{III}^{\beta\delta}$	2	1,149	0,055	1,918	84,6	57,4	1,1	0,0470	0,2017	0,487	0,0031
$V_{II}^{\beta}$	3	1,144	0,050	2,031	86,6	-	-	-	-	-	-
$Cr_{II}^{\beta\delta}$	4	1,139	0,044	2,036	87,1	-	-	-	-	-	-
$Cr_{II}^{\alpha\beta\delta}$	4	1,159	0,062	1,828	81,8	69,2	0,1	0,0882	0,1306	1,283	0,0113
$Mn_{II}^{\beta}$	5	1,147	0,054	1,893	83,6	-	-	-	-	-	-
$Fe_{III}^{\beta\delta'}$	5	1,173	0,079	1,794	79,9	58,1	5,9	0,0623	0,2449	21,820	0,0077
$Co_{III}^{\beta\delta'}$	6	1,169	0,076	1,756	80,8	65,9	3,2	0,1218	0,1332	0,412	0,0196
$Ni_{IV}^{\beta\delta'}$	6	1,170	0,075	1,770	80,9	62,9	1,4	0,1117	0,1385	0,216	0,0192

**Tableau 1 :** Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 9 complexes  $\beta$ -agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés.

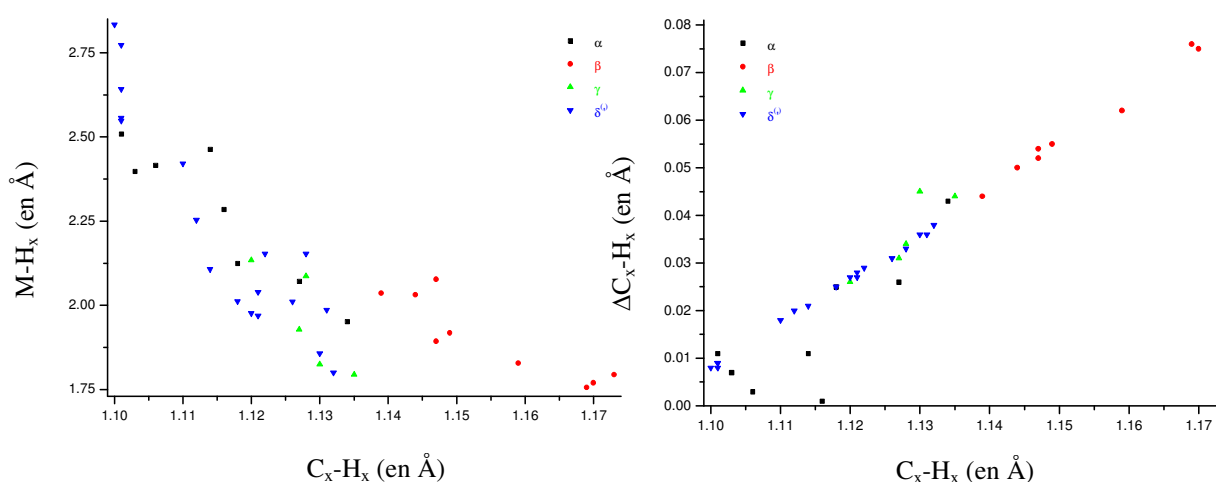
M	d <sup>n</sup>	C <sub>γ</sub> -H <sub>γ</sub>	Δ <sub>C<sub>γ</sub>H<sub>γ</sub></sub>	M-H <sub>γ</sub>	C <sub>α</sub> C <sub>β</sub> C <sub>γ</sub>	%(MH <sub>γ</sub> )	Δ% <sub>MH<sub>γ</sub></sub>	ρ( $\vec{r}_c$ )	∇ <sup>2</sup> ρ( $\vec{r}_c$ )	ε( $\vec{r}_c$ )	K( $\vec{r}_c$ )
<i>Ti</i> <sub>IV</sub> <sup>γδ'</sup>	0	1,128	0,034	2,086	119,8	62,8	2,9	0,1033	0,0992	0,745	0,0056
<i>V</i> <sub>III</sub> <sup>γδ'</sup>	2	1,120	0,026	2,134	110,2	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i> <sub>II</sub> <sup>γδ'</sup>	5	1,127	0,031	1,928	108,3	67,4	2,8	0,0407	0,0871	1,265	0,0060
<i>Fe</i> <sub>II</sub> <sup>γ</sup>	6	1,135	0,044	1,794	107,3	63,5	3,0	0,0777	0,1029	0,762	0,0153
<i>Co</i> <sub>III</sub> <sup>γ</sup>	6	1,130	0,045	1,824	110,9	64,6	1,5	0,0869	0,1037	0,2901	0,0150

**Tableau 2 :** Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 5 complexes γ-agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés.

M	d <sup>n</sup>	C <sub>δ(γ)</sub> -H <sub>δ(γ)</sub>	Δ <sub>C<sub>δ(γ)</sub>H<sub>δ(γ)</sub></sub>	M-H <sub>δ(γ)</sub>	C <sub>1(γ)</sub> NC <sub>2(γ)</sub>	%(MH <sub>δ(γ)</sub> )	Δ% <sub>MH<sub>δ(γ)</sub></sub>	ρ( $\vec{r}_c$ )	∇ <sup>2</sup> ρ( $\vec{r}_c$ )	ε( $\vec{r}_c$ )	K( $\vec{r}_c$ )
<i>Ti</i> <sub>IV</sub> <sup>βδ'</sup>	0	1,128	0,033	2,153	131,9	55,9	2,1	0,0304	0,1139	0,580	-0,0010
<i>Ti</i> <sub>IV</sub> <sup>γδ'</sup>	0	1,101	0,008	2,773	129,8	-	-	-	-	-	-
<i>Ti</i> <sub>II</sub> <sup>αδ</sup>	2	1,122	0,029	2,153	131,9	55,8	1,4	0,0303	0,1197	0,741	-0,0015
<i>V</i> <sub>III</sub> <sup>αδ'</sup>	2	1,126	0,031	2,011	126,6	-	-	-	-	-	-
<i>V</i> <sub>III</sub> <sup>βδ</sup>	2	1,131	0,036	1,986	127,1	-	-	-	-	-	-
<i>V</i> <sub>III</sub> <sup>γδ'</sup>	2	1,110	0,018	2,421	123,6	-	-	-	-	-	-
<i>Cr</i> <sub>II</sub> <sup>αδ</sup>	4	1,114	0,021	2,107	126,8	-	-	-	-	-	-
<i>Cr</i> <sub>II</sub> <sup>βδ</sup>	4	1,121	0,028	2,039	125,4	57,5	0,1	0,0299	0,1198	2,242	0,0016
<i>Cr</i> <sub>II</sub> <sup>αβδ</sup>	4	1,118	0,025	2,012	124,6	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i> <sub>II</sub> <sup>αδ'</sup>	5	1,120	0,027	1,976	126,9	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i> <sub>II</sub> <sup>αδ</sup>	5	1,121	0,027	1,969	127,5	-	-	-	-	-	-
<i>Mn</i> <sub>II</sub> <sup>γδ'</sup>	5	1,100	0,008	2,833	120,4	-	-	-	-	-	-
<i>Fe</i> <sub>III</sub> <sup>αδ</sup>	5	1,101	0,009	2,642	121,2	-	-	-	-	-	-
<i>Fe</i> <sub>III</sub> <sup>βδ'</sup>	5	1,101	0,009	2,556	122,4	60,0	0,6	0,0127	0,0355	0,927	0,0000
<i>Fe</i> <sub>III</sub> <sup>δ</sup>	5	1,130	0,036	1,857	128,1	62,8	3,9	0,0992	0,1369	2,165	0,0133
<i>Co</i> <sub>III</sub> <sup>βδ'</sup>	6	1,101	0,009	2,548	121,5	-	-	-	-	-	-
<i>Co</i> <sub>III</sub> <sup>δ</sup>	6	1,132	0,038	1,800	127,9	62,5	4,8	0,1072	0,1437	1,759	0,0161
<i>Ni</i> <sub>IV</sub> <sup>βδ'</sup>	6	1,112	0,020	2,253	124,8	-	-	-	-	-	-

**Tableau 3 :** Paramètres géométriques et descripteurs locaux QTAIM pour les 18 complexes δ-agostiques ; toutes les distances sont en Å et les angles en degrés ; seulement les H<sub>δ</sub> agostiques les plus allongés sont considérés.

La première étape consiste à chercher si toutes ces quantités sont indépendantes. La Figure 2 montre les variations de  $\Delta_{C_xH_x}$  et M-H<sub>x</sub> par rapport à C<sub>x</sub>-H<sub>x</sub>. Immédiatement, il apparaît qu'il n'y a pas de corrélation linéaire entre ces deux dernières distances. Ces graphiques mettent aussi en évidence la particularité du type H<sub>β</sub> agostique : en effet, toutes les longueurs de liaison C<sub>β</sub>-H<sub>β</sub> données sont supérieures à 1,139 Å, tandis que toutes les autres longueurs C<sub>x</sub>-H<sub>x</sub> (pour x = α, γ et δ<sup>(\*)</sup>) sont plus courtes que cette valeur. Cependant, une telle dichotomie ne tient pas pour M-H<sub>x</sub>. En effet, les intervalles sont les suivants : [1,952 ; 2,509] pour α, [1,756 ; 2,077] pour β, [1,794 ; 2,134] pour γ et [1,800 ; 2,773] pour δ et δ'. Il y a d'importants domaines d'intersection entre eux, et donc il n'y a pas de valeur spécifique M-H<sub>x</sub> pour un type d'agostique donné.



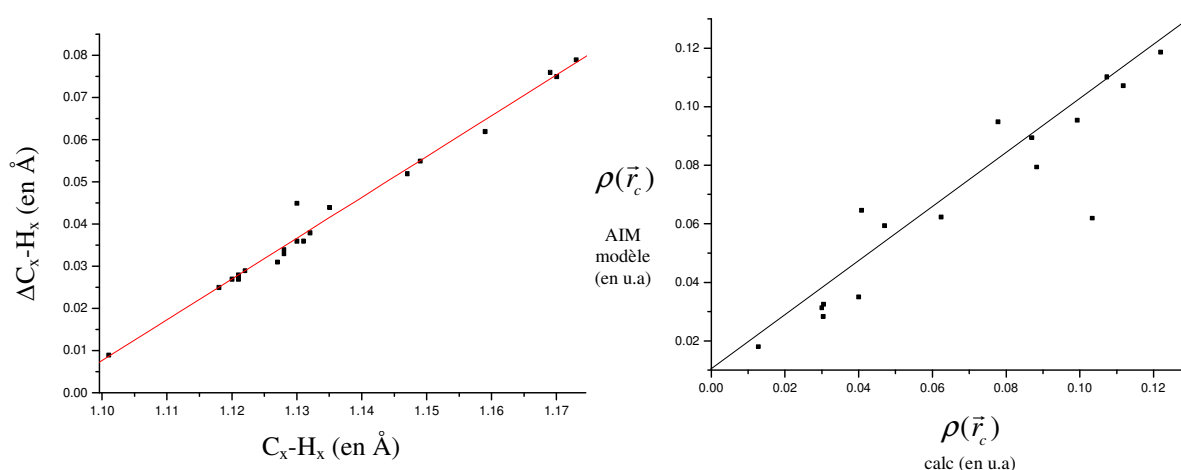
**Figure 2 :** Variations de M-H<sub>x</sub> (x=α,β,γ,δ<sup>(\*)</sup>) (gauche) et de  $\Delta_{C_xH_x}$  (x=α,β,γ,δ<sup>(\*)</sup>) (droite) par rapport à C<sub>x</sub>-H<sub>x</sub> pour tous les complexes. Seules les distances C-H agostiques les plus longues pour chaque type de complexes sont considérées.

En revanche, il existe une forte corrélation entre  $\Delta_{C_xH_x}$  et C<sub>x</sub>-H<sub>x</sub>. Mais, quelques points sortent de cette tendance ; ils correspondent aux cas  $\hat{\alpha}$  : en effet, pour ce type secondaire, il n'y a pas de H *non-agostique* sur l'atome C<sub>α</sub>, ce qui implique que l'élongation  $\Delta_{C_xH_x}$  est nécessairement plus petite. Une telle situation ne peut pas être rencontrée pour les autres types d'agostiques, parce que, même pour  $\hat{\delta}$ , il y a toujours un H non-agostique sur le même atome de carbone.

Par conséquent,  $\Delta_{C_xH_x}$  est défini de manière non ambiguë pour  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta^{(1)}$ . Comme cette section est consacrée aux relations entre paramètres géométriques et BCPs, et qu'il n'y a pas de BCP pour  $\alpha$ , il est raisonnable d'exclure les agostiques  $H_\alpha$  de cette étude particulière. Dans ces conditions, une droite peut être tracée (Figure 3) et on obtient :

$$\Delta_{C_x-H_x} = -1,0545 + 0,9656 * (C_x-H_x). \quad (7.1)$$

Le coefficient de régression linéaire  $R^2$  est égal à 0,992, ce qui prouve un haut degré de corrélation. Il est important d'insister sur le fait que cette relation est valide quelque soit le type d'agostique considéré. Il semble donc que l'élongation relative dépend directement de la longueur de liaison maximale, selon une loi qui est indépendante de la distance à l'atome de métal, de la nature du métal et de l'atome de carbone qu'elle implique.



**Figure 3 :** Variations de  $\Delta_{C_xH_x}$  ( $x=\beta,\gamma,\delta^{(1)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  et régression linéaire correspondante en rouge pour tous les complexes (gauche) (seules les distances C-H agostiques les plus longues pour chaque type de complexes sont considérées) ; et vue de la meilleure régression linéaire avec des descripteurs QTAIM locaux pour  $\rho(\vec{r}_c)$  (droite).

En conclusion, seules deux quantités géométriques sont indépendantes. Ainsi, nous retiendrons par la suite seulement  $C_x-H_x$  et  $M-H_x$ .

La même étude peut maintenant être menée pour les 6 descripteurs QTAIM avec l'objectif de vérifier que chaque descripteur est bien indépendant des cinq autres. Ainsi, on recherche si l'un d'entre eux peut être écrit comme une combinaison (multilinéaire) des cinq autres,

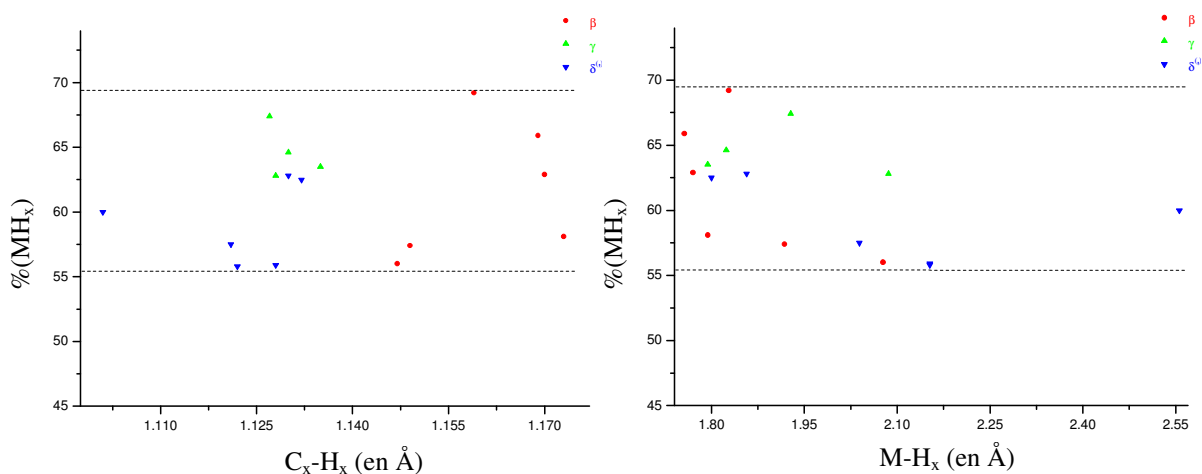


obtenant ainsi six relations différentes. La meilleure d'entre-elles (c'est-à-dire avec le plus haut coefficient  $R^2$ ) est représentée en Figure 3 et correspond à l'équation suivante :

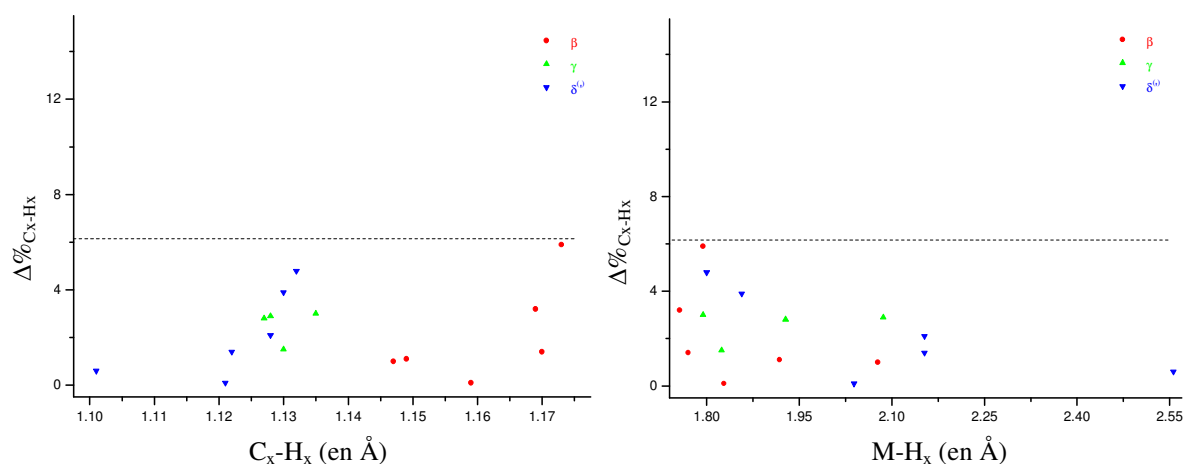
$$\rho(\bar{r}_c) = -0,0566 + 0,0011\%(MH_x) + 0,0045\Delta\%_{MH_x} - 0,1876L(\bar{r}_c) - 0,0020\varepsilon(\bar{r}_c) + 3,2017K(\bar{r}_c). \quad (7.2)$$

Le coefficient de régression linéaire est égal à 0,844. Cette valeur indique qu'il n'y a pas de réelle corrélation entre les descripteurs QTAIM considérées. Donc, nous pouvons les considérer indépendants les uns des autres. Cela indique que chacun des six descripteurs peut être corrélé aux deux paramètres géométriques retenus ( $C_x-H_x$  et  $M-H_x$ ). C'est-à-dire, nous pouvons maintenant nous intéresser à la recherche de possibles régressions monolinéaires entre ces six quantités QTAIM et chacun des paramètres géométriques indépendants.

Les premiers exemples de cette procédure sont notés en Figure 4 et Figure 5. Il est obtenu que  $\%(MH_x)$  se trouve toujours dans l'intervalle  $[55 ; 63]$  et  $\Delta\%_{C_x-H_x}$  dans l'intervalle  $[0 ; 6]$ . Ce dernier implique que le BCP reste toujours plutôt proche de la ligne M-H. De la corrélation des deux séries de données, il suit aussi que le BCP est toujours plus proche de l'atome agostique que de l'atome du métal, sans aucune exception. Néanmoins, ces quantités ne peuvent pas discriminer le type d'agostique : les intervalles de variation pour chaque type ne sont pas séparés les uns des autres. Par ailleurs, aucune corrélation significative n'a pu être obtenue avec les paramètres géométriques. Aucune tendance n'est même possible puisqu'aucun comportement monotone n'a pu être identifié.

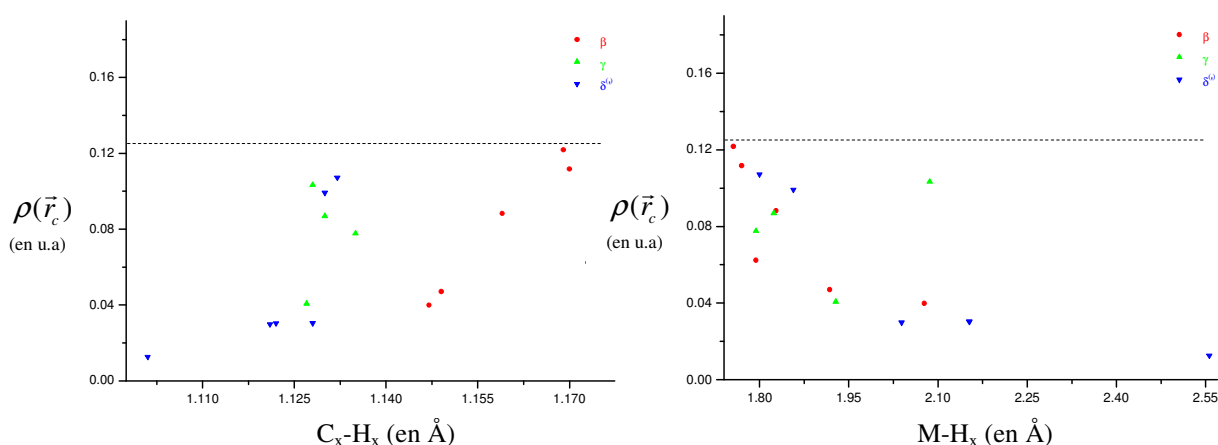


**Figure 4 :** Variations de  $\%(MH_x)$  ( $x=\beta,\gamma,\delta^{(i)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.



**Figure 5 :** Variations de  $\Delta\%_{C_x-H_x}$  ( $x=\beta,\gamma,\delta^{(\delta)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

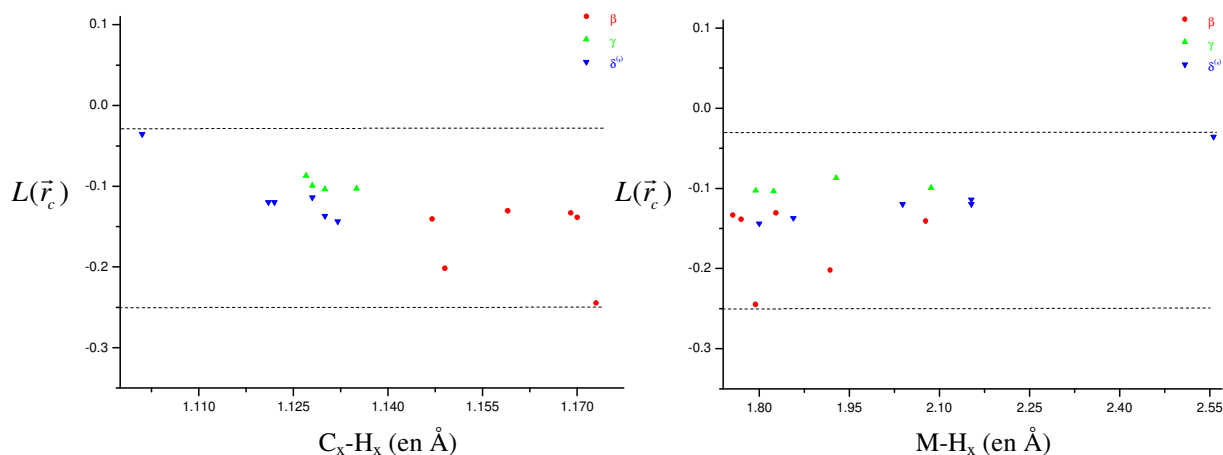
La Figure 6 traite des densités électroniques aux BCPs. En effet, il a été montré que leurs valeurs mesurent les forces des liaisons correspondantes.<sup>29</sup> En référence 8, Popelier a proposé le domaine  $[0,04 ; 0,05]$  pour les liaisons métal-H agostiques et montré que l'intervalle des densités électroniques aux BCPs pour des liaisons hydrogènes est alors différent :  $[0,002 ; 0,035]$ .<sup>30</sup> Dans les deux cas, ils sont inférieurs aux densités typiques des liaisons covalentes (environ 0,25 pour une liaison C-C ou C-H).



**Figure 6 :** Variations de  $\rho(\vec{r}_c)$  ( $x=\beta,\gamma,\delta^{(\delta)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

Dans notre étude, l'intervalle restreint proposé par Popelier a été étendu vers des valeurs plus faibles et plus élevées, puisque nous avons obtenu que  $\rho(\vec{r}_c) \in [0,01 ; 0,13]$ . L'intersection avec l'intervalle des liaisons hydrogènes est donc non évitée, mais demeure tenue ( $[0,01 ; 0,035]$ ). Par ailleurs, la densité peut être du même ordre de magnitude (la moitié) que celles de quelques liaisons covalentes : pour l'instant, 0,12 pour la liaison  $Co-H_\beta$  dans  $Co_{III}^{\beta\delta'}$ . Mais, une telle observation ne peut pas être généralisable, puisque, pour l'instant, la densité au BCP pour  $Ti-H_\beta$  dans  $Ti_{IV}^{\beta\delta'}$  est égale à 0,04, ce qui est cohérent avec la valeur que Popelier et Logothetis ont proposé pour leur complexe au titane étudié. Une telle remarque suggérerait que plus le nombre d'électrons d est important dans le métal, plus la densité au BCP est haute. Mais, l'exemple du BCP pour  $Fe-H_{\delta'}$  dans  $Fe_{III}^{\beta\delta'}$  ( $d^5$ ) vient infirmer une telle suggestion, puisque la densité relative est égale à 0,013. Un autre fait montre qu'une tendance générale ne peut pas être obtenue : pour  $\delta$  et  $\delta'$ , il existe autant de cas de BCPs pour lesquels la densité s'étend au-dessous ou au-dessus de l'intervalle proposé en référence 8. Comme il est possible de le voir sur les graphiques, pour chaque type d'agostique, l'intervalle est large, et ainsi aucune rationalisation utilisant la nature du métal ou le type d'agostique n'est possible.

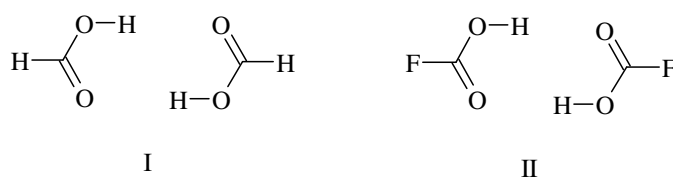
La même conclusion tient aussi pour  $L(\vec{r}_c)$ , comme le prouve la Figure 7 : aucune corrélation n'est trouvée entre cette quantité QTAIM et nos deux paramètres géométriques. Rappelons que  $L(\vec{r}_c)$  traduit l'accumulation (ou la disparition) locale moyenne de la densité de charge au BCP. Une valeur négative de  $L(\vec{r}_c)$  indique une perte locale de densité de charge (cas des liaisons ioniques, des liaisons hydrogènes ou encore de type Van der Waals), tandis qu'une valeur positive de  $L(\vec{r}_c)$  indique une accumulation (cas des liaisons covalentes). Toutes nos valeurs sont négatives. Cela confirme un caractère ionique de la liaison agostique. Popelier et Logothetis ont proposé l'intervalle suivant pour  $L(\vec{r}_c)$  :  $[-0,25 ; -0,15]$ . Notre base de complexes nous a permis d'étendre cet intervalle vers des valeurs plus faibles (en valeur absolue) :  $[-0,25 ; -0,03]$ . De plus, la distribution des valeurs est moins aléatoire que dans le cas de la densité : en effet, toutes les valeurs de Laplacien pour les cas  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\delta'$  sont inférieures à 0,144, tandis que toutes les valeurs pour le cas  $\beta$  sont supérieures à 0,130. Ce n'est pas une divergence nette mais, une fois de plus, le cas  $\beta$  se démarque des autres cas par une perte de charge plus forte au niveau des BCPs agostiques.



**Figure 7 :** Variations de  $L(\vec{r}_c)$  ( $x=\beta,\gamma,\delta^{(s)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

En référence 8, il a été avancé que l'intervalle  $L(\vec{r}_c)$  des liaisons hydrogènes<sup>30</sup>,  $[-0,14 ; -0,024]$ , n'a pas d'intersection avec l'intervalle  $L(\vec{r}_c)$  des liaisons agostiques. Au contraire, nous avons trouvé que cet intervalle  $[-0,14 ; -0,024]$  est presque en totalité inclus dans celui des liaisons agostiques ( $[-0,25 ; -0,03]$ ). De tels constats appellent une question de plus : les intervalles proposés pour les liaisons hydrogènes peuvent-ils être étendus en direction des intervalles des liaisons agostiques, c'est-à-dire vers des valeurs de densité et de laplacien plus hautes aux BCPs ?

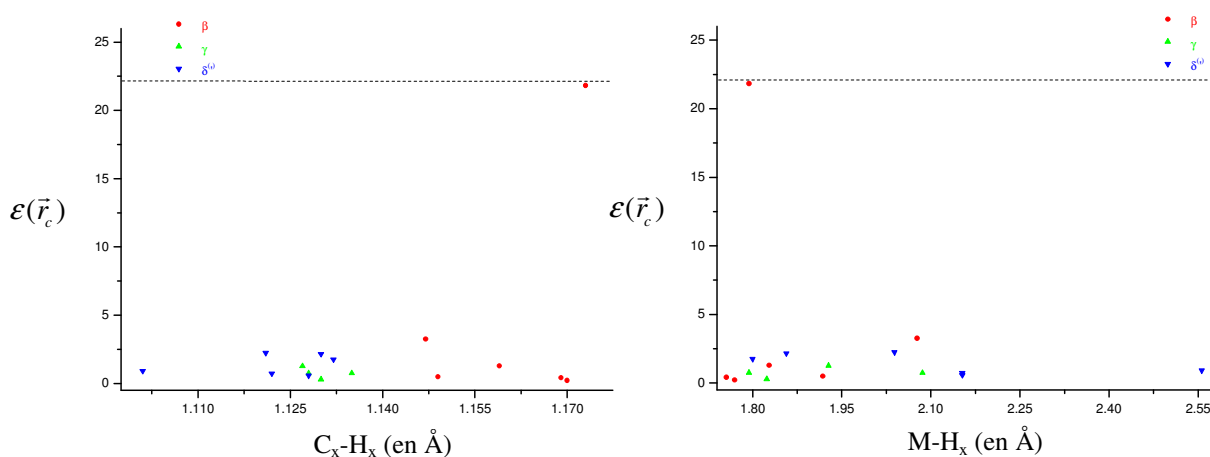
Pour répondre à cette question, deux systèmes dimériques (I et II), représentés en Figure 8, ont été étudiés au même niveau de théorie. Les densités obtenues sont : 0,053 (composé I) et 0,062 (II), et les valeurs  $L(\vec{r}_c)$  : -0,146 (I) et -0,157 (II). Ces valeurs sont typiques des liaisons agostiques.



**Figure 8 :** Les deux systèmes étudiés comportant des liaisons hydrogènes.

La Figure 9 traite de l'ellipticité au BCP ( $\mathcal{E}(\vec{r}_c)$ ) : sa valeur est toujours plutôt importante, même si le cas "pathologique"  $Fe_{III}^{\beta\delta'}$  est exclu. Comme il a été suggéré en référence 8, cela est probablement lié à la possible instabilité structurale des complexes. Un cas intéressant est constitué par les liaisons agostiques M-H $_{\beta}$ , parce qu'une BHE sur ces complexes générerait du propène. Le fait que la valeur moyenne de l'ellipticité pour ce groupe est conséquente (1,13 quand  $Fe_{III}^{\beta\delta'}$  est exclu) pourrait être un indice pour une barrière d'activation BHE faible.

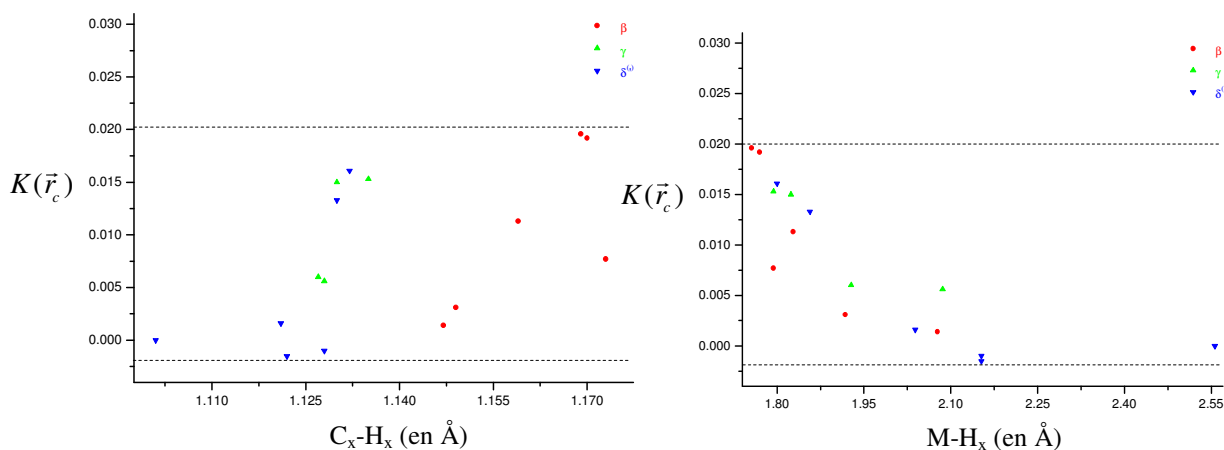
Enfin, comme il peut être vu sur les graphiques, la distribution des valeurs forme un nuage diffus, donc l'ellipticité ne peut pas être retenue comme un critère pour l'agosticité et ne peut pas être utilisée pour des corrélations avec des paramètres géométriques.



**Figure 9 :** Variations de  $\mathcal{E}(\vec{r}_c)$  ( $x=\beta,\gamma,\delta'$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

La Figure 10 concerne maintenant la densité d'énergie cinétique ( $K(\vec{r}_c)$ ). Cette quantité n'a pas été rapportée en référence 8. L'intervalle des variations est  $[-0,002 ; 0,020]$ . Pour les composés I et II (Figure 8), nous avons trouvé respectivement 0,0026 et 0,0070, donc  $K(\vec{r}_c)$  ne peut pas être un facteur discriminant entre les liaisons agostiques et les liaisons hydrogènes. Ces valeurs peuvent être comparées à celles obtenues pour des liaisons covalentes comme C-C et C-H : 0,20 et plus. En conclusion, il existe une grande différence (un ou deux ordres de magnitude) entre liaisons covalentes d'un côté et liaisons hydrogènes et agostiques de l'autre, ces dernières semblant caractérisées par des valeurs faibles de la densité

de l'énergie cinétique aux BCPs impliqués. Ainsi, il apparaît que cette quantité est peut-être la plus intéressante pour la topologie des liaisons chimiques.



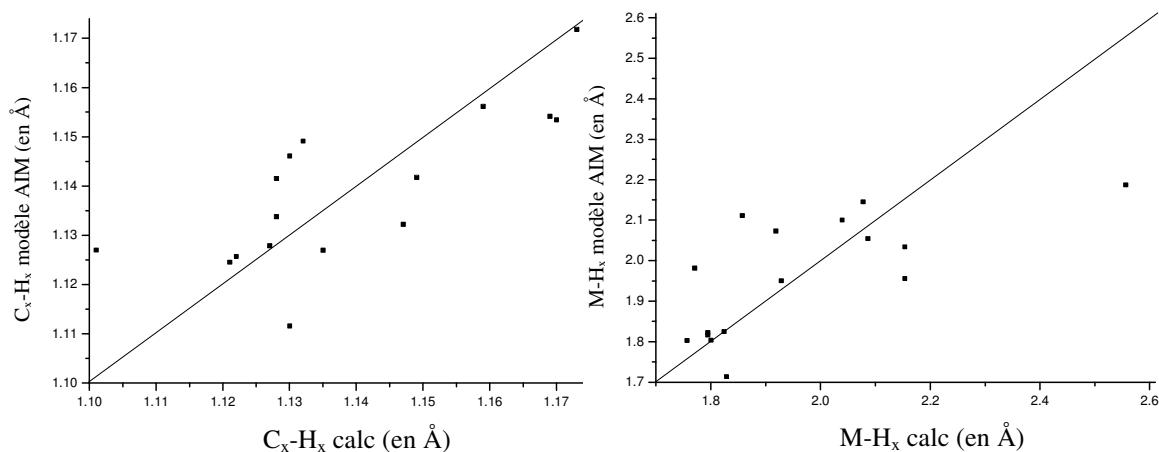
**Figure 10 :** Variations de  $K(\vec{r}_c)$  ( $x=\beta, \gamma, \delta^{(\omega)}$ ) par rapport à  $C_x-H_x$  (gauche) et à  $M-H_x$  (droite) pour tous les complexes possédant un BCP agostique.

En définitive, comme aucune régression monolinéaire n'est convaincante, la possibilité d'une régression multilinéaire a été explorée (en considérant la totalité de la base des 23 complexes et de tous les types d'agostiques), obtenant (cf Figure 11) :

$$C_x-H_x = 1,1465 - 0,0007 \% (MH_x) + 0,0018 \Delta \%_{MH_x} - 0,0522 \rho(\vec{r}_c) - 0,14529 L(\vec{r}_c) - 0,0004 \varepsilon(\vec{r}_c) + 1,7130 K(\vec{r}_c) \quad (7.3)$$

$$M-H_x = 2,8618 - 0,0119 \% (MH_x) + 0,0884 \Delta \%_{MH_x} + 1,5119 \rho(\vec{r}_c) + 0,3063 L(\vec{r}_c) + 0,0096 \varepsilon(\vec{r}_c) + 7,0871 K(\vec{r}_c) . \quad (7.4)$$

Les coefficients de régression linéaire  $R^2$  sont respectivement égaux à 0,576 et 0,482. Il apparaît donc qu'il n'existe pas de relations linéaires entre des quantités QTAIM (aux BCPs) et les principales distances géométriques.



**Figure 11 :** Vues des régressions multilinéaires réalisées à partir des seuls descripteurs QTAIM locaux pour C<sub>x</sub>-H<sub>x</sub> (gauche) et M-H<sub>x</sub> (droite).

Face à cet "écueil", une autre stratégie a été explorée, qui peut être appliquée pour des liaisons agostiques et des interactions agostiques. Elle consiste à exploiter les BCPs des liaisons C-H.

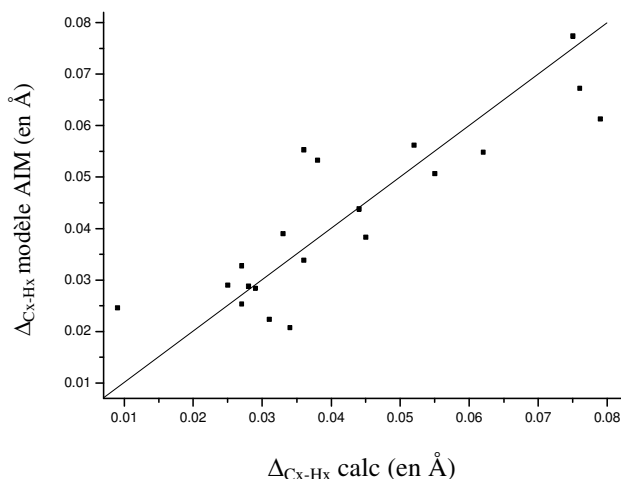
Pour  $Q$  une quantité QTAIM donnée, on définit la déviation  $\Delta Q$  suivante :

$\Delta Q = Q(\text{BCP pour } C-H_{\text{Ago}}) - Q(\text{BCP pour } C-H_{\text{nonAgo}})$ , où *nonAgo* fait référence à la plus courte distance de liaison C-H. Six nouveaux descripteurs sont définis :  $\Delta\%(CH_x)$ ,  $\Delta\Delta\%_{CH_x}$ ,  $\Delta\rho$ ,  $\Delta\nabla^2\rho$ ,  $\Delta\varepsilon$  et  $\Delta K$ . Ces valeurs  $\Delta Q$  ne sont plus locales puisque chacune exprime une différence entre deux valeurs obtenues à deux BCPs différents. L'idée sous-jacente est que les différences topologiques entre les liaisons C-H agostiques et non-agostiques peuvent conduire aux différences géométriques. La Figure 12 présente la régression multilinéaire obtenue pour  $\Delta_{C_x-H_x}$ . Le modèle correspondant (incluant tous les agostiques  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\delta'$ , qu'il y ait ou non un BCP avec le métal) est donné par l'équation suivante :

$$\Delta_{C_x-H_x} = 0,0097 - 0,0039\Delta\%(CH_x) - 0,0682\Delta\Delta\%_{CH_x} - 0,4038\Delta\rho - 0,0170\Delta L - 0,0204\Delta\varepsilon - 0,2187\Delta K. \quad (7.5)$$

La valeur du coefficient de régression linéaire ( $R^2 = 0,748$ ) montre que cette autre stratégie d'approche pour caractériser la liaison agostique, fondée sur des valeurs relatives (et non absolues comme précédemment), n'est pas concluante.

En conclusion, l'élongation relative C-H a été corrélée avec succès à la longueur maximale de la liaison C-H, mais aucune autre corrélation de ce type n'a pu être établie entre des quantités QTAIM, ou entre des paramètres géométriques et des quantités QTAIM, en utilisant des valeurs absolues ou relatives.



**Figure 12 :** Vue de la régression multilinéaire obtenue à partir des seules quantités QTAIM  $\Delta Q$  (voir texte pour les détails) pour  $\Delta_{\text{Cx-Hx}}$ .

Par ailleurs, le statut particulier des atomes d'hydrogène  $\beta$  agostiques a été mis en exergue. De plus, nous avons montré qu'il n'est pas possible de différencier des liaisons hydrogènes et des liaisons agostiques, en utilisant seulement des descripteurs QTAIM locaux, les intervalles proposés en référence 8 ayant été considérablement étendus pour les deux types de liaisons. Enfin, la faiblesse particulière des valeurs de densité d'énergie cinétique aux BCPs, pour des liaisons hydrogènes ou agostiques par rapport à des liaisons covalentes, a été soulignée.

#### VII.3.4. Les BCPs métal-méthyl agostiques

La quantité de BCPs métal-hydrogène trouvée précédemment, en présence d'un H agostique, n'est pas élevée. Dans cette section, nous exposons un élément d'explication à cela. Dans quelques cas où il n'y a pas de BCP entre le métal et l'hydrogène agostique, un BCP entre le métal et le carbone qui porte cet hydrogène a été identifié. Cela est corroboré par deux exemples de liaisons agostiques ( $\text{Cr}-\text{C}_\delta$  dans  $\text{Cr}_\text{II}^{\alpha\delta}$  et  $\text{V}-\text{C}_\delta$  dans  $\text{V}_\text{III}^{\beta\delta}$ ) représentés sous la forme de graphiques, dits graphiques moléculaires, en Figure 13. Un tel cas a aussi été rencontré pour les complexes suivants :  $\text{Mn}-\text{C}_\delta$  dans  $\text{Mn}_\text{II}^{\alpha\delta'}$ ,  $\text{Mn}-\text{C}_\delta$  dans  $\text{Mn}_\text{II}^{\alpha\delta}$  et  $\text{V}-\text{C}_\gamma$  dans  $\text{V}_\text{III}^{\gamma\delta'}$ . Les BPs correspondants sont parfois particulièrement non rectilignes (spécialement pour  $\text{V}-\text{C}_\gamma$  dans  $\text{V}_\text{III}^{\gamma\delta'}$ ).

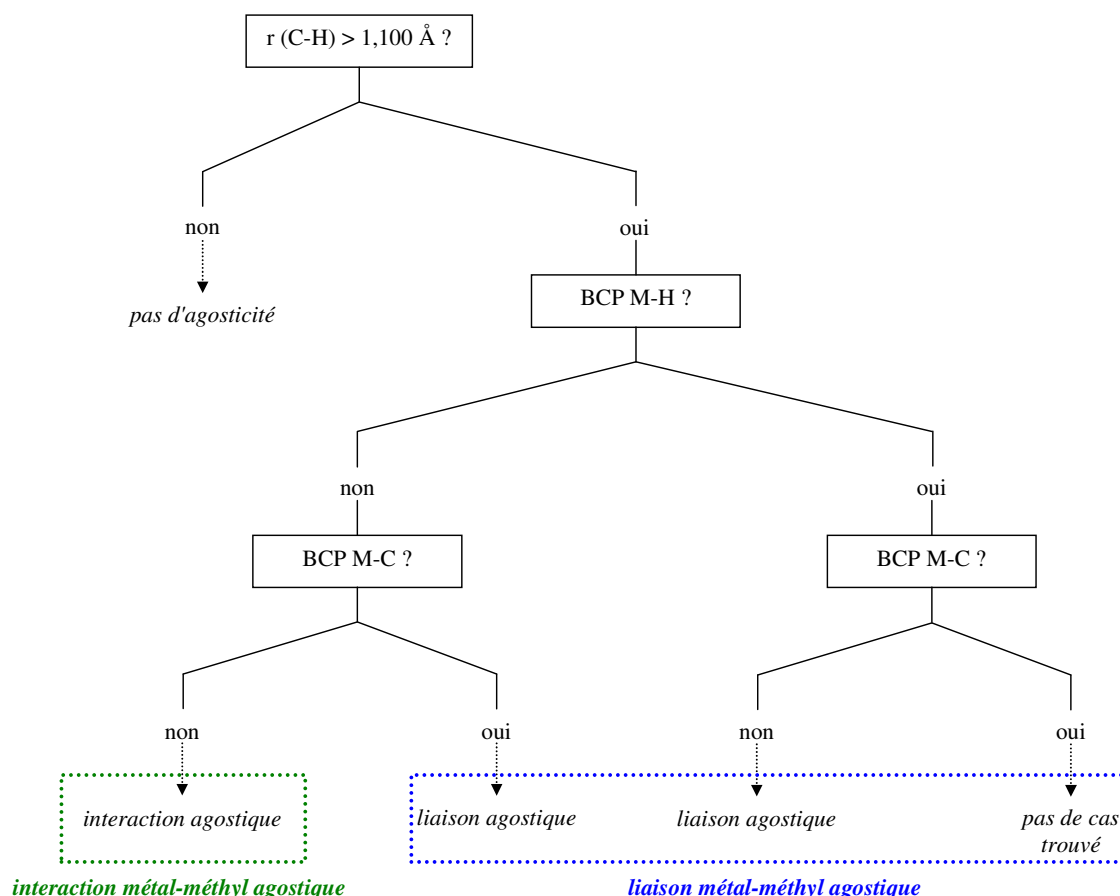


Plus intéressant, les principales propriétés QTAIM locales trouvées à ces BCPs sont proches de celles obtenues aux BCPs des liaisons métal-hydrogène : pour l'instant, les densités pour  $Cr-C_\delta$  dans  $Cr_{II}^{\alpha\delta}$  et  $V-C_\delta$  dans  $V_{III}^{\beta\delta}$  sont respectivement égales à 0,053 et 0,041, tandis que les valeurs  $L(\vec{r}_C)$  sont -0,022 et -0,148. Plus généralement, pour tous les BCPs métal-carbone reportés dans cette section, les valeurs de densités et de  $L(\vec{r}_C)$  s'étendent dans les intervalles définis en section VII.3.3. La principale caractéristique qui les distingue des BCPs métal-hydrogène est que leur position est particulièrement éloignée de la ligne métal-hydrogène (leur valeur  $\Delta\%_{MH}$  est supérieure à 5,9).

217

métal et le carbone correspondant. Il doit aussi être précisé que nous n'avons pas observé de cas où un BCP *agostique* existe entre le métal et le carbone sans hydrogène agostique.<sup>32</sup> (Rappelons aussi qu'il n'y a pas de BCP entre un hydrogène et un métal sans atome H agostique).

Ces définitions établies, une topologie complète de l'agosticité peut être obtenue, qui est représentée en Figure 14.



**Figure 14 :** Schéma qui décrit notre proposition de classification des agosticités possibles.

Finalement, il est intéressant de remarquer que *pour des cas  $H_\beta$  agostiques, seulement le cas M-H peut exister*. Pour  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\delta'$  les deux modalités de liaisons agostiques métal-méthyl peuvent se produire. Cette dernière catégorie permet de rassembler un nombre plus important de complexes que ceux appartenant à la sous-classe des liaisons M-H agostiques. Pour l'instant, 100 % des  $H_\gamma$  agostiques ont une liaison métal-méthyl ; ce pourcentage égale 66 % pour les cas  $H_\delta$  et  $H_{\delta'}$  agostiques ; en d'autres termes, une majorité est obtenue (58 %) quand on considère tous les types d'agostiques.

## VII.4.Conclusions

Par cette étude, nous avons étendu le travail de Popelier et Logotheitis<sup>8</sup> sur la caractérisation de l'agosticité par des calculs QTAIM, en élargissant le choix des métaux, incluant les métaux de transition tardifs, et des types multiples d'agosticités possibles. Nous avons trouvé qu'aucun critère simple ne peut être proposé pour prédire l'existence ou l'absence de BCPs, ou pour différencier, de manière non équivoque, les types d'agostiques.

Par ailleurs, les critères locaux proposés en référence 8 ont été élargis. Ils ont révélé leur inefficacité à pouvoir créer un pont entre des quantités géométriques et topologiques. Cependant, une nouvelle classification a été élaborée, faisant émerger le concept de liaisons métal-méthyl agostiques.

Néanmoins, les quantités locales étudiées dans ce chapitre constituent seulement un aspect d'une analyse QTAIM complète. Récemment, des travaux réalisés à l'ENSCP par Vincent Tognetti *et al.*<sup>§</sup> ont permis de désigner de nouveaux descripteurs QTAIM qui pourraient être utiles à une meilleure description de l'agosticité et à la résolution des problèmes qu'elle soulève. De plus, comme il est établi en référence 8, des propriétés intégrées sont probablement plus adaptées pour la description d'un tel problème chimique. Popelier et Logotheitis ont notamment montré le rôle de la population électronique et de la stabilisation de l'énergie atomique. Ces deux caractéristiques pourraient permettre de différencier liaisons hydrogènes et liaisons agostiques.

Enfin, l'influence du protocole computationnel (qui inclut le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation) doit aussi être considérée.<sup>33</sup>

---

<sup>§</sup> Vincent Tognetti, Laurent Joubert et Carlo Adamo, *article en préparation*.

## Références bibliographiques

---

- <sup>1</sup> Brookhart, M.; Green, M. L. H. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395.
- <sup>2</sup> Vogt, D. in *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, Vol 1; B. Cornils and W.A. Hermann, Eds.; Wiley: Weinheim, **1996**; pp 245-.258.
- <sup>3</sup> Pantazis, D. A.; McGrady, J. E.; Besora, M.; Maseras, F.; Etienne, M. *Organometallics* **2008**, 27, 1128.
- <sup>4</sup> (a) Haaland, A.; Scherer, W.; Ruud, K.; McGrady, G. S.; Downs, A. J.; Swang, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3762.  
(b) Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057.
- <sup>5</sup> Eisenstein, O.; Jean, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1177.
- <sup>6</sup> (a) Scherer, W.; McGrady, G. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1782.  
(b) Clot, E.; Eisenstein, O. *Struct. Bonding* (Berlin) **2004**, 113, 1.
- <sup>7</sup> (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **1990**.  
(b) Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules An Introduction*; Pearson Education: Harlow, **2000**.
- <sup>8</sup> Popelier, P. L. A.; Logothetis, G. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 101.
- <sup>9</sup> (a) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1745.  
(b) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.  
(c) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- <sup>10</sup> Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1391.

- <sup>11</sup> Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9318.
- <sup>12</sup> Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics* **2003**, *22*, 395.
- <sup>13</sup> Reardon, D.; Aharonian, G.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **2002**, *21*, 786.
- <sup>14</sup> Huang, Y.; Chen, J.; Chi, L.; Wei, C.; Zhang, Z.; Li, Z.; Li, A.; Zhang, L. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 1486.
- <sup>15</sup> Blackmore, I. J.; Gibson, V. C.; Hitchcock, P. B.; Rees, C. W.; Williams, D. J.; White, A. J. *P. J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012.
- <sup>16</sup> Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994.
- <sup>17</sup> Raucoles, R.; de Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 3368.
- <sup>18</sup> (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, New York, **1989**.  
(b) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH, 2000.
- <sup>19</sup> Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- <sup>20</sup> Bühl, M.; Kabrede, H. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1282.
- <sup>21</sup> (a) Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033.  
(b) Bauschlicher Jr., C. W.; Langhoff, S. R.; Barnes, L. A. *ibid.* **1989**, *91*, 2399.
- <sup>22</sup> Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.

<sup>23</sup> (a) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479.

(b) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13019.

<sup>24</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; 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.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.

<sup>25</sup> (a) MORPHY98, a topological analysis program written by Popelier, P. L. A. with a contribution from Bone, R. G. A. (UMIST, Engl., EU).

(b) Popelier, P. L. A. *Comp. Phys. Comm.* **1996**, *93*, 212.

<sup>26</sup> Presselt, M.; Schnedermann, C.; Schmitt, M.; Popp, J. *J. Phys. Chem. A*, ASAP article.

<sup>27</sup> Il peut être noté que cette densité d'énergie cinétique est extraite du déterminant Kohn-Sham, ce qui implique qu'elle n'est pas exacte puisqu'il manque la contribution de l'énergie cinétique de corrélation. Cependant, comme cette contribution est généralement négligeable par rapport à la première, la densité d'énergie cinétique que l'on utilise peut être considérée comme relativement précise.

<sup>28</sup> Comme notre protocole diffère de celui utilisé par Popelier et Logothetis (nos fonctions de base sont plus larges et on utilise une fonctionnelle hybride de la densité), nous avons vérifié

que l'absence d'un BCP  $\alpha$ , mentionnée en référence 8, n'est pas un artéfact de leur méthode puisque nos calculs le confirment.

<sup>29</sup> Wiberg, K. B.; Bader, R. F. W.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1001.

<sup>30</sup> Koch, U.; Popelier, P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.

<sup>31</sup> Manifestement, il y a souvent un BCP qui lie le métal au  $C_\alpha$ : ce n'est pas un BCP agostique mais une simple liaison métal-ligand.

<sup>32</sup> Il doit être mentionné que la référence 8 a rapporté un cas de BCP métal-carbone pour le complexe  $C_3H_7TiCl_2^+$  (isomère 3a). Nous avons réoptimisé cette structure en utilisant notre niveau de théorie et nous avons trouvé que ce BCP était toujours présent et que deux autres  $H_\gamma$  agostiques apparaissaient (avec  $C_\gamma-H_\gamma = 1,116 \text{ \AA}$ ). Donc, cette molécule ne constitue pas un contre-exemple à nos conclusions.

<sup>33</sup> Pantazis, D. A.; McGrady, J. E.; Maseras, F.; Etienne, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1329.





## **Chapitre VIII : CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES**



Ces travaux de thèse ont permis d'atteindre plusieurs objectifs. Tout d'abord, l'étude de dix espèces activées susceptibles d'être formées après la réaction d'un précurseur bis(arylimino)pyridine au fer(II) avec le cocatalyseur MAO, a permis de sélectionner l'espèce dicationique  $[\text{LFe(III)Me}]^{2+}$  (L = ligand bis(arylimino)pyridine) dans un état de spin quadruplet. Ce catalyseur présente une réactivité plus importante vis-à-vis de l'éthylène que son homologue Fe(II) puisque la barrière d'activation pour la réaction de première insertion est comparativement plus basse ( $\delta\Delta H^\ddagger = -11,6$  kcal/mol). Par ailleurs, la réaction de terminaison par transfert d'un hydrogène- $\beta$ , concurrente de la réaction d'insertion, est désavantagée dans le cas du catalyseur Fe(III) retenu, alors qu'elle apparaît effective dès la deuxième insertion du monomère dans le cas du Fe(II). Enfin, le catalyseur Fe(III) présente une différence d'enthalpie entre les barrières d'activation des réactions d'insertion et de terminaison relativement faible ( $\delta\Delta H^\ddagger = 2-3$  kcal/mol) qui est compatible avec le comportement d'une espèce catalytique générant des chaînes courtes (oligomères), qui sont les produits expérimentalement observés pour le ligand étudié dans ce chapitre.

Par la suite, une étude d'application de l'espèce activée Fe(III) retenue a permis de reproduire les sélectivités expérimentales en catalyse d'oligomérisation du butène-1. En effet, le calcul des différents intermédiaires (réactifs, états de transition, produits) sur tous les chemins de réaction possibles, suivant chaque mode d'insertion du butène-1 ((1,2), (2,1), *anti*, *syn*) jusqu'aux trimérisations, ainsi que le calcul des réactions de terminaison par BHT ou BHE qui peuvent se produire à chaque étape, ont fourni des résultats semi-quantitatifs conformes aux résultats expérimentaux décrits dans la littérature. Le modèle cinétique que nous avons établi afin d'obtenir des données quantitatives directement comparables aux données expérimentales a confirmé le bon accord entre théorie et expérience. Ainsi, nos calculs théoriques montrent que les octènes linéaires sont bien les espèces majoritaires (99 %) des dimères produits et le ratio théorique dimères/trimères (79/21) est en parfait accord avec le ratio expérimental (80/20). En outre, nous révélons qu'un produit issu des trimérisations est obtenu en excès (65 %) par rapport aux autres trimères générés : le 5-éthyl-décène. Par ailleurs, un de ses isomères, le 5-éthylidène-décane, est lui obtenu à hauteur de 15 % de la quantité totale en trimères. Ainsi, une éventuelle étape d'hydrogénation des produits de trimérisation du butène-1 conduirait à 80 % d'une seule et même espèce : le 5-éthyl-décane. Il serait donc intéressant de réaliser une analyse chromatographique (et/ou spectroscopique) des produits trimères pour comparer son résultat à ce résultat théorique que nous obtenons. Enfin, nous montrons que ces

trimères sont issus principalement des réactions d'insertion consécutives des octènes dans l'espèce  $[\text{LFe-}n\text{-butyl}]^{2+}$ , qui est la plus réactive. Nous montrons que tous les chemins de réaction qui conduisent à la formation de l'espèce  $[\text{LFe-butyl}]^{2+}$  (chaîne butyle ramifiée) tendent à dégrader le catalyseur, car cette entité intermédiaire se trouve dans un puits de potentiel et ne réagit plus ou peu. Donc, l'accord entre les résultats théoriques obtenus et les résultats expérimentaux est un support additionnel quant à la pertinence de l'espèce activée retenue.

Forts de ces résultats, nous avons continué à appliquer ce modèle du catalyseur activé. Fe(III) a donc été adopté comme centre actif de plusieurs espèces activées de type bis(arylimino)pyridine qui oligomérisent ou polymérisent l'éthylène, afin de rechercher une relation entre la structure du catalyseur et sa sélectivité. Tout d'abord, nous avons pu montrer qu'il existe, *par définition*, une relation  $\left(\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = \frac{\delta\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$  entre le coefficient Schulz-Flory

( $\alpha$ ) d'un catalyseur (qui informe du degré de polymérisation qu'il génère) et  $\delta\Delta G^\ddagger$ , ce dernier

terme désignant la différence d'enthalpie libre entre une barrière d'activation d'insertion de monomère et la barrière d'activation d'une terminaison concurrente. Le calcul systématique des réactions d'insertion de l'éthylène (*versus* les réactions de terminaison par BHT) pour plusieurs catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer a permis d'établir que le descripteur  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$  (insertion *versus* BHT de l'éthylène dans la liaison Fe-éthyl) est corrélé au

coefficient  $\alpha$  par la relation  $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 0,33 * \delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger - 2,06$ . On montre que cette

corrélation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$  disparaît pour des réactions d'insertion supérieure ( $\delta\Delta G_{\text{C4} \rightarrow \text{C6}}^\ddagger$

et  $\delta\Delta G_{\text{C6} \rightarrow \text{C8}}^\ddagger$ ). L'extension de cette relation vers d'autres catalyseurs (autres ligands, autre

métal) a permis de renforcer le descripteur  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$ , mais aussi de mettre en avant le

caractère général de cette méthode prédictive du coefficient Schulz-Flory. En outre, nous

avons montré l'importance de prendre en compte les pressions et les températures expérimentales pour prédire correctement un coefficient  $\alpha$  calculé avec ce descripteur. Par

ailleurs, le calcul de  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$  s'avère nécessaire dans la mesure où les contributions ZPE,

thermiques ou entropiques montrent des influences inégales selon le type de catalyseurs

considérés. La prise en compte de toutes les contributions dans le descripteur  $\delta\Delta G_{\text{C2} \rightarrow \text{C4}}^\ddagger$

apparaît donc comme un gage de fiabilité dans la prédiction du coefficient Schulz-Flory.

L'application de cette méthode de calcul à l'oligomérisation du butène-1 a fourni un coefficient  $\alpha$  de 0,4 caractéristique d'une production majoritaire de dimères et de trimères, en bonne conformité avec les résultats expérimentaux. Ainsi, nous montrons qu'un monomère différent de l'éthylène peut être efficacement utilisé dans le cadre de l'application de cette méthode de détermination du coefficient Schulz-Flory.

En conséquence, il convient de souligner que ces résultats théoriques et la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$  fournissent une preuve supplémentaire forte d'un état d'oxydation +III pour le centre métallique des espèces activées de type bis(arylimino)pyridine au fer.

Dans un second temps, la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$  nous a permis d'étudier le comportement des catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer vis-à-vis des changements de substituants sur le ligand. Nous avons montré qu'une diminution de la densité électronique sur le ligand (en employant notamment des substituants électro-attracteurs) génère l'augmentation des coefficients Schulz-Flory. Si ce changement a lieu sur les atomes de carbone des fonctions imines, l'impact sur  $\alpha$  est plus important que si le changement se produit sur la position *para* des cycles aryles. En revanche, l'intervention des effets stériques (substituant volumineux sur les fonctions imines, occupation des positions *ortho* des cycles aryles) favorise l'augmentation du coefficient Schulz-Flory d'une magnitude supérieure à celle issue des seuls effets électroniques. Par exemple, l'occupation des imino-carbones par un substituant électro-donneur volumineux, tel NHMe<sub>2</sub>, génère un coefficient Schulz-Flory plus élevé que celui découlant des effets du plus électro-attracteur (CN) des substituant étudiés.

La recherche d'une relation de type Brönsted-Evans-Polanyi, qui permet d'éviter les calculs d'états de transition du descripteur  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ , a abouti à la mise en exergue d'une corrélation du coefficient Schulz-Flory à la différence d'enthalpie libre ( $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ ) entre le niveau du produit de la réaction d'insertion (C2 à C4) et celui du produit de la réaction par BHT correspondante. Ce résultat révèle donc que l'étape C2 à C4 s'avère tout à fait particulière dans le cycle catalytique puisqu'elle offre *une empreinte à la fois cinétique* ( $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ ) *et thermodynamique* ( $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$ ) de la nature des produits qui seront générés. En outre, nous avons montré qu'une analyse des charges NBO sur l'atome de fer de ces produits de réaction d'insertion et de BHT permettait de rationaliser la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta E_{R(C2\rightarrow C4)}$ . En effet, le coefficient Schulz-Flory apparaît corrélé à la différence des charges NBO sur le fer de ces deux produits ( $\Delta NBO^{Fe}$ ) avec un coefficient de régression linéaire identique à celui de la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta E_R$  ( $R^2 = 0,85$ ). Il serait intéressant d'approfondir cette étude en

élargissant la base de complexes pour laquelle la relation de type Brönsted-Evans-Polanyi a été établie.

Finalement, l'application de la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{R(C2\rightarrow C4)}$  peut permettre une présélection rapide de catalyseurs en situant "grossièrement" leurs valeurs de coefficient Schulz-Flory (basse, intermédiaire, élevée), laquelle présélection peut ensuite être affinée en appliquant la relation entre  $\alpha$  et  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ . Cette méthode évite le calcul de nombreux états de transition qui n'est réalisé *in fine* que sur un panel réduit de catalyseurs présélectionnés. Ce protocole global permet donc de cribler rapidement plusieurs catalyseurs pour ne retenir que ceux dont la sélectivité théorique est conforme à la nature de produits visés. Les intérêts majeurs d'une telle mise en œuvre sont, d'une part la réduction importante des coûts de synthèses et d'études en laboratoire, d'autre part le design rationnel de catalyseurs.

Toutefois, la mise en exergue de cette relation soulève aussi des questions plus fondamentales. En effet, dans le cadre de cette méthode de calculs, la prédiction de la nature des produits de réaction est réalisée lors de la première réaction du cycle catalytique qui fait intervenir la cinétique. Pour cette étape, la différence d'énergie entre l'état de transition de la réaction d'insertion et celui de la réaction de terminaison, apparaît être une empreinte de la nature des produits qui seront générés. Ce constat peut en partie remettre en cause le concept "d'étape cinétiquement déterminante", classiquement employé pour l'étude de réactions chimiques, en faisant émerger celui de "*première étape cinétiquement dirigée*" qui peut, comme on le montre, être tout aussi déterminante et donner une information sur la sélectivité de la réaction et la nature des produits.

En résumé, le caractère général de la relation entre le coefficient Schulz-Flory et le descripteur  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ , la méthode calculatoire qui en découle, ainsi que les interrogations fondamentales qu'elle soulève, offrent des perspectives d'applications et d'études particulièrement intéressantes. Outre la recherche et le criblage de nouveaux catalyseurs répondant à des besoins industriels spécifiques et modernes (carburants, plastiques, adhésifs, etc.), d'autres types de réactions chimiques ou biochimiques (enzymatiques) d'oligo- ou de polymérisation catalysées pourront être investiguées.

Mais, la relation établie reste-t-elle valide dès lors que le mécanisme de polymérisation n'est plus de type "Cosse-Arlman + BHT" ? Il serait ainsi intéressant de confronter cette relation à des mécanismes de type "Cosse-Arlman + BHE" ou "métallacycle + ouverture de cycle". De même, l'évaluation de différents monomères (propylène, styrène, etc.) peut permettre d'étendre encore le domaine d'application de cette méthode prédictive du degré de

polymérisation. Par ailleurs, durant la réaction de terminaison par BHT impliquée dans le descripteur  $\delta\Delta G_{C2\rightarrow C4}^\ddagger$ , il a été montré que le transfert d'un atome H du groupement terminal  $CH_3$  vers un groupement  $CH_2$  est *unique* dans tout le cycle catalytique. Une étude approfondie de cette réaction de terminaison semble donc une piste pertinente de recherche afin de mieux comprendre le descripteur.

Enfin, durant ces trois années de recherche, il a également été réalisé la caractérisation de l'agosticité par des calculs AIM. La notion d'agosticité est importante car elle concerne la plupart des réactions catalytiques. En effet, une liaison ou une interaction agostique est souvent le prélude à une réaction de terminaison. Les 23 catalyseurs étudiés portaient tous un ligand bis(arylimino)pyridine, ligand de choix de cette thèse. Nous avons fait varier le centre métallique du titane au nickel sur la même période. Ces travaux ont permis d'étendre ceux de Popelier et Logothetis réalisés sur le sujet et faire émerger le concept nouveau de "*liaison métal-méthyl*" agostique. En effet, nous avons montré qu'une *liaison* (présence d'un point critique de liaison) agostique peut exister entre un métal et un atome de carbone portant un atome d'hydrogène agostique. Par ailleurs, il a été observé qu'un atome d'hydrogène agostique (liaison C-H étirée) peut exister sans point critique de liaison entre l'hydrogène et le métal ou le carbone et le métal. On définit ainsi l'*interaction* agostique, laquelle n'a d'ailleurs été observée que pour des groupements  $CH_2$  en position  $\alpha$ . Des efforts sont en cours à l'école de chimie de Paris, notamment dans le développement de nouveaux descripteurs locaux, pour essayer de différencier, de manière non équivoque, une liaison agostique d'une liaison hydrogène.





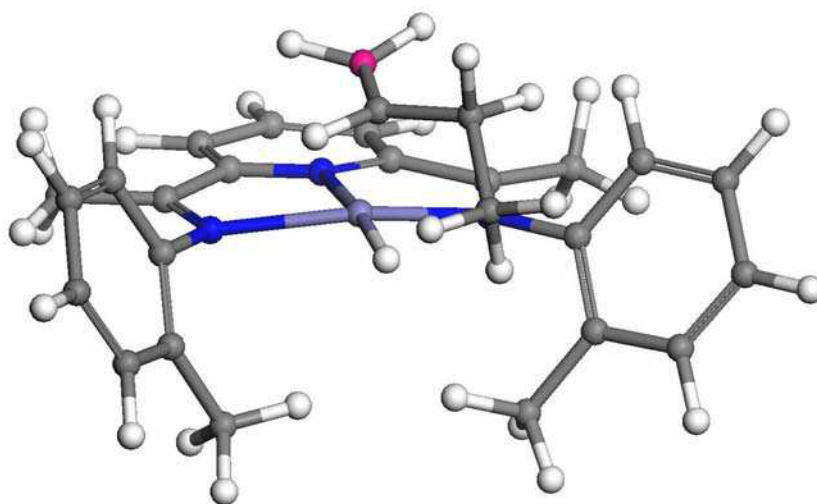
# **ANNEXES**



Contenu. ....	235
1. Structure optimisée du complexe- $\pi$ $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{Aa.}$ .....	235
2. Structure optimisée du complexe- $\pi$ $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{As.}$ .....	236
3. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{Aa.}$ ..	236
4. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{As.}$ ..	236
5. Structure optimisée du produit $[\text{AFeL}]^{2+}$ . ....	237
6. Structure optimisée du complexe- $\pi$ $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Ba.}$ .....	237
7. Structure optimisée du complexe- $\pi$ $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Bs.}$ .....	238
8. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Ba.}$ ..	238
9. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Bs.}$ ..	239
10. Structure optimisée du produit $[\text{ABFeL}]^{2+}$ .....	239

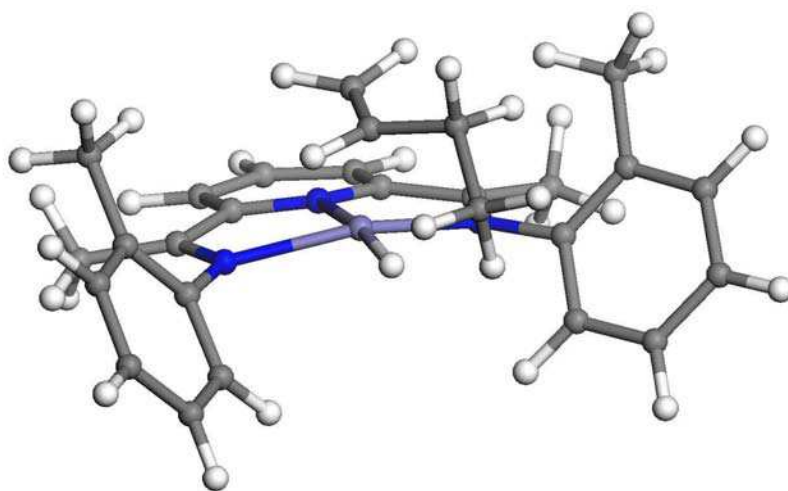
### Contenu.

Nous présentons dans cette annexe, relative au chapitre V, les différentes structures optimisées correspondant aux états intermédiaires de tous les chemins de réaction qui conduisent à la formation du produit **ABFeL**. Pour chaque structure, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes de carbone en gris, les atomes d'azote en bleu foncé et l'atome de fer est en violet.

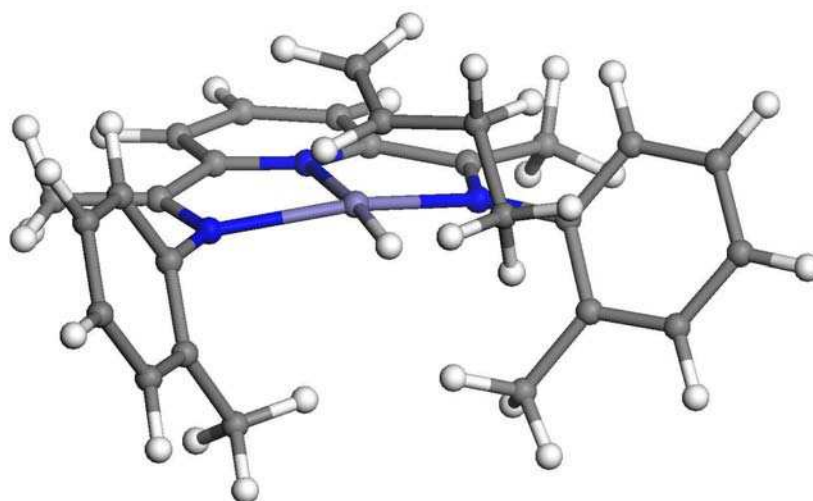


1. Structure optimisée du complexe- $\pi$   $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{Aa.}$

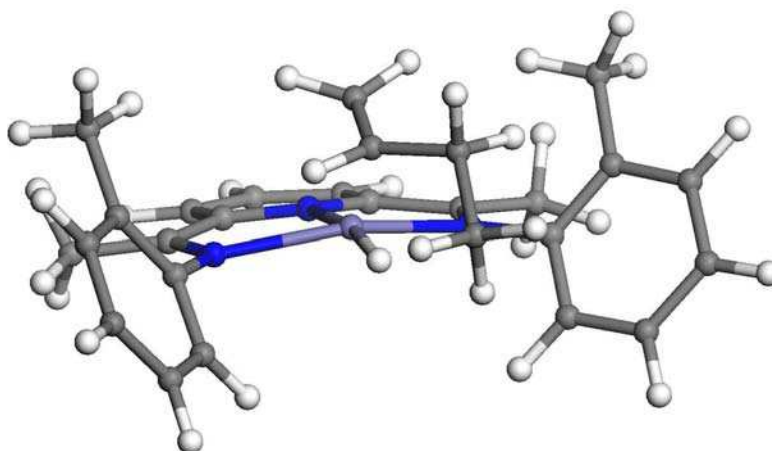
## ANNEXE A



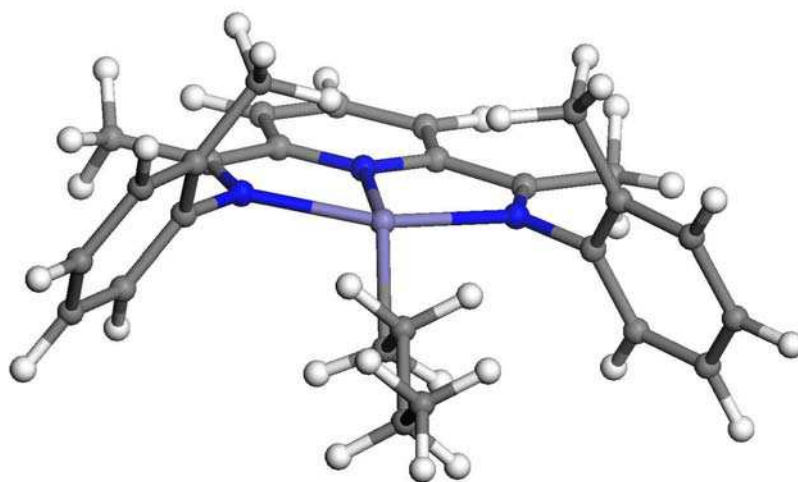
2. Structure optimisée du complexe- $\pi$   $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{As}$ .



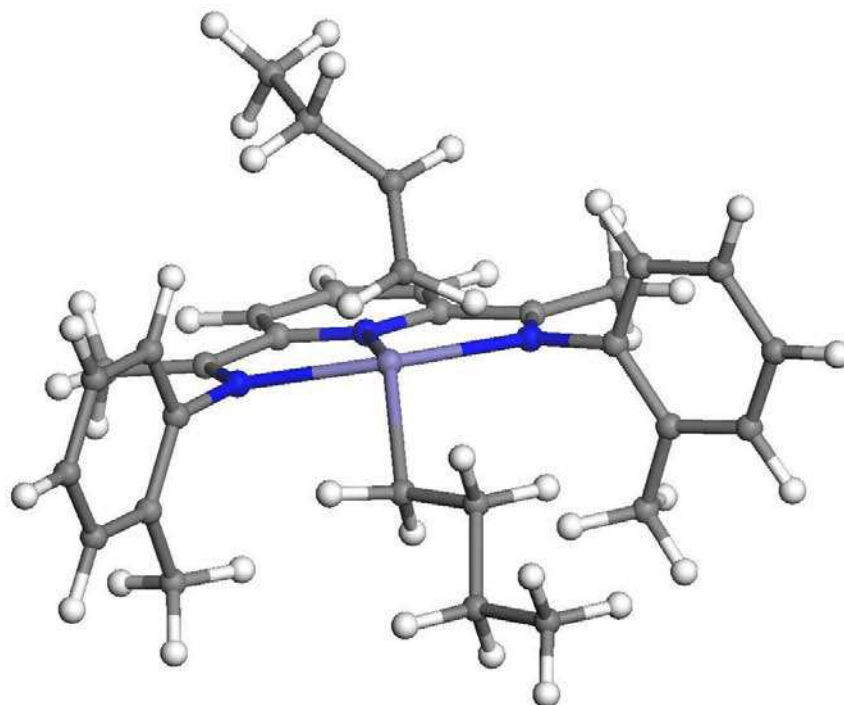
3. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion  $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{Aa}$ .



4. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion  $[\text{LFeH}]^{2+} + \text{As}$ .

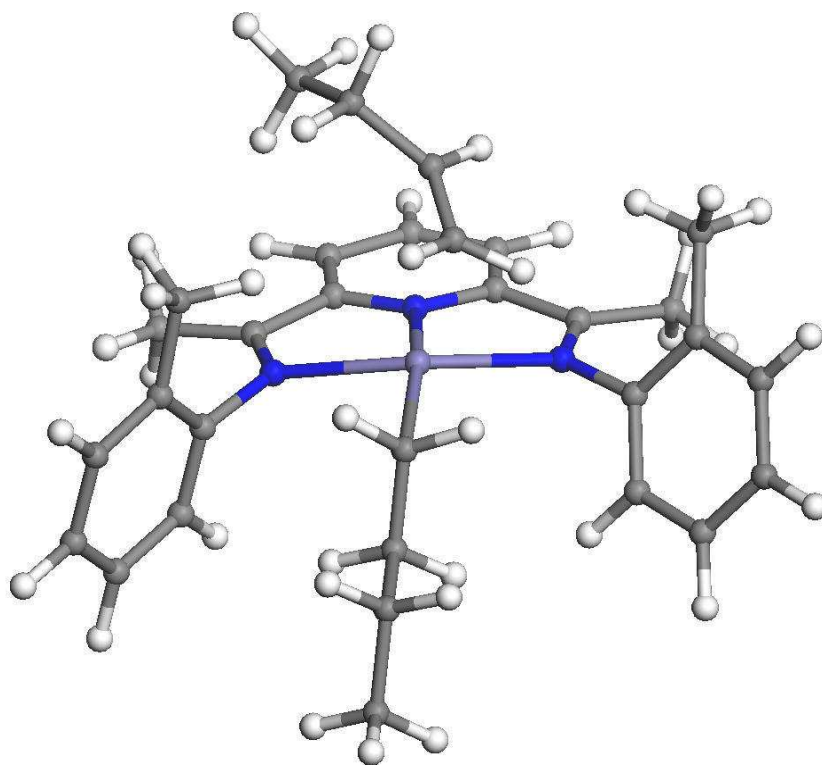


5. Structure optimisée du produit  $[AFeL]^{2+}$ .

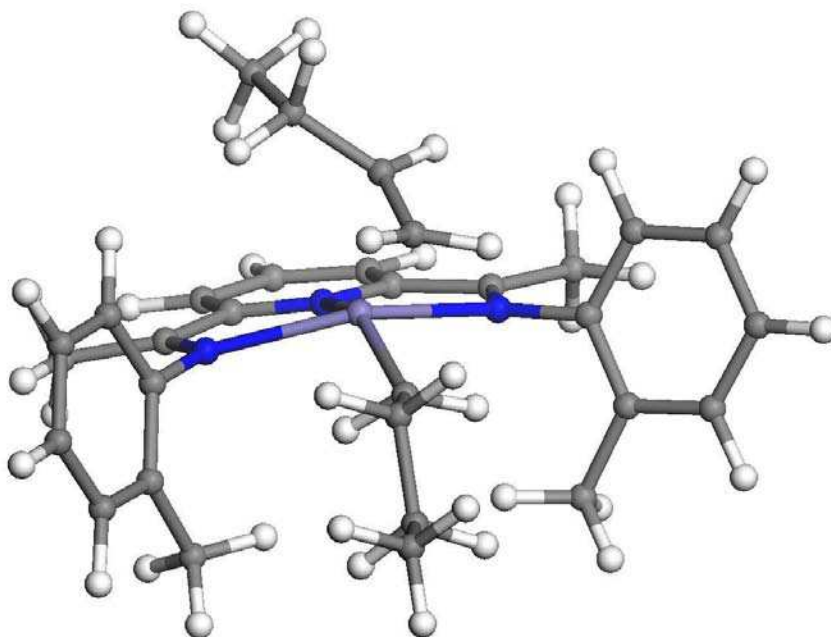


6. Structure optimisée du complexe- $\pi$   $[AFeL]^{2+} + Ba$ .

## ANNEXE A

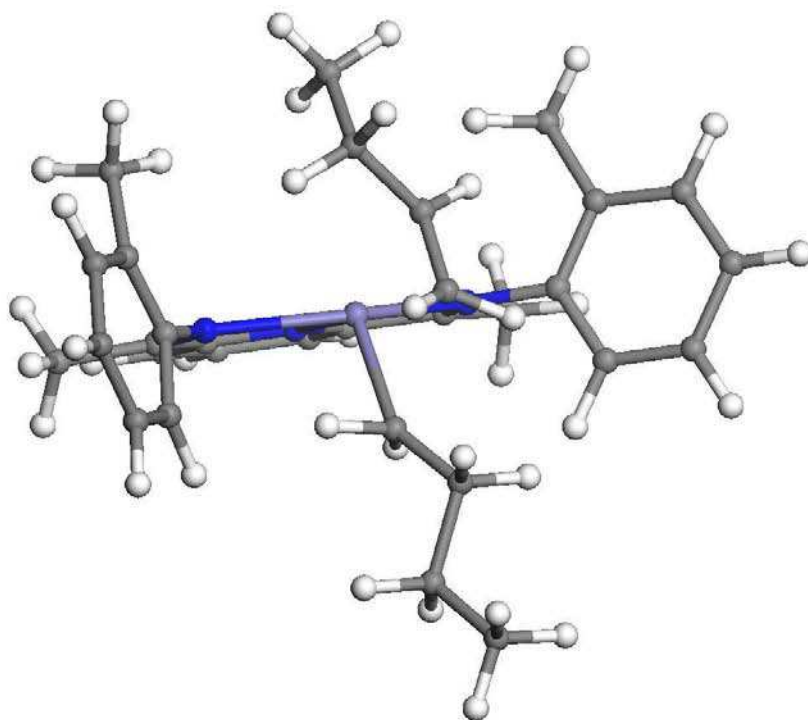


7. Structure optimisée du complexe- $\pi$   $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Bs}$ .

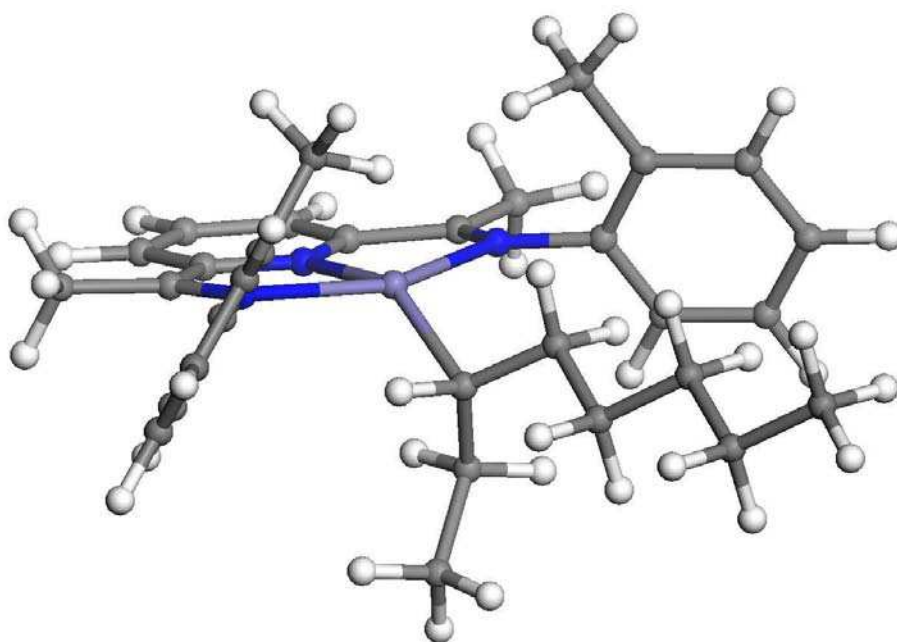


8. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion  $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Ba}$ .

## ANNEXE A



9. Structure optimisée de l'état de transition pour la réaction d'insertion  $[\text{AFeL}]^{2+} + \text{Bs}$ .



10. Structure optimisée du produit  $[\text{ABFeL}]^{2+}$ .

## ANNEXE A



## ANNEXE B

Contenu. ....	241
1. Tableau présentant la distribution (en %) des différentes coupes issues de la polymérisation d'éthylène pour un coefficient Schulz-Flory ( $\alpha$ ) donné. ....	242
2. Schéma détaillant le label utilisé dans les tableaux 3, 4 et 5. ....	242
3. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les complexes- $\pi$ relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI. ....	243
4. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les états de transition des réactions d'insertion relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI. ....	244
5. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les états de transition des réactions de BHT relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI. ....	245

### Contenu.

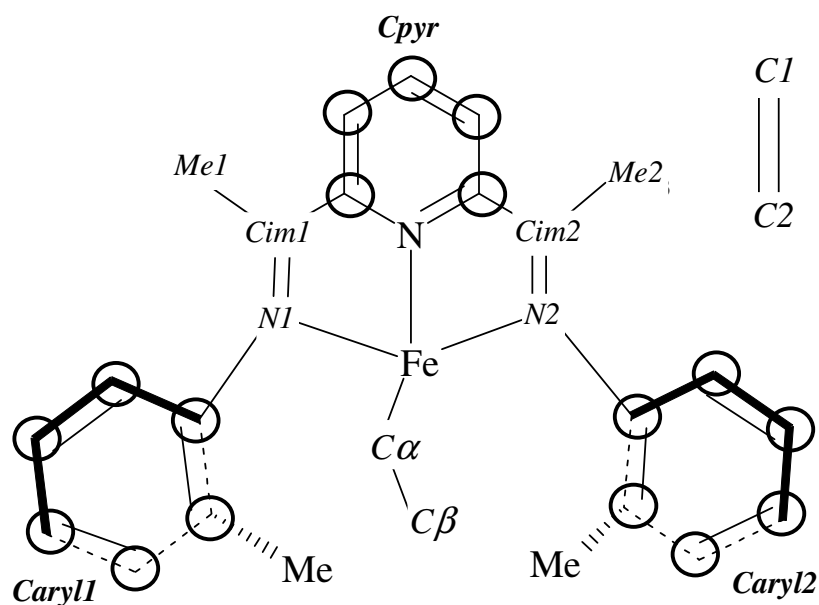
Nous présentons dans cette annexe, relative au chapitre VI, le tableau 1 qui fournit une information sur la distribution (en %) des produits de polymérisation de l'éthylène (classés par coupes C4, C6, etc) en fonction de différentes valeurs (0,1 à 0,85) du coefficient Schulz-Flory ( $\alpha$ ).

Nous présentons également les tableaux 3, 4 et 5 qui montrent différentes valeurs de charges atomiques NBO dans les catalyseurs A, B, C, D, E et F, calculées pour les complexes- $\pi$  (tableau 3) et les états de transition des réactions d'insertion C2 à C4 (tableau 4) et de BHT correspondantes (tableau 5) ; le schéma 2 permet de décrire le label utilisé dans ces tableaux.

## ANNEXE B

	Distribution (%) des différentes coupes selon la valeur $\alpha$										
$\alpha$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85
C4	85,5	71,2	57,7	45,0	33,3	22,9	18,2	13,9	10,0	6,7	3,9
C6	12,8	21,3	25,9	27,0	25,0	20,6	17,7	14,5	11,3	8,0	5,0
C8	1,7	5,7	10,4	14,4	16,7	16,5	15,3	13,6	11,3	8,5	5,7
C10	0,0	1,4	3,9	7,2	10,4	12,3	12,5	11,9	10,6	8,5	6,0
C12	0,0	0,3	1,4	3,5	6,3	8,9	9,7	10,0	9,5	8,2	6,1
C14	0,0	0,1	0,5	1,8	3,7	6,2	7,4	8,1	8,3	7,7	6,1
C16	0,0	0,0	0,2	0,7	2,1	4,3	5,5	6,5	7,1	7,0	5,9
C18	0,0	0,0	0,1	0,3	1,2	2,9	4,0	5,1	6,0	6,3	5,7
C20	0,0	0,0	0,0	0,2	0,7	1,9	2,9	4,0	5,0	5,6	5,3
C22	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	1,3	2,1	3,1	4,1	4,9	5,0
C24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,8	1,5	2,4	3,4	4,3	4,6
C26	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	1,0	1,8	2,8	3,7	4,3
C28	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,7	1,3	2,2	3,2	3,9
C30	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,5	1,0	1,8	2,8	3,6
C30 <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	1,0	2,9	6,8	14,7	29,0
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

1. Tableau présentant la distribution (en %) des différentes coupes issues de la polymérisation d'éthylène pour un coefficient Schulz-Flory ( $\alpha$ ) donné.



2. Schéma détaillant le label utilisé dans les tableaux 3, 4 et 5.

## ANNEXE B

Localisation de la charge	<i>Charges atomiques NBO</i>					
	<b>Catalyseurs</b>					
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Fe	1,353	1,366	1,358	1,385	1,375	1,386
Npyr	-0,544	-0,543	-0,546	-0,537	-0,538	-0,539
N1	-0,564	-0,554	-0,568	-0,563	-0,556	-0,555
N2	-0,547	-0,548	-0,554	-0,559	-0,553	-0,551
Cpyr	-0,178	-0,205	-0,175	-0,186	-0,195	-0,200
Cim1	0,380	0,348	0,381	0,383	0,372	0,367
Cim2	0,368	0,347	0,371	0,381	0,370	0,366
Caryl1	-0,298	-0,597	0,021	-0,740	-0,841	-0,827
Caryl2	-0,293	-0,604	0,026	-0,741	-0,841	-0,830
Me1	0,108	0,099	0,109	0,111	0,107	0,107
Me2	0,104	0,099	0,106	0,110	0,107	0,106
C1	-0,465	-0,477	-0,469	-0,466	-0,472	-0,468
C2	-0,497	-0,469	-0,499	-0,479	-0,473	-0,451
C $\alpha$	-0,496	-0,537	-0,491	-0,527	-0,527	-0,541
C $\beta$	-0,788	-0,773	-0,789	-0,768	-0,762	-0,756

3. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les **complexes- $\pi$**  relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI.

## ANNEXE B

Localisation de la charge	<i>Charges atomiques NBO</i>					
	<b>Catalyseurs</b>					
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Fe	1,237	1,232	1,240	1,259	1,257	1,260
Npyr	-0,544	-0,550	-0,546	-0,526	-0,534	-0,525
N1	-0,532	-0,530	-0,536	-0,544	-0,544	-0,547
N2	-0,537	-0,540	-0,540	-0,548	-0,542	-0,541
Cpyr	-0,176	-0,188	-0,173	-0,179	-0,181	-0,189
Cim1	0,352	0,323	0,352	0,361	0,352	0,351
Cim2	0,355	0,337	0,356	0,369	0,357	0,350
Caryl1	-0,309	-0,622	0,015	-0,765	-0,871	-0,855
Caryl2	-0,313	-0,624	0,007	-0,762	-0,865	-0,854
Me1	0,096	0,085	0,097	0,098	0,095	0,092
Me2	0,095	0,090	0,096	0,101	0,097	0,095
C1	-0,510	-0,507	-0,511	-0,508	-0,506	-0,528
C2	-0,472	-0,468	-0,473	-0,463	-0,461	-0,462
C $\alpha$	-0,477	-0,492	-0,477	-0,490	-0,496	-0,475
C $\beta$	-0,784	-0,781	-0,786	-0,785	-0,774	-0,772

4. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les **états de transition des réactions d'insertion** relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI.

## ANNEXE B

Localisation de la charge	<i>Charges atomiques NBO</i>					
	<b>Catalyseurs</b>					
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
Fe	0,646	0,642	0,649	0,663	0,657	0,636
Npyr	-0,418	-0,420	-0,418	-0,419	-0,419	-0,404
N1	-0,454	-0,451	-0,435	-0,453	-0,449	-0,414
N2	-0,430	-0,421	-0,457	-0,435	-0,421	-0,447
Cpyr	-0,154	-0,177	-0,151	-0,155	-0,164	-0,177
Cim1	0,362	0,346	0,353	0,365	0,355	0,341
Cim2	0,350	0,319	0,363	0,352	0,334	0,360
Caryl1	-0,294	-0,625	0,030	-0,744	-0,853	-0,831
Caryl2	-0,288	-0,593	0,024	-0,731	-0,832	-0,835
Me1	0,106	0,102	0,105	0,107	0,107	0,102
Me2	0,104	0,094	0,108	0,104	0,102	0,107
C1	-0,451	-0,455	-0,450	-0,460	-0,450	-0,457
C2	-0,534	-0,534	-0,533	-0,528	-0,533	-0,542
C $\alpha$	-0,437	-0,449	-0,437	-0,419	-0,441	-0,432
C $\beta$	-0,539	-0,531	-0,539	-0,558	-0,533	-0,529

5. Tableau rapportant la valeur des charges atomiques nettes NBO pour les **états de transition des réactions de BHT** relatifs aux catalyseurs A, B, C, D, E et F étudiés au chapitre VI.

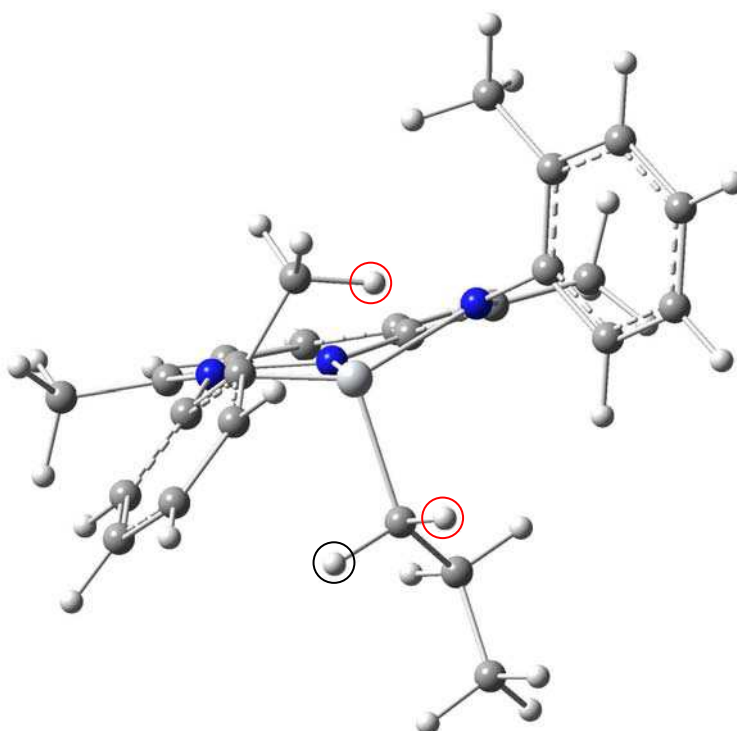
## ANNEXE B

## ANNEXE C

Contenu. ....	248
1. Structure optimisée de $Ti_{II}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	248
2. Structure optimisée de $Ti_{IV}^{\beta\delta^*}$ : charge = +3, multiplicité = 1. ....	249
3. Structure optimisée de $Ti_{IV}^{\gamma\delta^*}$ : charge = +3, multiplicité = 1. ....	249
4. Structure optimisée de $V_{II}^{\beta}$ : charge = +1, multiplicité = 2. ....	249
5. Structure optimisée de $V_{III}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}^*}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	250
6. Structure optimisée de $V_{III}^{\beta\hat{\delta}}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	250
7. Structure optimisée de $V_{III}^{\gamma\delta^*}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	251
8. Structure optimisée de $Cr_{II}^{\beta\delta}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	251
9. Structure optimisée de $Cr_{II}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	252
10. Structure optimisée de $Cr_{II}^{\alpha\beta\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	252
11. Structure optimisée de $Mn_{II}^{\alpha\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 2. ....	253
12. Structure optimisée de $Mn_{II}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 2. ....	253
13. Structure optimisée de $Mn_{II}^{\beta}$ : charge = +1, multiplicité = 2. ....	254
14. Structure optimisée de $Mn_{II}^{\gamma\delta^*}$ : charge = +1, multiplicité = 2. ....	254
15. Structure optimisée de $Fe_{III}^{\alpha\delta}$ : charge = +2, multiplicité = 2. ....	255
16. Structure optimisée de $Fe_{III}^{\beta\delta^*}$ : charge = +2, multiplicité = 2. ....	255
17. Structure optimisée de $Fe_{II}^{\gamma}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	255
18. Structure optimisée de $Fe_{III}^{\hat{\delta}}$ : charge = +1, multiplicité = 1. ....	256
19. Structure optimisée de $Co_{III}^{\alpha}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	256
20. Structure optimisée de $Co_{III}^{\beta\delta^*}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	257
21. Structure optimisée de $Co_{III}^{\gamma}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	257
22. Structure optimisée de $Co_{III}^{\hat{\delta}}$ : charge = +2, multiplicité = 1. ....	258
23. Structure optimisée de $Ni_{IV}^{\beta\delta^*}$ : charge = +3, multiplicité = 1. ....	258

**Contenu.**

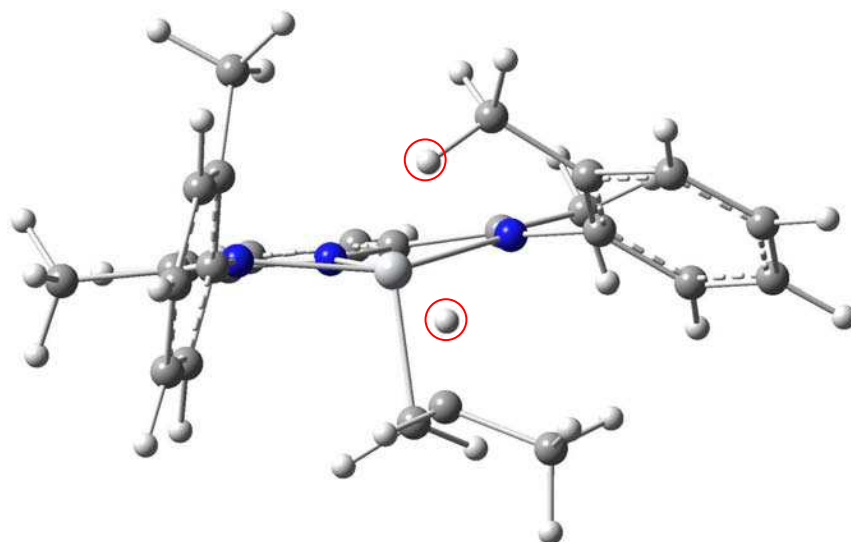
Nous présentons dans cette annexe les structures optimisées relatives aux 23 complexes étudiés dans le chapitre VII. Sur chaque figure, un cercle rouge indiquera un atome d'hydrogène agostique principal, tandis qu'un cercle noir indiquera un atome d'hydrogène agostique secondaire ; les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes de carbone en gris et les atomes d'azote en bleu foncé.



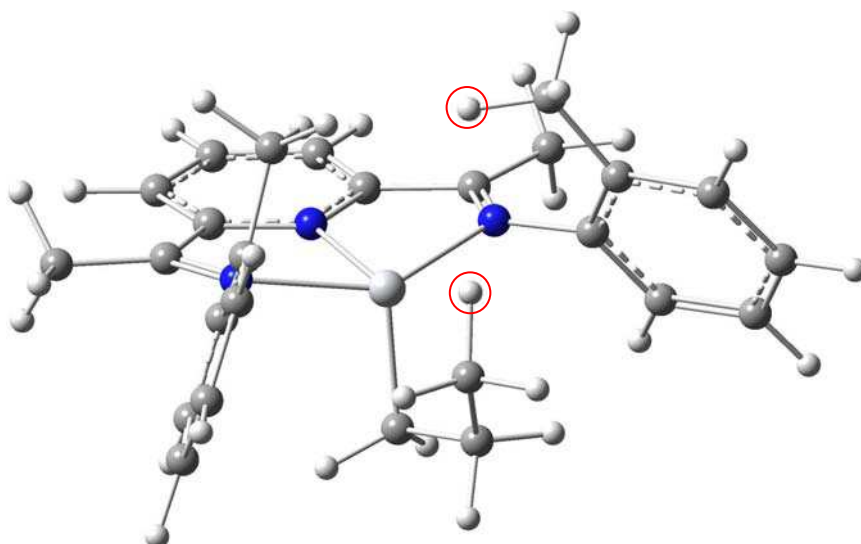
1. Structure optimisée de  $Ti_{II}^{\alpha\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 1.



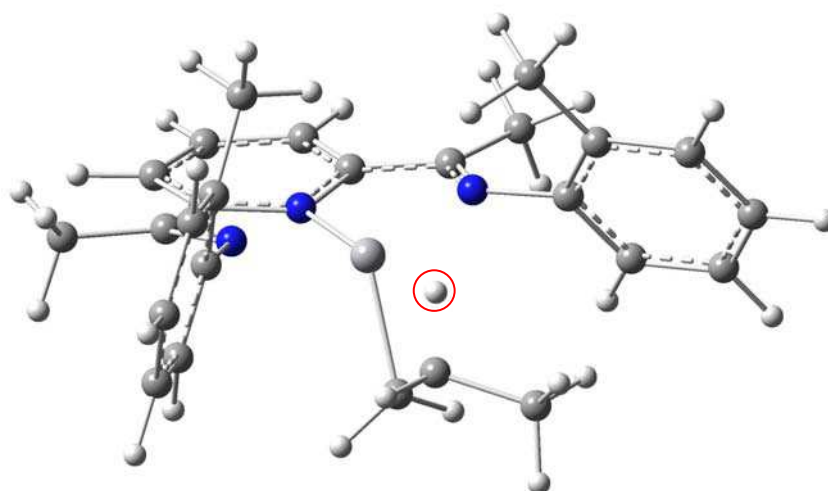
## ANNEXE C



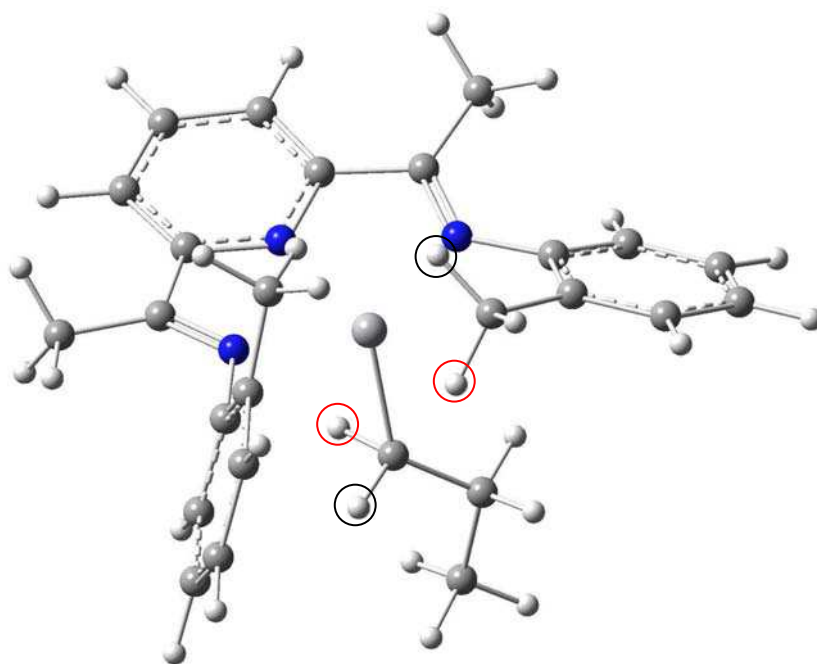
2. Structure optimisée de  $Ti_{IV}^{\beta\delta'}$  : charge = +3, multiplicité = 1.



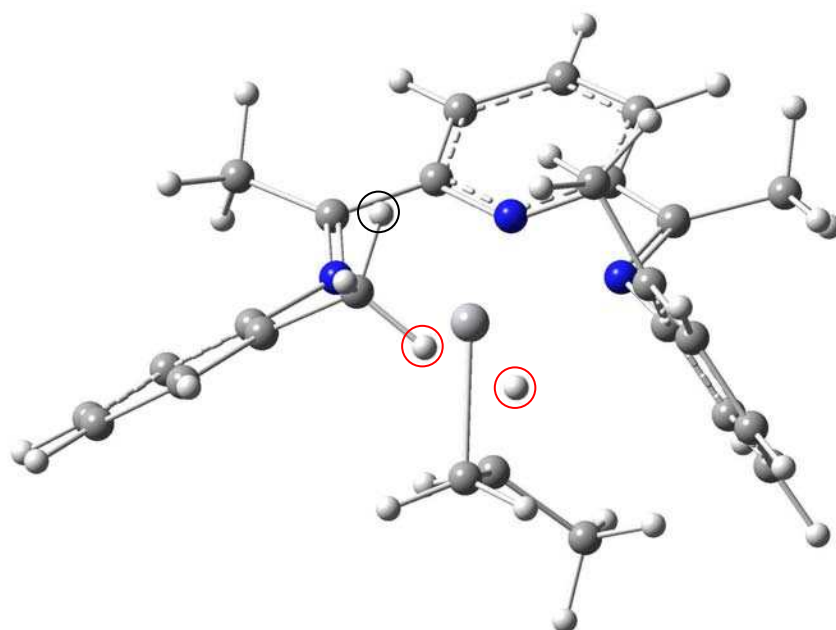
3. Structure optimisée de  $Ti_{IV}^{\gamma\delta'}$  : charge = +3, multiplicité = 1.



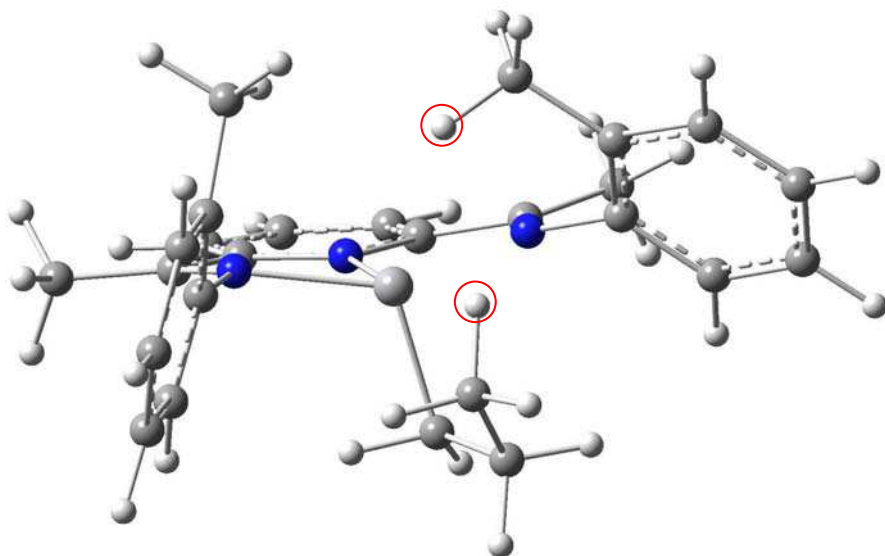
4. Structure optimisée de  $V_{II}^{\beta}$  : charge = +1, multiplicité = 2.



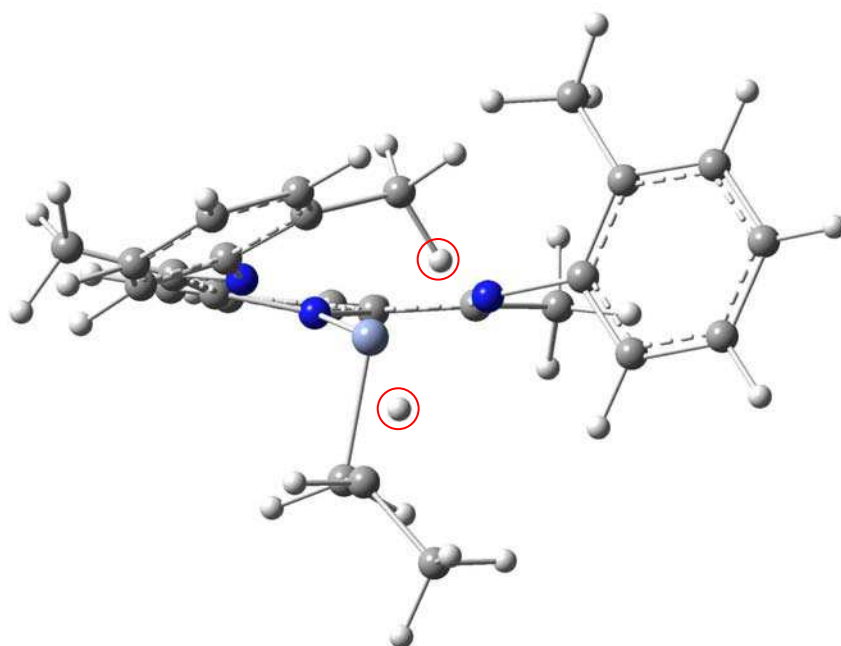
5. Structure optimisée de  $V_{III}^{\hat{\alpha}\hat{\delta}^+}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



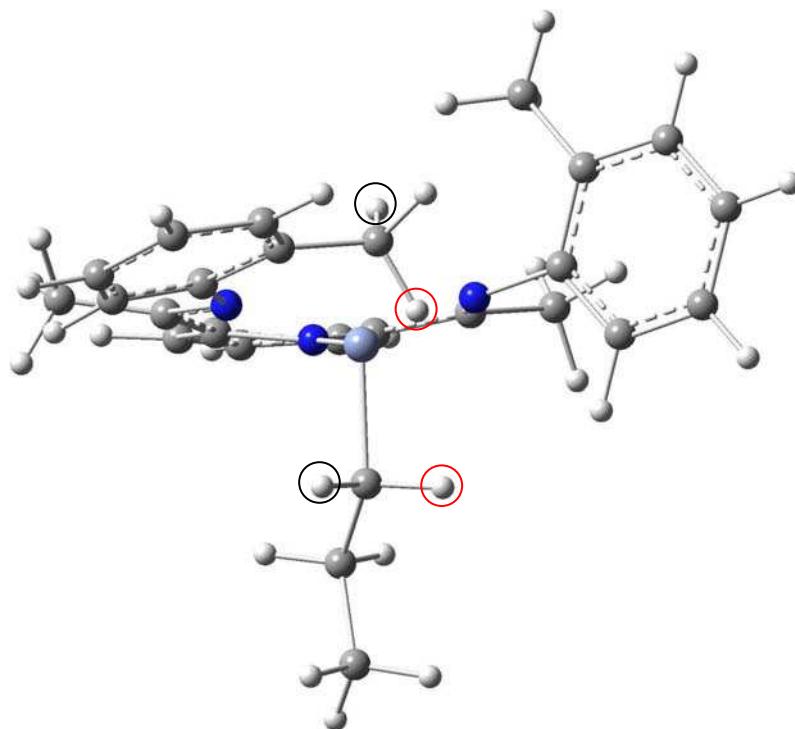
6. Structure optimisée de  $V_{III}^{\beta\delta}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



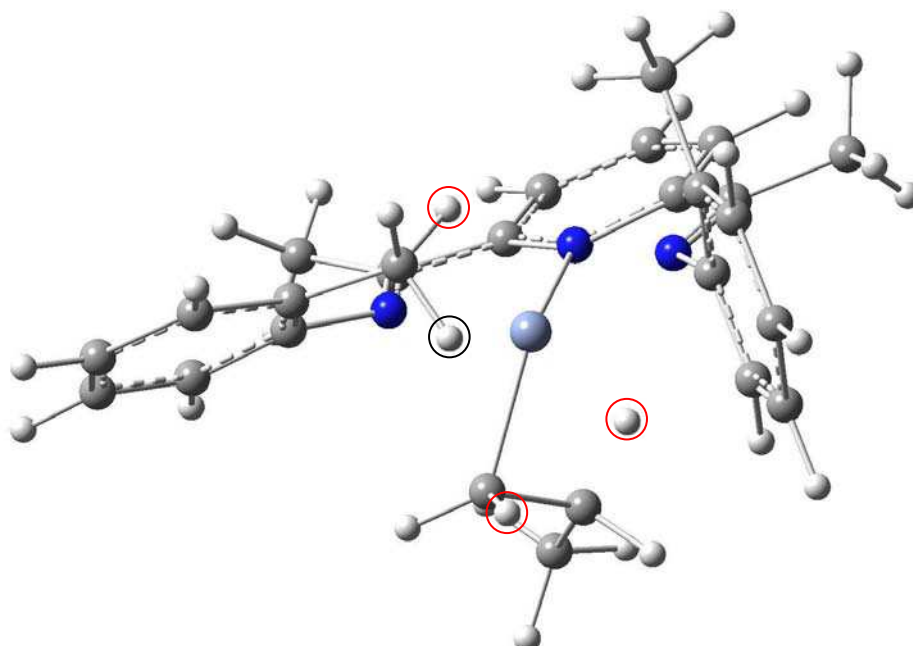
7. Structure optimisée de  $V_{III}^{\gamma\delta'}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



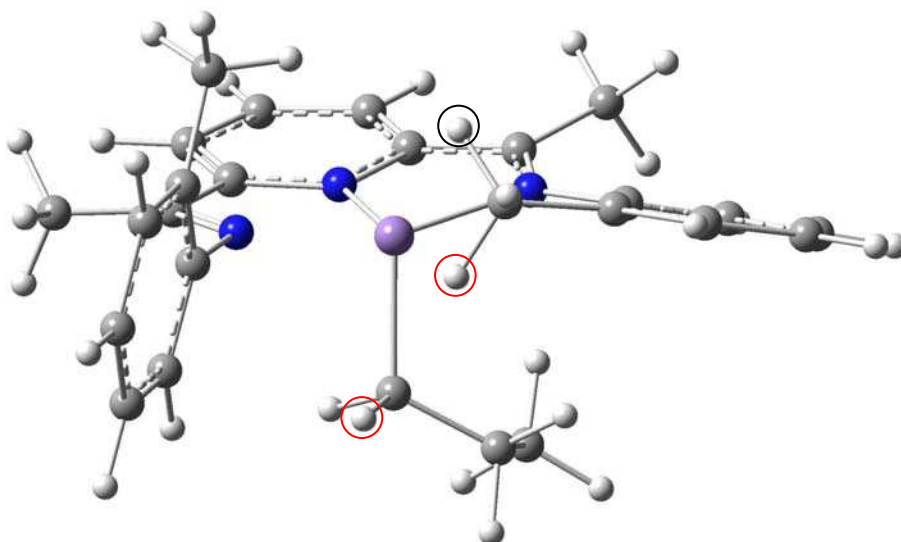
8. Structure optimisée de  $Cr_{II}^{\beta\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 1.



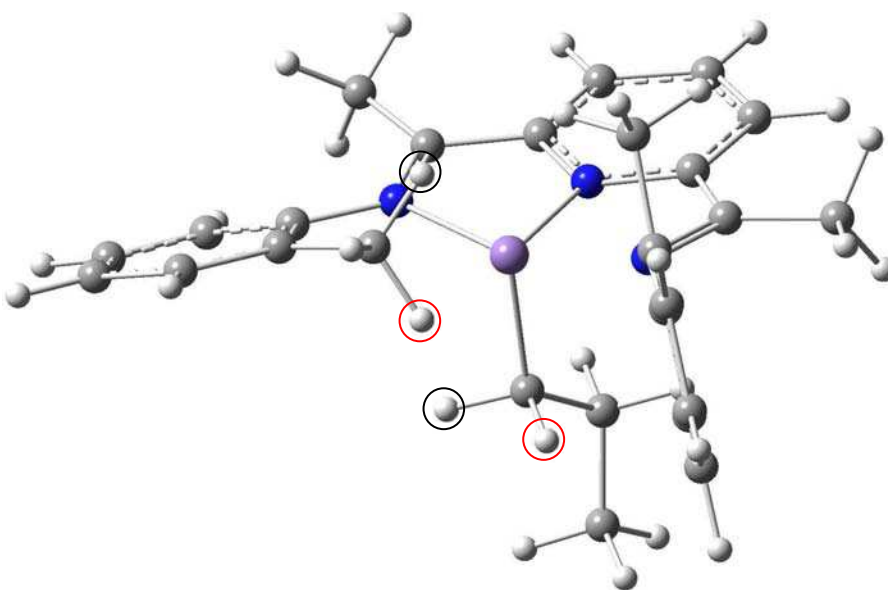
9. Structure optimisée de  $Cr_{II}^{\alpha\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 1.



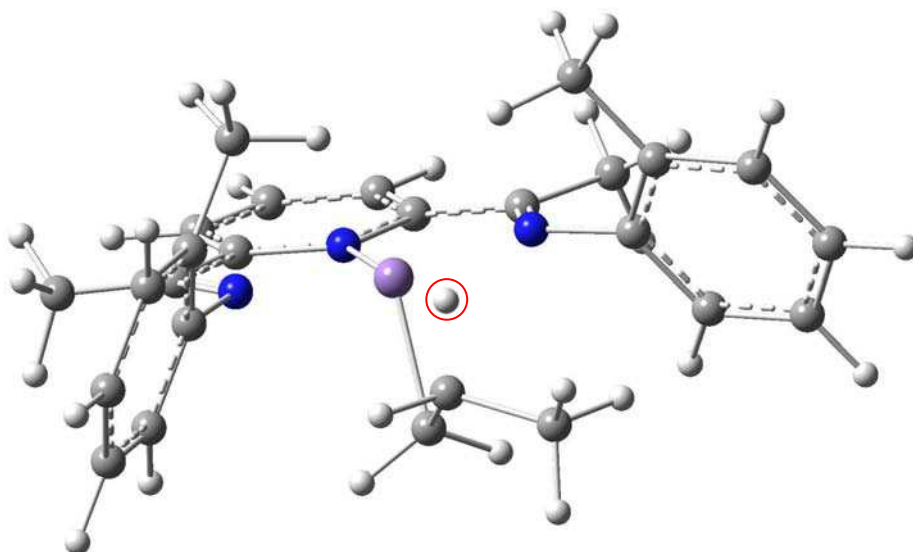
10. Structure optimisée de  $Cr_{II}^{\alpha\beta\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 1.



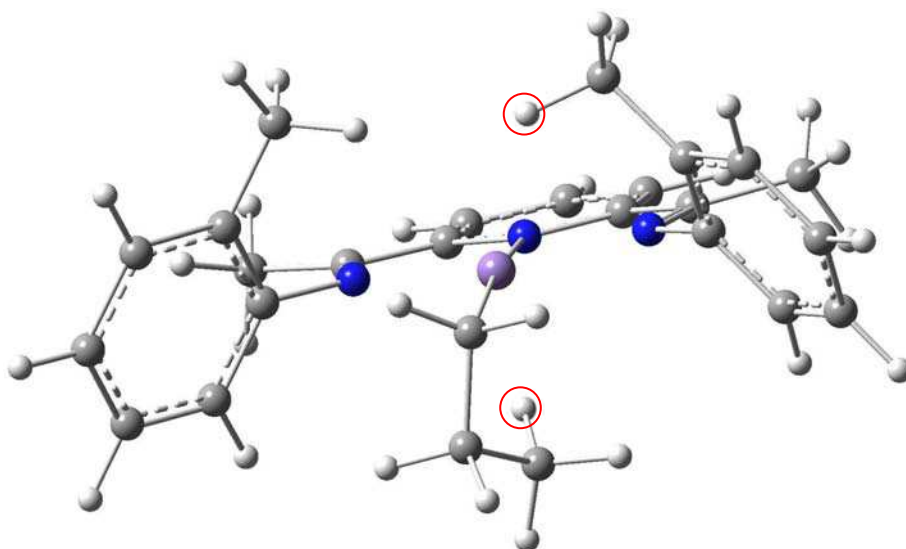
11. Structure optimisée de  $Mn_{II}^{\alpha\delta'}$  : charge = +1, multiplicité = 2.



12. Structure optimisée de  $Mn_{II}^{\alpha\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 2.

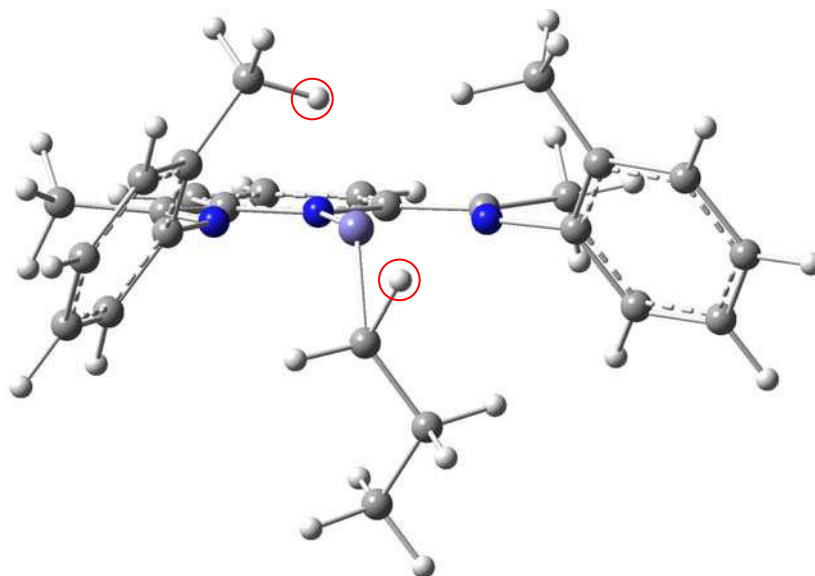


13. Structure optimisée de  $Mn_H^\beta$  : charge = +1, multiplicité = 2.

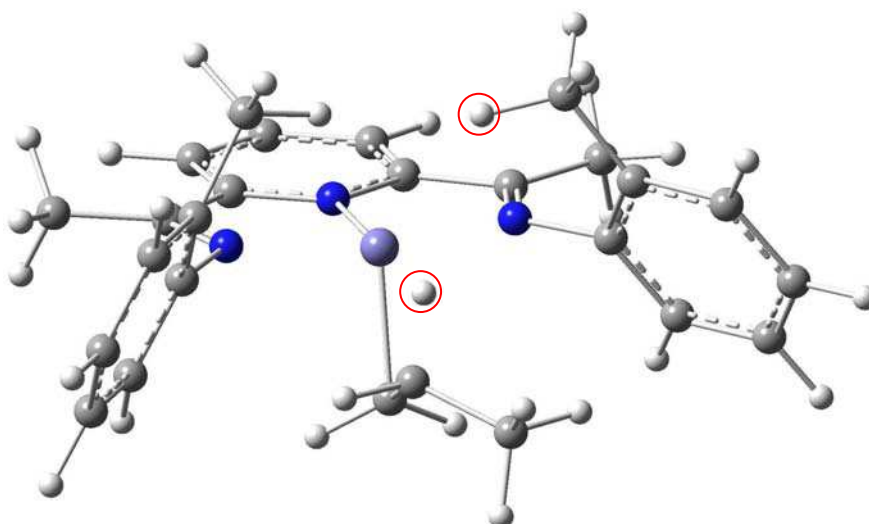


14. Structure optimisée de  $Mn_H^{\gamma\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 2.

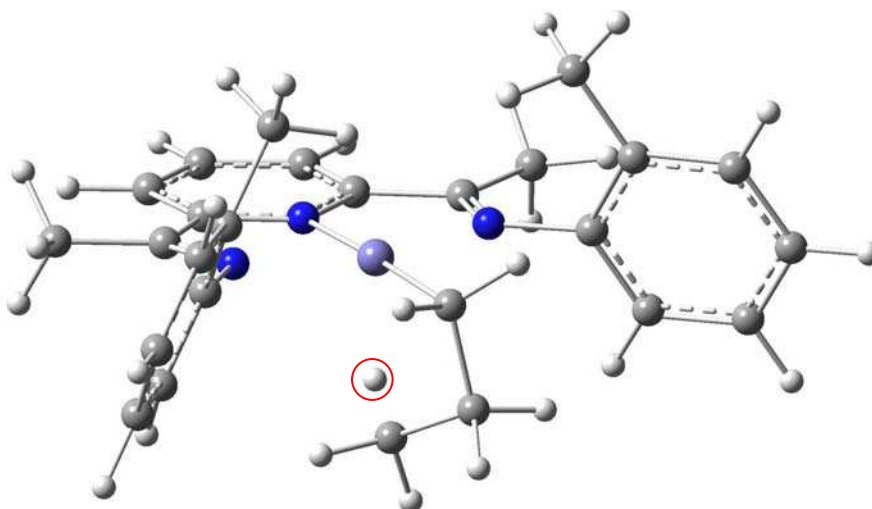
## ANNEXE C



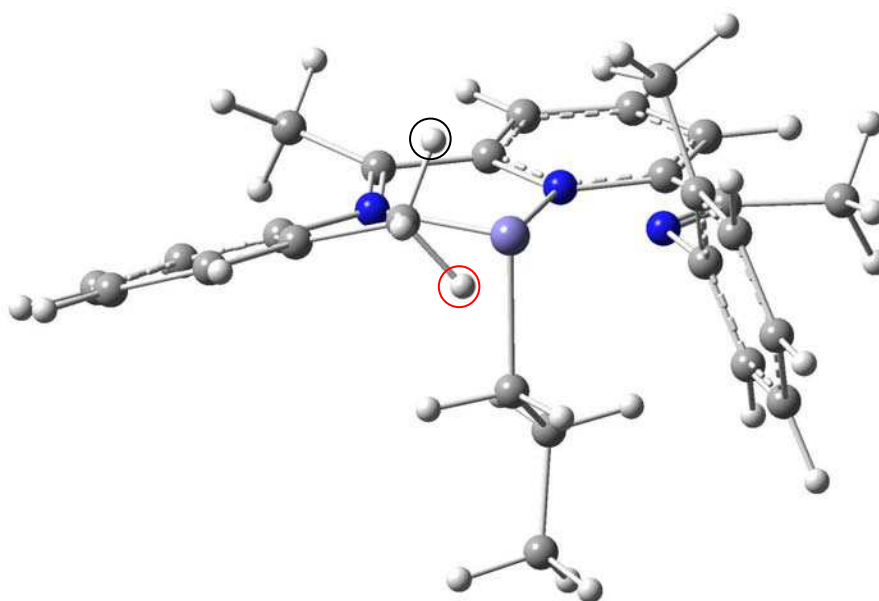
15. Structure optimisée de  $Fe_{III}^{\alpha\delta}$  : charge = +2, multiplicité = 2.



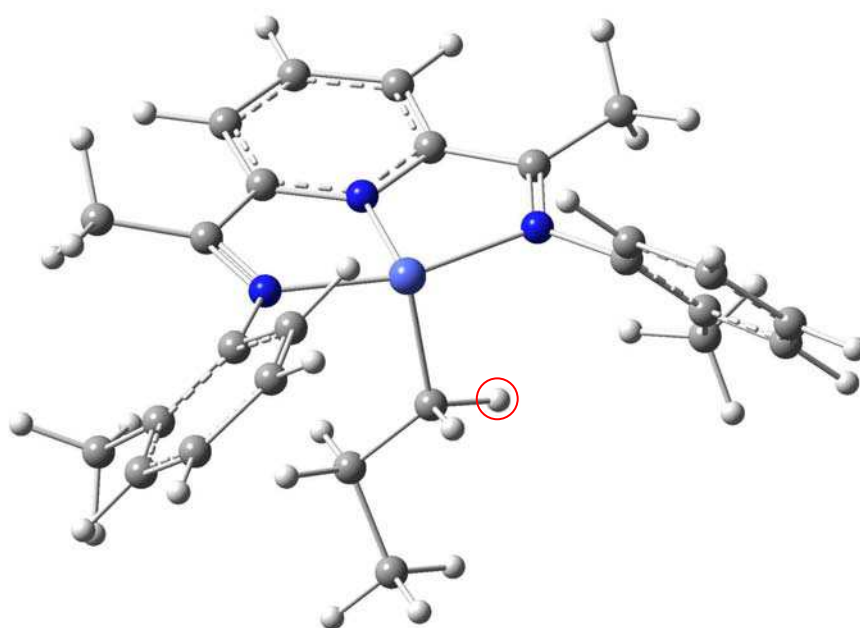
16. Structure optimisée de  $Fe_{III}^{\beta\delta}$  : charge = +2, multiplicité = 2.



17. Structure optimisée de  $Fe_{II}^{\gamma}$  : charge = +1, multiplicité = 1.

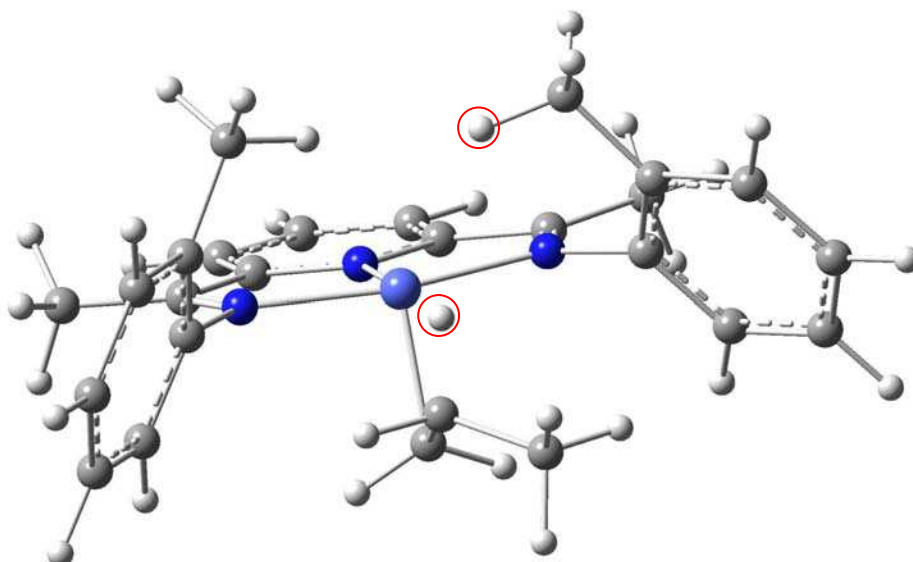


18. Structure optimisée de  $Fe_{III}^{\delta}$  : charge = +1, multiplicité = 1.

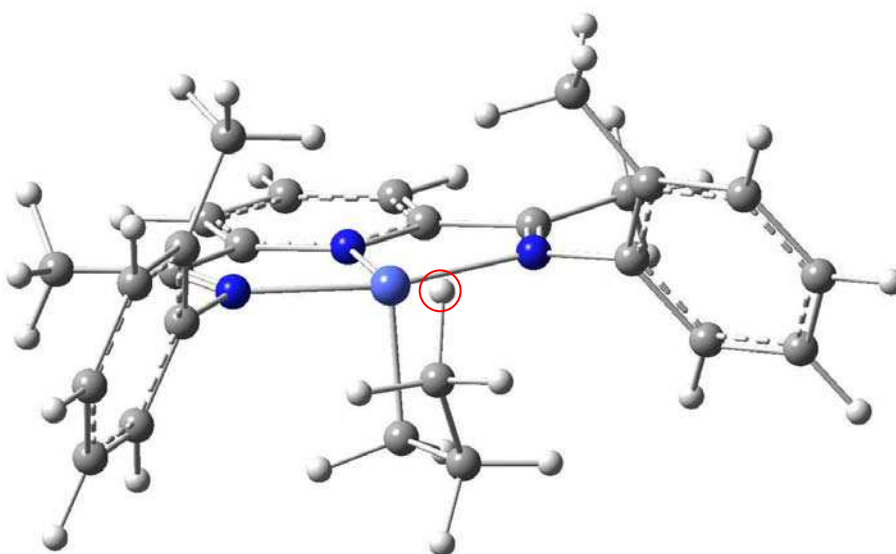


19. Structure optimisée de  $Co_{III}^{\alpha}$  : charge = +2, multiplicité = 1.

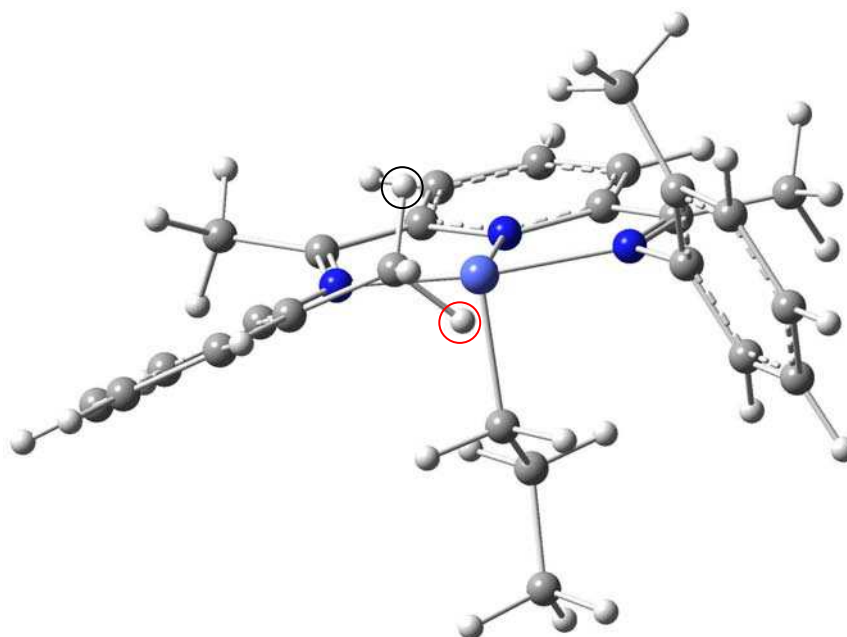




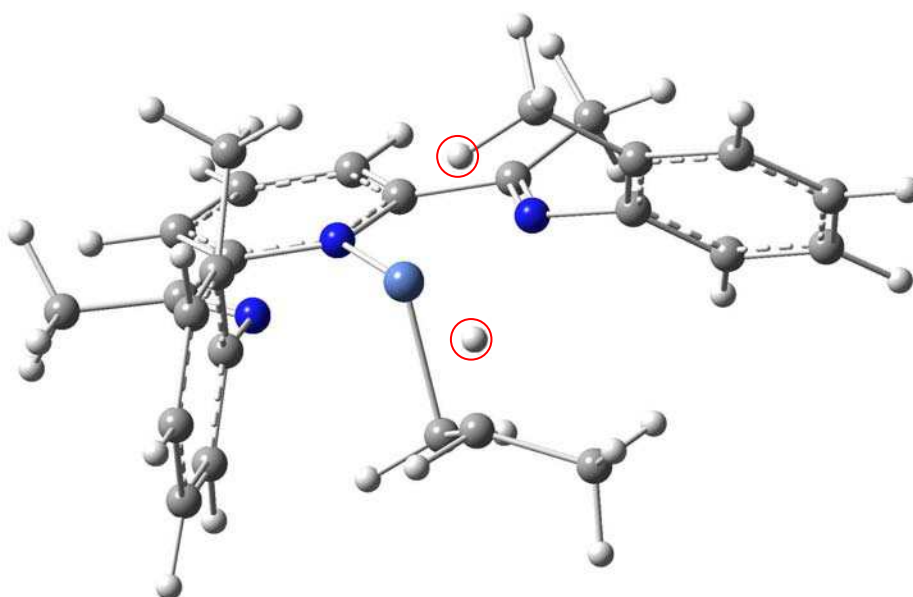
20. Structure optimisée de  $Co_{III}^{\beta\delta^+}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



21. Structure optimisée de  $Co_{III}^{\gamma}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



22. Structure optimisée de  $Co_{III}^{\delta}$  : charge = +2, multiplicité = 1.



23. Structure optimisée de  $Ni_{IV}^{\beta\delta'}$  : charge = +3, multiplicité = 1.

## ***Annexe D***



## Evidence for the Iron(III) Oxidation State in Bis(imino)pyridine Catalysts. A Density Functional Theory Study

Roman Raucoules,<sup>†,‡</sup> Theodorus de Bruin,<sup>\*,†</sup> Pascal Raybaud,<sup>§</sup> and Carlo Adamo<sup>‡</sup>

IFP, Direction Chimie et Physico-chimie Appliquées, 1-4 Avenue de Bois Préau, 92852 Reuil-Malmaison Cedex, France, Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique, CNRS UMR 7575, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France, and IFP, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

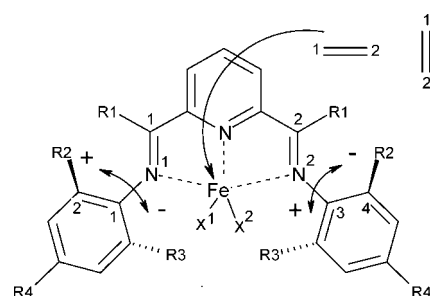
Received November 7, 2007

We report a theoretical analysis based on density functional theory devoted to the study of the activated iron bis(imino)pyridine catalysts  $\{[2,6-(2-C_6H_4(CH_3))_2-C_5H_3N]Fe^mR_x\}^{n-x}$  ( $n = 2, 3$ ;  $x = 1, 2$ ;  $R = Me, Cl$ ). The aim of this work is to obtain detailed information on the nature (oxidation state and spin multiplicity) of the iron active species, by studying the coordination and insertion of the first ethylene molecule with the 10 most reasonable activated species that can be formed out of  $\{[2,6-(2-C_6H_4(CH_3))_2-C_5H_3N]FeCl_2\}$  after reaction with MAO. The relatively small exothermicity of the coordination reaction of ethylene, calculated for disubstituted species, allowed us to exclude them from further examination. The coordination and insertion reaction pathway for the two most reactive activated catalysts, i.e., monomethylated Fe(III) and Fe(II) species, were then evaluated on the B3LYP/Lacvp\*\* potential energy surface (PES), taking into account all possible spin states and several coordination modes of the ethylene molecule. These reactions take place at the quintet PES for the Fe(II) and quartet PES for the Fe(III) species. For the latter, more favorable reaction and activation enthalpies for the insertion reaction were calculated: Fe(II),  $\Delta H(298\text{ K}) = -14.1\text{ kcal/mol}$  and  $\Delta H^\ddagger(298\text{ K}) = +21.6\text{ kcal/mol}$ ; Fe(III),  $\Delta H(298\text{ K}) = -22.8\text{ kcal/mol}$  and  $\Delta H^\ddagger(298\text{ K}) = +10.0\text{ kcal/mol}$ . Assuming similar insertion barriers for the second insertion reaction, the  $\beta$ -hydrogen transfer termination reaction ( $\Delta H^\ddagger = +11.9\text{ kcal/mol}$ ) is favored over further chain growth for  $[Fe^II Me]^+$ , whereas for  $[Fe^III Me]^{2+}$  catalyst chain growth and termination reaction are clearly in competition ( $\Delta H^\ddagger = +10.0$  and  $+12.1\text{ kcal/mol}$ , respectively). On the basis of these results, we conclude that the most activated species has oxidation state III and is likely expected to produce oligomers in agreement with results from experimental studies.

### 1. Introduction

Understanding and developing efficient catalysts for olefin oligo- and polymerization have been very important topics in chemistry during the last 50 years. In 1955 and 1956, Ziegler and Natta launched the first generation of group 4 metal based (Ti, Zr, V) catalysts active in heterogeneous olefin polymerization,<sup>1</sup> and Natta and Breslow showed independently in 1957 that  $TiCl_2(Cp)_2$  could be activated by  $Et_3Al$  or  $Et_2AlCl$  to yield a homogeneous olefin polymerization catalyst.<sup>2</sup> In the late 1970s Sinn and Kaminsky reported that methylaluminoxane (MAO) is extremely efficient at activating group 4 metallocenes<sup>3</sup> and improved activities for  $\alpha$ -olefin polymerizations have been reported.<sup>4</sup> In 1998, Brookhart and Gibson independently discovered that MAO-activated iron bis(imino)pyridine (see Scheme

Scheme 1. Labeling of the Activated Iron Bis(imino)pyridine Catalysts



1:  $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, \text{alkyls}$ ;  $X_1 = X_2 = Cl$ )<sup>5</sup> yielded activities (in particular for the conversion of ethylene into high-density polyethylene) that were as high as those of group 4 metallocenes, also activated by MAO.

Since 2002, different research groups have shown that the oligomerization of olefins could be obtained to the detriment

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: theodorus.de-bruin@ifp.fr.

<sup>†</sup> IFP, Direction Chimie et Physico-chimie Appliquées.

<sup>‡</sup> Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

<sup>§</sup> IFP, Direction Catalyse et Séparation.

(1) (a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Martin, H.; Breil, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541. (b) Natta, G. *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393.

(2) (a) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2975. (b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072.

(3) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.

(4) (a) Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, 4, 417. (b) Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.

(5) (a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049. (b) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143. (c) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849. (d) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728. (e) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. *J. Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2221.

of polymerization by fine-tuning the nature and the size of the substituents on the aryl groups: the presence of two substituents at the two ortho positions (i.e., R2, R3  $\neq$  H in Scheme 1) of the two aryl groups preferentially yields long-chain polymers, whereas with the occupation of only one ortho position (i.e., R2  $\neq$  H and R3 = H) selective oligomers can be produced.<sup>6</sup>

Today, it remains a challenging task to fully rationalize these experimental outcomes. Even more fundamentally, several studies diverge upon the exact oxidation degree of the iron ion. Gibson and co-workers accounted for Fe(III), on the basis of Mössbauer and EPR spectroscopy,<sup>7</sup> while the NMR and EPR studies of Talsi et al. concluded that the activation of the precatalyst by MAO results in Fe(II) species.<sup>8</sup> This latter conclusion was further supported by a communication of Chirik and co-workers, in which it was reported that iron dichloride precursors, after treatment with alkylolithiums and borate, yield polymers that are similar to those obtained after activation with MAO.<sup>9</sup> On the basis of experimental and theoretical results additional support for Fe(II) species was provided by Scott et al., who put forward that Fe(II) is coordinated to a bis(imino)pyridine ligand, which in turn is thought to possess a diradical dianion character, although the overall complex has a formal zerovalent state.<sup>10</sup> The diradical dianion of the ligand character was then further investigated by a computational study by Neese et al., in which it was found that electron transfer originates from a reorganization within the conjugated ligand and that there is no electron transfer from the metal center toward the ligand.<sup>11</sup>

Apart from the oxidation state, uncertainty also exists about the precise electronic structure of the iron species. In a theoretical study Ziegler and co-workers reported that the singlet electronic state of Fe(II) is the most favorable state for the propagation and the termination reaction.<sup>12</sup> Conversely, Morokuma et al.,<sup>13</sup> Zakharov et al.,<sup>8</sup> and Budzelaar

and co-workers<sup>14</sup> found, using a different density functional theory (DFT) method, that the electronic configuration of Fe(II) in the propagation reaction corresponds to a high (i.e., quintet or triplet) spin state.

Actually, these two important characteristics of the iron center, oxidation state and electronic configuration, in the iron bis(imino)pyridine complexes have still not been fully rationalized. It is thus of great importance to have a better understanding of the precise nature of the iron reaction center, before one can address and propose reaction mechanisms that intend to explain the selective formation of certain olefins or polymers.

We present here a theoretical study in which the nature of the iron species is characterized by carefully exploring the potential energy surface for the coordination and insertion reactions of an ethylene molecule for the 10 most reasonable activated species of {[2,6-(2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]FeCl<sub>2</sub>} after reaction with MAO, whose structure cannot be precisely assessed.<sup>15</sup> These species differ in oxidation state, electronic configuration, and ligand (X = Me, Cl). Naturally, the two main termination reactions, i.e.,  $\beta$ -hydrogen transfer and  $\beta$ -hydrogen elimination (BHE), will also be taken into account. On the basis of the energetics of these reactions, the nature of the most active species is then proposed.

## 2. Computational Methods

All of the DFT calculations have been performed with the functional B3LYP,<sup>16</sup> using its unrestricted formalism in combination with the pseudopotential LanL2DZ<sup>17</sup> on the iron atom and the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p) on the other atoms. All geometry optimizations and frequency analysis were realized with the Jaguar<sup>18</sup> program using the implemented pseudospectral method.<sup>19</sup> Frequency analyses have been performed on all intermediates of the two most reactive species to confirm the desired character of the stationary point and to evaluate thermodynamic contributions. For these species the energy is expressed in enthalpies calculated at  $T = 298$  K, whereas otherwise the electronic energy ( $E_{\text{scf}}$ ) is reported. Net atomic charges are calculated using natural population analysis.<sup>20</sup> Self-consistent field energies for bimolecular species have been corrected for the basis set superposition error using the Counterpoise correction method.<sup>21</sup> Atoms-in-molecules (AIM)<sup>22</sup> calculations have been realized with the Morphy software.<sup>23</sup>

(14) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13019.

(15) (a) Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4971. (b) Sinn, H. *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 27. (c) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Hoker, H. Eds. *Alumoxanes: Macromolecular Symposia 97*; Hutig and Wepf: Heidelberg, Germany, 1995. (d) Reddy, S. S.; Sivaram, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309. (e) Hackmann, M.; Rieger, B. *CATTECH* **1997**, *1*, 79, and references therein. (f) Chen, E. Y.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391. (g) Bryant, P. L.; Harwell, C. R.; Mrse, A. A.; Emery, E. F.; Gan, Z.; Caldwell, T.; Reyes, A. P.; Kuhns, P.; Hoyt, D. W.; Simeral, L. S.; Hall, R. W.; Butler, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12009.

(16) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(17) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

(18) Jaguar, version 7.0; Schrödinger, LLC, New York, 2007.

(19) (a) Friesner, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 39. (b) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1462. (c) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3522. (d) Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1163. (e) Ringnalda, M. N.; Belhadj, M.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3397. (f) Langlois, J. M.; Muller, R. P.; Coley, T. R.; Goddard, W. A., III; Ringnalda, M. N.; et al. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7488. (g) Friesner, R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3091.

(20) Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. NBO 5.0; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.

(21) (a) Jansen, H. B.; Ros, P. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 140. (b) Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.

(6) (a) Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994. (b) Kim, I.; Han, B. H.; Ha, Y.-S.; Ha, C.-S.; Park, D.-W. *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 281. (c) Chen, Y.; Chen, R.; Qian, C.; Dong, X.; Sun, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 4312. (d) Tellmann, K. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2005**, *24*, 280. (e) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Meli, A.; Passaglia, E.; Gragnoli, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 6087. (f) Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 9. (g) Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Zanolini, F.; Laschi, F.; Sommarzi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1620. (h) Galland, G. B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 339. (i) Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2411. (j) Wang, H.; Ma, Z.; Ke, Y.; Hu, Y. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1546. (k) Bluhm, M. E.; Folli, C.; Döring, M. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 13. (l) Schmidt, R.; Hammon, U.; Gottfried, S.; Welch, M. B.; Alt, H. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 476. (m) Britovsek, G. J. P.; Cohen, S. A.; Gibson, V. C.; Maddox, P. J.; van Meurs, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10701. (n) Chen, Y.; Qian, C.; Sun, J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1231. (o) Zhang, Z.; Zou, J.; Cui, N.; Ke, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A* **2004**, *219*, 249. (p) Zhang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Hu, Y. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *230*, 1. (q) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391. (r) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745.

(7) Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.

(8) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zudin, V. N.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 45.

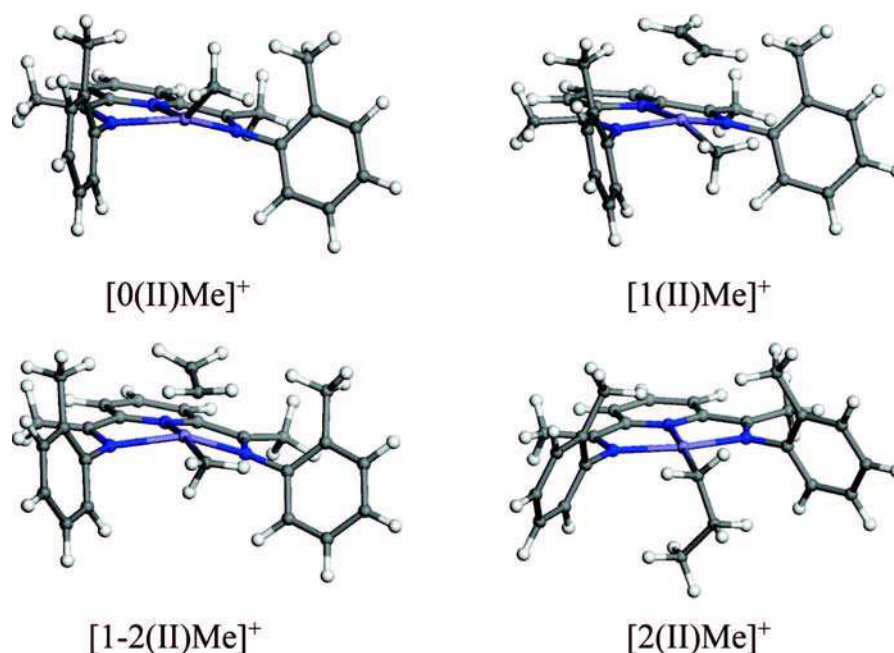
(9) Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660.

(10) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6298.

(11) Bart, S. C.; Chlopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901.

(12) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479.

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



**Figure 1.** Optimized structures on the reaction path (initial structure:  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ ).

In this paper we adopt the following nomenclature: the first Arabic number (0, 1, 2) designates respectively the bare catalysts, the  $\pi$ -complexes, and the product in which the ethylene molecule is inserted into the Fe–Me bond. The label 1-2 designates the transition state for the insertion. The Roman number II or III refers to the oxidation state of the iron ion. Next, the substituents on the iron atom are marked: Me and/or Cl eventually extended with the subscript ax to indicate whether it occupies the axial position in the coordination sphere of Fe with respect to the N–N(pyridine)–N plane (no indication means that the substituent is in an equatorial position). The approach of the ethylene molecule is indicated by the terms anti (opposite side of methyl groups on phenyl substituents) or syn (the same side of methyl groups on phenyl substituents), along with the signs  $\perp$  and  $\parallel$ , which indicate the orientation of the ethylene molecule (perpendicular or parallel) with respect to the direction of the N(pyridine)–Fe bond. Finally, the atom numbering is given in Scheme 1.

### 3. Results and Discussion

With the iron bis(imino)pyridine dichloride precatalyst as the starting material (Scheme 1:  $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$ ;  $\text{R}_2 = \text{Me}$ ;  $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{Cl}$ ), which reacts with the cocatalyst MAO, several structures have been proposed for the activated catalyst: the iron(III) species  $[0(\text{III})\text{R}]^{2+}$  and  $[0(\text{III})\text{RCl}]^+$  by Britovsek et al.,<sup>7</sup> the iron(II) systems  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  and  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$  by Castro et al.,<sup>24</sup> and  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  by Scott et al.<sup>10,14</sup> In this theoretical study we have investigated all of these potential activated species, together with six additional ones that can be formed from the same precursor. In all, 10 species were distinguished: four activated catalysts with oxidation state II,  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$ , and  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ , and six with oxidation state III,  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$ ,

$[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{Me(syn)Cl}]^+$ , and  $[0(\text{III})\text{ClMe(anti)}]^+$ . Each catalyst has been optimized with the ligand Me and/or Cl in either the equatorial or axial position.

Although, to the best of our knowledge, no olefin insertion has been observed into a metal–halogen bond, thus suggesting that a priori the species with only one chlorine atom (Fe(II) case) or two chlorine atoms (Fe(III) case) are probably not good candidates for ethene oligomerization, we have also considered these species to systematically study all possible activated catalysts. As an example, Figure 1 depicts the optimized structures for each step (0, 1, 1-2, 2) on the reaction path obtained starting from the  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  species.

**A. Structure and Stability of Possible Activated Catalysts. a. The  $[0(\text{II})]$  Species. i. The  $[0(\text{II})\text{R}]^+$  Species.** Inspection of the geometrical data of the cationic  $[0(\text{II})\text{R}]^+$  species (Table S1; Supporting Information) shows a general increase of the bond lengths involving the Fe atom, upon increase of its spin multiplicity. The trend that these distances are more elongated in the quintet state than in the singlet might be explained by the partial occupation of all d orbitals in the first state, which in turn could imply a smaller donation of the  $n$  electrons of the nitrogen atoms into these d orbitals.

**ii. The  $[0(\text{II})\text{R}]^-$  Species.** For the anionic  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  and  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$  species, important differences are observed with respect to their cationic equivalents. The triplet states are the most stable configurations for the anions, whereas the quintet configurations are more stable for the cations. Furthermore, the energy differences between the different spin states significantly decrease in  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ . In contrast with the  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$  species, where the chloride ligand with its low-field properties attenuated the energy differences, thereby favoring high spins, this trend is not observed for the corresponding anion species. Since the Fe–Cl distance is significantly longer in the anion than in the cation, the ligand field due to the presence of the chloride ligand is even more reduced, and thus the low-spin configuration becomes relatively more stable.

**iii. The  $[0(\text{III})\text{R}]^{2+}$  Species.** The bond lengths in which the iron cation takes part do not vary significantly upon an increase of the multiplicity for the  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  species (largest deviation

(22) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules*; Oxford University Press: New York, 1994.

(23) (a) Popelier, P. L. A. *Comput. Phys. Commun.* **1996**, *93*, 212. (b) Popelier, P. L. A. *Theor. Chim. Acta* **1994**, *87*, 465. (c) Popelier, P. L. A. *Mol. Phys.* **1996**, *87*, 1169. (d) Popelier, P. L. A. *Comput. Phys. Commun.* **1998**, *108*, 180. (e) Popelier, P. L. A. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 829.

(24) Castro, P. M.; Lahtinen, P.; Axenov, K.; Viidanoja, J.; Kotiaho, T.; Leskelä, M.; Repo, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 3664.

Table 1. Geometrical Data and Relative Electronic Energies for the Most Stable Bare Complexes

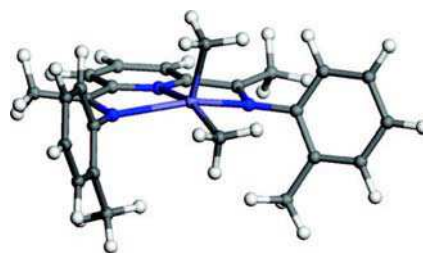
Fe(II) and Fe(III) species	M	Fe–N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe–N <sup>1</sup> (Å)	Fe–N <sup>2</sup> (Å)	Fe–X (Å)	rel energy (kcal/mol)
[0(II)Me-ax] <sup>+</sup>	1	1.829	1.997	1.992	1.925	+16.2
[0(II)Me] <sup>+</sup>	3	1.974	2.053	2.065	1.951	+2.1
[0(II)Me] <sup>+</sup>	5	2.144	2.228	2.231	2.004	0.0
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	1	1.855	2.025	1.958	2.263	+49.8
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	3	1.917	2.038	2.041	2.192	+10.6
[0(II)Cl] <sup>+</sup>	5	2.113	2.236	2.222	2.193	0.0
[0(II)Me] <sup>−</sup>	1	1.820	1.932	1.931	2.010	+26.6
[0(II)Me] <sup>−</sup>	3	2.057	2.203	2.201	2.063	0.0
[0(II)Me] <sup>−</sup>	5	1.954	2.023	2.023	2.009	+9.0
[0(II)Cl] <sup>−</sup>	1	1.883	1.976	1.976	2.298	+2.6
[0(II)Cl] <sup>−</sup>	3	2.046	2.150	2.151	2.312	0.0
[0(II)Cl] <sup>−</sup>	5	2.013	2.320	2.193	2.170	+2.9
[0(III)Me-ax] <sup>2+</sup>	2	1.851	1.994	1.974	1.961	+5.5
[0(III)Me] <sup>2+</sup>	4	2.008	2.070	2.075	1.962	0.0
[0(III)Me] <sup>2+</sup>	6	2.080	2.090	2.091	2.056	+12.3
[0(III)Cl] <sup>2+</sup>	2	1.903	2.231	2.007	2.027	+7.5
[0(III)Cl] <sup>2+</sup>	4	2.108	2.238	2.245	2.187	+0.2
[0(III)Cl] <sup>2+</sup>	6	2.098	2.221	2.230	2.196	0.0
Fe(III) species	M	Fe–N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe–N <sup>1</sup> (Å)	Fe–N <sup>2</sup> (Å)	Fe–X1/X2 (Å)	rel energy (kcal/mol)
[0(III)MeMe] <sup>+</sup>	2	1.990	2.077	2.081	1.942/1.942	+9.5
[0(III)MeMe] <sup>+</sup>	4	2.149	2.292	2.295	1.978/1.984	0.0
[0(III)MeMe] <sup>+</sup>	6	2.142	2.256	2.256	2.047/2.051	+10.3
[0(III)ClCl] <sup>+</sup>	2	1.926	2.032	2.033	2.169/2.232	+22.6
[0(III)ClCl] <sup>+</sup>	4	1.970	2.067	2.065	2.231/2.248	+12.4
[0(III)ClCl] <sup>+</sup>	6	2.120	2.206	2.204	2.200/2.209	0.0
[0(III)MeCl] <sup>+</sup>	2	1.921	2.061	2.062	1.971/2.186	+12.2
[0(III)MeCl] <sup>+</sup>	4	2.082	2.177	2.186	2.014/2.221	0.0
[0(III)MeCl] <sup>+</sup>	6	2.139	2.235	2.235	2.070/2.234	+4.7
[0(III)ClMe] <sup>+</sup>	2	1.911	2.056	2.028	2.190/1.981	+9.0
[0(III)ClMe] <sup>+</sup>	4	2.092	2.204	2.205	2.223/2.025	0.0
[0(III)ClMe] <sup>+</sup>	6	2.142	2.239	2.237	2.221/2.073	+3.3

0.24 Å; see Table 1). The quartet state is more stable than the sextet, while the lowest spin state (doublet) has the highest energy. In contrast with the case for its Fe(II) homologue, the presence of a chloride ligand in [0(III)Cl]<sup>2+</sup> diminishes the energy difference between the spin states and the quartet and sextet states are virtually degenerate. When the spin state is changed, important geometrical rearrangements with respect to the Fe(III) species with the methyl group substituent are observed: a decrease to about 60° for the dihedral angles (C<sub>imino</sub><sup>1</sup>–N<sup>1</sup>–C<sup>1</sup><sub>aryl</sub><sup>1</sup>–C<sup>2</sup><sub>aryl</sub><sup>1</sup> and C<sub>imino</sub><sup>2</sup>–N<sup>2</sup>–C<sup>3</sup><sub>aryl</sub><sup>1</sup>–C<sup>4</sup><sub>aryl</sub><sup>1</sup>) with a sextet configuration and one axial conformer in the doublet state (Table S2; Supporting Information) and an increase of the bond lengths around the iron center for all the electronic states, except for the equatorial conformer of the doublet state. The energetically most stable structure remains the sextet state with the “most opened” structure around to iron, in which the two methyl groups on the aryl groups are bent away from each other.

**iv. The [0(III)R<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Species.** In comparison with the mono-substituted species, the dimethyl-substituted [0(III)MeMe]<sup>+</sup> iron cation complex undergoes an orbital reorganization, since the geometrical structure around the iron center has now become a “square-base pyramid” type (Figure 2). As the quartet spin state is the most stable state (Table 1), it can thus be said that further spin pairing to obtain a doublet configuration out of the quartet becomes less favorable. However, promoting an additional electron from the doubly occupied d<sub>yz</sub> orbital (quartet) to occupy the d<sub>z<sup>2</sup></sub> orbital (which is the least populated), resulting in a sextet configuration, yields the least stable state.

In the case of the Fe(III) complex with two chloride ligands, [0(III)ClCl]<sup>+</sup>, the sextet state is the most stable configuration (Table 1), since the weaker chloride ligands destabilize to a lesser extent the d<sub>z<sup>2</sup></sub> and d<sub>x<sup>2</sup>−y<sup>2</sup></sub> orbitals, and thus the electrons prefer to stay unpaired. In comparison with the dimethyl homologue, the bond lengths are more contracted around the iron center.

These two mixed species [0(III)MeCl]<sup>+</sup> and [0(III)ClMe]<sup>+</sup> adopt a “square-base pyramid” structure, and the quartet state is the most stable configuration (Table 1). If the chloride ligand occupies the syn position, i.e. on the same side as the methyl groups on the phenyl substituents ([0(III)ClMe]<sup>+</sup>), we note a flattening of the energy levels of the different spin states (Table S3; Supporting Information). It can also be noted that the repulsive interactions between the hydrogen atoms of the methyl groups on the phenyl substituents and those on the methyl group



**Figure 2.** “Square-base pyramid” structure of Fe(III) bis(imino)pyridine with two methyl groups on iron.



**Table 2.** Geometrical Data and Coordination Energies of Fe(II) and Fe(III)  $\pi$ -Complexes

Fe(II) and Fe(III) species	M	Fe–N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe–N <sup>1</sup> (Å)	Fe–N <sup>2</sup> (Å)	Fe–C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	coord energy (kcal/mol)
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	1	1.930	2.072	2.072	2.087/2.097	1.394	–23.2
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	3	1.982	2.090	2.086	2.626/2.484	1.348	–4.0
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	5	2.163	2.286	2.289	2.721/2.607	1.344	–6.1
[1(II)Me] <sup>+</sup> ...synll	5	2.163	2.316	2.304	2.551/2.571	1.347	–6.6
[1(III)Me-ax] <sup>2+</sup> ...antill	2	1.893	2.044	2.034	2.389/2.448	1.351	–13.1
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...antill	4	2.047	2.113	2.109	2.613/2.579	1.350	–8.6
[1(III)Me] <sup>2+</sup> ...antill	6	2.104	2.187	2.188	2.607/2.484	1.352	–13.7
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...antill	1	1.899	2.210	2.053	2.231/2.188	1.369	–35.3
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...antill	3	1.923	2.059	2.060	2.845/2.716	1.343	–7.9
[1(II)Cl] <sup>+</sup> ...antiL	5	2.158	2.287	2.289	2.518/2.518	1.348	–10.7
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...antill	2	1.903	2.033	2.032	2.828/2.701	1.344	–8.8
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...antiL	4	2.086	2.278	2.283	2.535/2.533	1.349	–16.7
[1(III)Cl] <sup>2+</sup> ...synll	6	2.102	2.170	2.172	2.465/2.653	1.353	–14.4
[1(II)Me] <sup>–</sup> ...antill	1	1.929	2.007	2.009	2.193/2.213	1.381	–21.3
[1(II)Me] <sup>–</sup> ...antiL	1	1.916	1.999	1.999	2.059/2.073	1.395	–6.3
[1(II)Me] <sup>–</sup> ...synL	1	1.920	2.016	2.010	2.072/2.073	1.392	–0.2

on the iron cation are minimized in this configuration, while attractive H–Cl interactions of the hydrogen atoms of the methyl substituents on the aryl groups stabilize the energy of the structure with Cl in the syn position.

**b. The  $\pi$ -Complexes. i. The [1(II)Me]<sup>+</sup> Species.** The geometrical data and the relative energies for the coordination step of an ethylene molecule to the iron center are reported in Tables S4 and S5 (Supporting Information). Different approaches (anti and syn) of the ethylene molecule have been considered, but not all of them led to a minimum on the potential energy surface (PES). Generally, it is seen that the bond lengths involving the iron center are longer for each of the electronic states with respect to those in the bare catalyst structures (Table 1).

For the anti approach, it appears that the coordination of an ethylene molecule is energetically more favorable for the low-spin states (singlet) than for the high-spin states (triplet or quintet). The singlet configuration becomes relatively more stable, which could be interpreted as a form of spin quenching (Table 2). The elevated coordination energy calculated for the singlet state (–23.1 kcal/mol) is consistent with the observed elongation of the C–C bond of the ethylene molecule (from 1.331 to 1.394 Å) in the singlet state, resulting from the electron back-donation from the metal and the relatively short bond lengths between Fe and carbon atoms of the ethylene molecule (Fe–C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> = 2.087 and 2.097 Å). The quintet state, however, remains the most stable configuration, followed by the triplet state. The ethylene molecule weakly coordinates to the iron center in the quintet and triplet states: the Fe–C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> bond lengths are relatively long (between 2.484 and 2.721 Å) and the back-donation is weak (the C=C bond length varies between 1.344 and 1.349 Å; see Table S4).

Clearly the parallel approach of the ethylene molecule with the methyl group in equatorial position seems to be the privileged from the point view of the back-donation: 2.087 Å is the smallest value for the Fe–C<sup>1</sup> bond lengths and 1.394 Å is the largest value for the C=C bond lengths (Table S4).

It appears that there are several (local) minima on the PES in the case of a syn approach of the ethylene molecule. The singlet state exhibits again a strong coordination energy (–20.7 kcal/mol in Table S5) and also an important back-donation is seen: the Fe–C<sup>1</sup> bond length is about 2.082 Å, and the C=C bond length is about 1.395 Å. Yet the quintet state [1(II)Me]<sup>+</sup>...synll is the most stable state (Table 2). The observed

spin quenching is consistent with the destabilization of the d<sub>z<sup>2</sup></sub> orbital in the transition from a “square-planar” structure (complex type 0) to a “square-base pyramid” structure (complex type 1), which favors low spin states.

Energetically, it is difficult to clearly distinguish the preferred approach. Indeed, the two most stable quintet states (anti approach and syn approach) are close in energy (Table 2 and Scheme 2). Thus, for the Fe(II)Me<sup>+</sup> species it seems that no preferential coordination mode exists for the ethylene molecule.

**ii. The [1(III)Me]<sup>2+</sup> Species.** Tables S6 and S7 (Supporting Information) report the geometrical data and the relative energies for the coordination of ethylene for the [1(III)Me]<sup>2+</sup> species. Independent of how, syn or anti, the ethylene molecule approaches, the most favorable reaction energy is observed for the sextet configuration (–13.7 kcal/mol, Table 2), yet the quartet spin states remain the most stable ones.

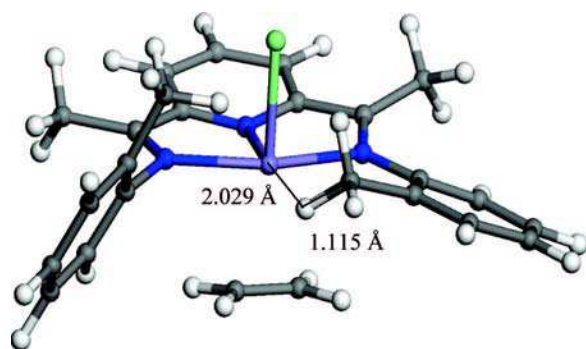
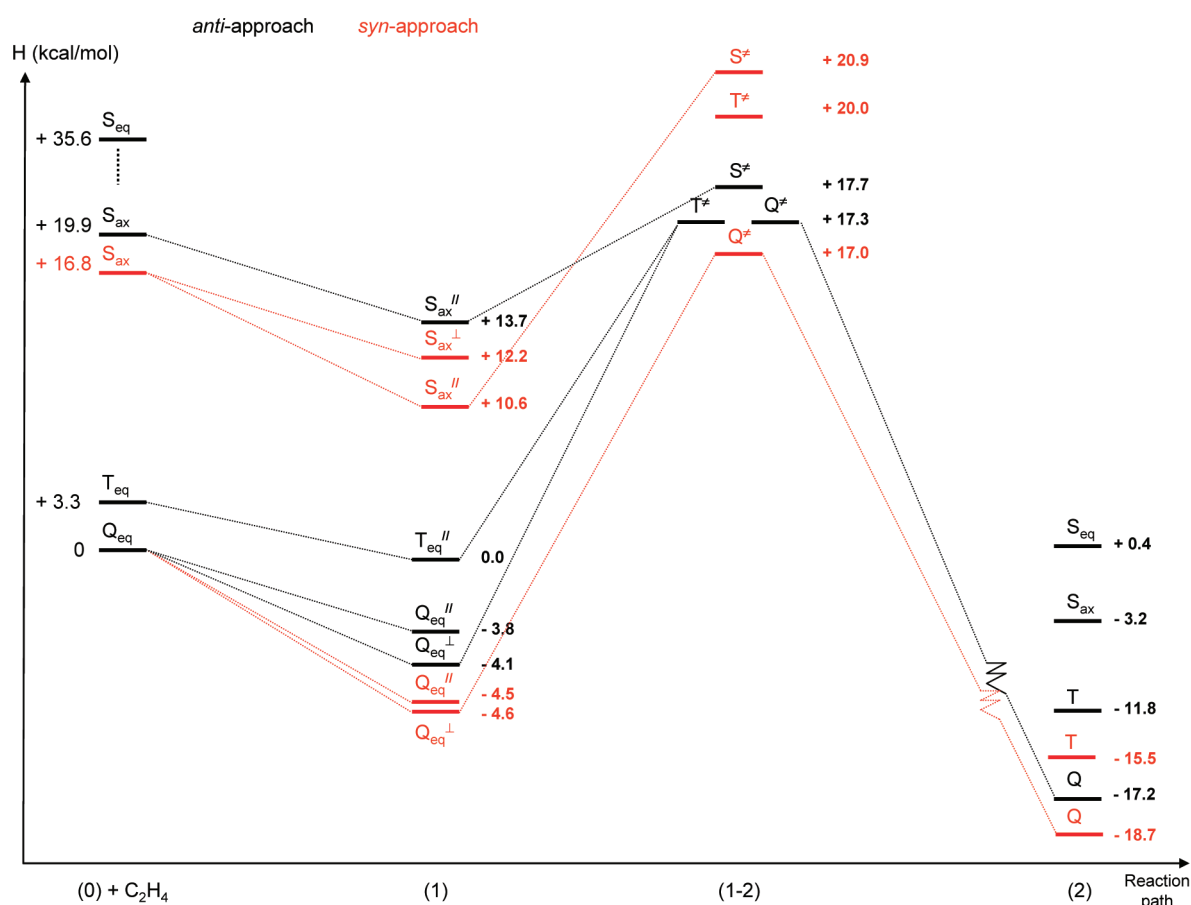
The syn approach reveals the shortest bond lengths for the Fe–C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> bonds for the doublet configuration [1(III)Me]<sup>2+</sup>...synll (2.138/2.174 Å), although interestingly, the quartet electronic configuration [1(III)Me]<sup>2+</sup>...synL presents the strongest elongation of the C=C bond (1.427 Å), in spite of the longer Fe–C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> bond lengths (2.609/2.573 Å).

In comparison with the case for the Fe(II) homologues, the coordination energies are slightly more exothermic (–8.6 kcal/mol versus –6.6 kcal/mol). This corroborates the recent theoretical work in which the Fe(III) was calculated to be the stronger electrophilic center on the basis of (DFT) Fukui functions.<sup>25</sup> However, this preliminary result is not sufficient to conclude the full reactivity of the metallic center.

**iii. The [1(II)Cl]<sup>+</sup> and [1(III)Cl]<sup>2+</sup> Species.** The geometrical data and the relative energies for the coordination step of ethylene for the [1(II)Cl]<sup>+</sup> species are reported in Tables S8, S9, S11, and S12 (Supporting Information). The reaction is more exothermic for the low spin states, but the high spin states remain the most stable species. Energy differences between the electronic states are smaller as a result of the weaker electric field of the chloride ligand as compared to the methyl group.

A particular structure has been localized for the singlet conformer [1(II)Cl-ax]<sup>+</sup>...antiL. Indeed, we observe an important rotation of one phenyl substituent which allows the formation of a weak H-agostic bond between the iron ion and one

(25) Martinez, J.; Cruz, V.; Ramos, J.; Gutierrez-Oliva, S.; Martinez-Salazar, J.; Toro-Labbe, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5023.

Scheme 2. Enthalpy Variations for the Different Steps of the First Insertion Process for the  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  Species<sup>a</sup>Figure 3. Octahedral structure of the singlet conformer  $[1(\text{II})\text{Cl-ax}]^+ \dots \text{anti}\perp$ .

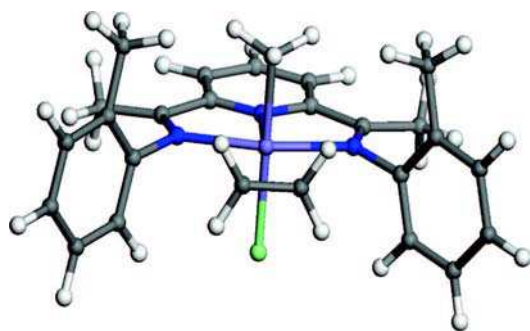
hydrogen atom of the methyl group (Figure 3).<sup>26</sup> Consequently, the iron cation has an octahedral environment which favors low spin states due to a destabilization of the  $d_{z^2}$  orbital and a stabilization of the  $d_{xy}$  orbital. Nevertheless, this octahedral conformation is not favorable for the ethylene molecule insertion, because the chloride ligand and the ethylene molecule are not on the same side of the plane defined by the bis(imino)pyridine ligand.

(26) On the basis of the results of the AIM calculations (see Table S25 with corresponding graph S25 in the Supporting Information) and the criteria for the definition of agostic bonds according to Popelier and Logothetis (Popelier, P. L. A.; Logothetis, G. J. *Organomet. Chem.* **1998**, 555, 101.) it can be concluded that the interaction between the iron ion and hydrogen atom indeed corresponds to an agostic bond.

The quintet configuration is the most stable with a syn approach as compared to the anti approach and other spin states (Tables S8 and S9). For the  $[1(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$  species the  $\text{Fe}-\text{C}^1/\text{C}^2$  distances are important (between 2.344 and 2.893 Å) and also the back-donation is relatively weak: the C-C ethylene bond lengths vary from 1.340 Å to 1.358 Å (Tables S11 and S12).

**iv. The  $[1(\text{II})\text{Me}]^-$  and  $[1(\text{II})\text{Cl}]^-$  Species.** For the  $[1(\text{II})\text{Me}]^-$  and  $[1(\text{II})\text{Cl}]^-$  species, the triplet state is the most stable state and the quintet state is the intermediate state, but not all theoretical coordinated forms could be localized for these electronic states. Inversely, the singlet state was calculated to have the highest energy and the only electronic state for which ethylene coordination was observed (Table S10, Supporting Information). After coordination the ethylene C-C bond lengths vary between 1.381 and 1.395 Å and the  $\text{Fe}-\text{C}^1/\text{C}^2$  distances between 2.072 and 2.213 Å according to the coordination mode of the molecule. These atomic rearrangements, together with the contraction of the  $\text{Fe}-\text{N}$  bond lengths, indicate a firm coordination of the ethylene molecule. This assumption is furthermore supported by significant coordination energies for the two parallel approaches (−21.3 and −17.7 kcal/mol), although for the  $\text{Fe}(\text{II})\text{Me}^+$  and  $\text{Fe}(\text{III})\text{Me}^+$  singlet states even more exothermic coordination energies were calculated. In spite of numerous attempts, no ethylene coordination was observed for the  $[1(\text{II})\text{Cl}]^-$  species.

**v. The  $[1(\text{III})\text{R}_2]^+$  Species.** The coordination energies for the  $[1(\text{III})\text{MeMe}]^+$ ,  $[1(\text{III})\text{ClCl}]^+$ ,  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+$ , and  $[1(\text{III})\text{ClMe}]^+$  species are shown in Tables S13 and S14 (Supporting Information). Whatever the ethylene molecule



**Figure 4.** “Front-side” approach type for a disubstituted species.

approach (parallel, perpendicular, anti, syn), only an apparent coordination is observed for  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+$ ...until with a quartet state with a coordination energy of  $-12.3$  kcal/mol (Table S13). Nevertheless, a particular ethylene molecule approach exists for those species in which the ethylene molecule can coordinate to the iron ion between the two iron substituents: i.e., a “front-side” approach type (Figure 4). This approach shows the strongest coordination energies:  $-12.4$  and  $-9.5$  kcal/mol, respectively, for the quartet and doublet spin configurations of  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+$  (Table S13) and  $-8.3$  and  $-7$  kcal/mol for the doublet spin configurations of  $[1(\text{III})\text{ClCl}]^+$  and  $[1(\text{III})\text{MeCl}]^+$ , respectively (Table S14).

On the basis of the results presented so far, either weak or no ethylene coordination was observed for the mono- and/or dichlorinated iron bis(imino)pyridine complexes. Since, to the

best of our knowledge, no experimental data are available in which ethylene insertion into the Fe–Cl bond was described, these species will no longer be considered.

Since a comparison on its own of the calculated coordination energies does not allow us to arbitrate between the reactivities of the monomethylated Fe(II) or Fe(III) species, we will present in the following section the full reaction path for ethylene insertion and the feasible termination reactions.

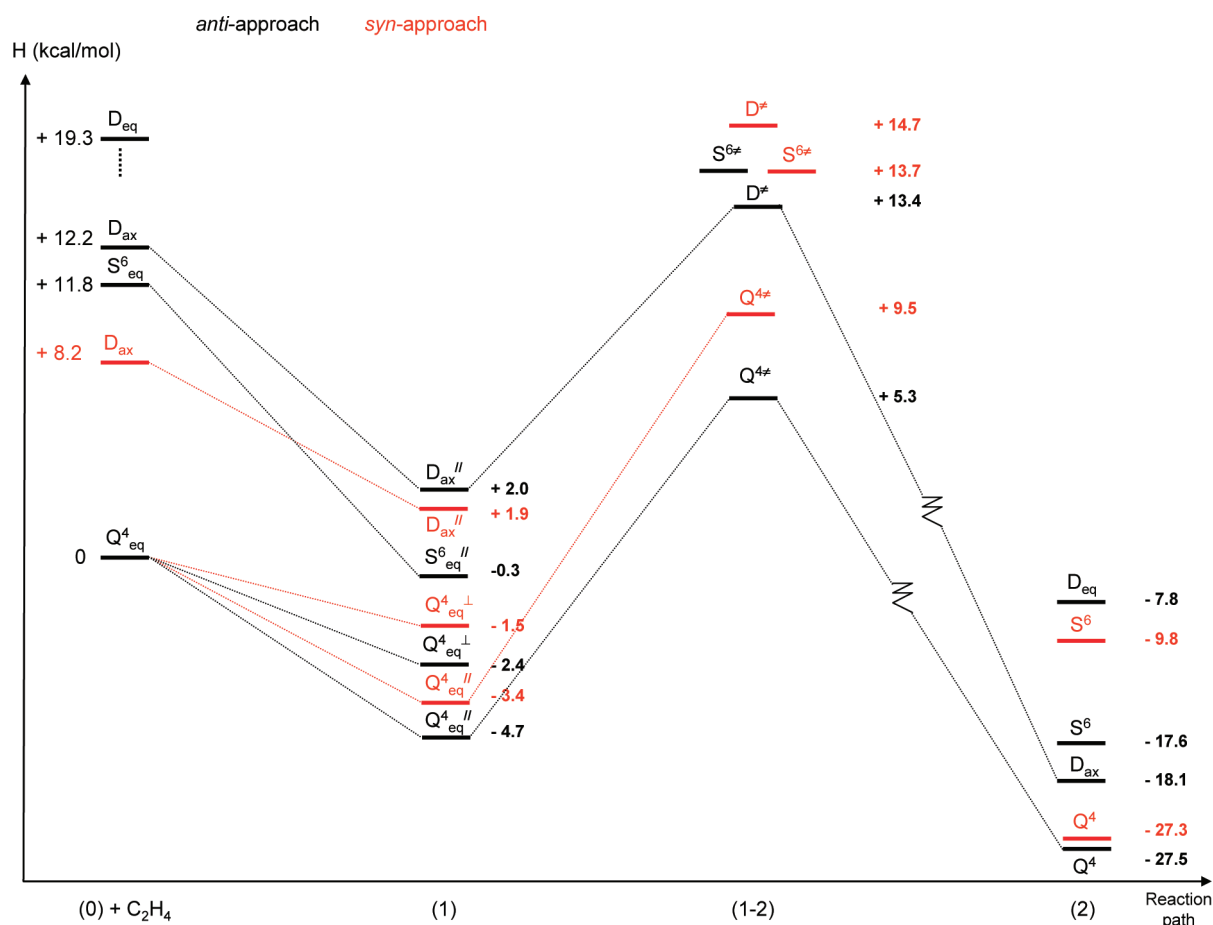
**B. Reaction Path for the  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  and  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  Catalysts. a. Transition States for the Insertion Step.** Since, either the transition could not be found, or the transition state was characterized by an imaginary frequency that did not correspond to the carbon-carbon bond formation, the anionic  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  species and the disubstituted Fe(III) species possessing one or two methyl substituents, were no longer considered.

Schemes 2 and 3 present the relative enthalpies of different process steps (0, 1, 1-2, 2) for the catalysts two monomethylated iron cations with respect to their bare catalysts:  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  and  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .

The geometrical data, the relative energies, and the activation energies for the transition states of the  $[1-2(\text{II})\text{Me}]^+$  species for the anti and syn approaches are reported in Table 3, and additional details can be found in Tables S15 and S16 (Supporting Information).

In the case of an anti approach, the quintet, triplet, and singlet transition-state structures have practically the same enthalpy. In the case of the syn approach, the quintet remains the most

**Scheme 3. Enthalpy Variations for the Different Steps of the First Insertion Process for the  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  Species<sup>a</sup>**



<sup>a</sup> Legend: D, doublet; Q<sup>4</sup>, quartet; S<sup>6</sup>, sextet.

**Table 3. Geometrical Data, Relative Electronic Energies, and Activation Energies of Fe(II) and Fe(III) Transition States**

Fe(II) and Fe(III) species	M	Fe–N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe–N <sup>1</sup> /N <sup>2</sup> (Å)	Fe–C <sup>1</sup> /C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>1</sup> =C <sup>2</sup> (Å)	C <sup>2</sup> –Me (Å)	Fe–H $\alpha$ (Å)	$\Delta E$ (kcal/mol)	rel energy (kcal/mol)
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	1	1.870	2.042/2.042	1.978/2.134	1.440	2.059	1.942	3.9	0.0
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	3	1.907	2.165/2.164	2.057/2.286	1.425	2.059	2.100	17.5	+0.8
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...antill	5	2.130	2.251/2.264	2.139/2.393	1.412	2.182	2.171	22.2	+1.3
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...synll	1	1.873	2.060/2.059	1.979/2.129	1.441	2.060	1.941	10.5	+2.8
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...synll	3	1.904	2.161/2.167	2.057/2.278	1.426	2.056	2.090	18.5	+2.5
[1-2(II)Me] <sup>+</sup> ...synll	5	2.132	2.247/2.241	2.186/2.379	1.402	2.175	2.201	22.4	0.0
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...antill	2	1.941	2.025/2.056	2.121/2.281	1.398	2.352	2.036	13.6	+7.8
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...antill	4	2.064	2.203/2.171	2.433/2.166	1.399	2.222	2.257	12.3	0.0
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...antill	6	2.109	2.175/2.164	2.503/2.244	1.401	2.229	2.202	14.3	+9.2
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...synll	2	1.936	2.074/2.057	2.126/2.291	1.389	2.390	2.117	7.9	0.0
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...synll	4	2.089	2.198/2.200	2.160/2.409	1.403	2.204	2.370	12.9	+1.1
[1-2(III)Me] <sup>2+</sup> ...synll	6	2.106	2.174/2.165	2.256/2.503	1.404	2.197	2.223	14.4	+7.4

favorable electronic state and the energy difference with the two other configurations is more important (3.0 kcal/mol). The activation enthalpies for both quintet states in the anti and syn approaches are very comparable, +21.4 and +21.6 kcal/mol, respectively. In the same way, the geometrical characteristics are quite similar (Fe–N<sub>pyr</sub> bond lengths for the singlet state, 1.870 Å for the anti approach versus 1.873 Å for the syn approach; the N<sub>pyr</sub>–Fe–X angle 162.87° for the anti approach versus 161.05° for the syn approach). The much smaller enthalpy barriers for the singlet states for the anti and syn approach of +4.0 and +10.3 kcal/mol, respectively, suggest an earlier transition state for these electronic configurations than for the higher spin states. This is indeed found upon analysis of the change in the C–C ethylene bond, which increases about 0.046 Å for syn and anti in the singlet state and 0.055 (syn) and 0.068 Å (anti) for the quintet state. Likewise, the Fe–C<sub>ethylene</sub> bond changes for the singlet are 0.103 Å (syn) and 0.109 Å (anti), whereas for the quintet state the changes are more important, 0.365 Å (syn) and 0.468 Å (anti).

As for the  $\pi$ -complexes, the Fe–N bond lengths are longer for the higher spin states. Interestingly, an agostic bond is formed between the iron and a hydrogen atom of the methyl substituent. This kind of interaction is found to be more important for the singlet states and decreases when the multiplicity increases. The (partial) empty d<sub>z<sup>2</sup></sub> orbital in the low-spin configurations is thus available to accept electrons from the hydrogen atom and to form this H-agostic bond, deforming the “square-base pyramid” toward an octahedral type structure. This favorable interaction additionally explains the lower energetic barriers of the singlet transition of +4.0 (anti) and +10.3 kcal/mol for the syn approach reported in Table 3.

These results illustrate that (a) the two approaches, syn and anti, of the ethene molecule are equally likely to occur on the ground-state quintet PES, (b) excitation to the singlet or triplet spin state cannot be excluded, since the energy levels of the three spin states are nearly degenerate in the transition state, and (c) three principal geometrical structures are in dynamic evolution in this process: the square-planar structure, the square-based-pyramidal structure, and the octahedral structure.

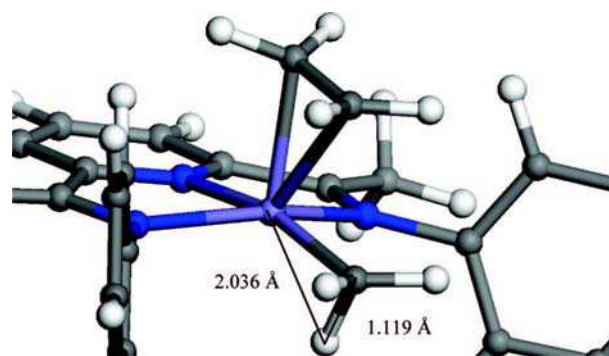
The geometrical data, the relative energies, and the activation energies for the transition states of the syn and anti approaches for the [1-2(III)Me]<sup>2+</sup> species are reported in Table 3, and additional details are provided in Tables S17 and S18 (Supporting Information). In contrast to the case for their Fe(II) homologues, spin quenching seems to play a smaller role for the [1-2(III)Me]<sup>2+</sup> complexes, since in the anti approach, the quartet is clearly the most favorable transition state. Furthermore, for the Fe(III) species the anti approach is obviously preferred

over the syn, since the “syn” transition state with a quartet state is 4.2 kcal/mol less stable. In comparison to the Fe(II) species, the reaction barrier is now considerably smaller, i.e., +10.0 kcal/mol, from which it can be concluded that the [Fe(III)Me]<sup>2+</sup> species is more active.

From a geometrical point of view, the bond lengths in the coordination sphere of iron are again longer when the multiplicity increases (except for the Fe–N<sub>imino</sub> bond lengths). The shortest Fe–C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> bond lengths are observed for the doublet states (2.121/2.281 Å (anti) and 2.126/2.291 Å (syn)), and the most opened dihedral angles are observed for the quartet states (–110.22/114.38 and –76.90/77.16°). Thus, on one hand the empty d orbitals in the doublet state allow a tighter binding of the ethylene molecule with the iron center, but on the other hand the more open structure in the quartet states facilitates the ethylene approach.

The observed H $\alpha$ -agostic bond formation is most present in the doublet states, particularly for the anti approach (see Figure 5; Fe–H $\alpha$  = 2.036 Å) and is weakest for the quartet states (2.257 Å for the anti approach and 2.370 Å for the syn approach). The low spin states thus induce the generated octahedral type structure.

**b. Intermediates of the First Insertion Step.** The geometrical data and the relative energies of the [2(II)propyl]<sup>+</sup> species in which the ethylene is now completely inserted are reported in Tables S19 and S20 (Supporting Information) and for the [2(III)propyl]<sup>+</sup> in Tables S21 and S22 (Supporting Information). Whatever the approach of the ethylene molecule (anti or syn), the quintet state is calculated to be the most stable state for the [2(II)propyl]<sup>+</sup> and the quartet state for the [2(III)propyl]<sup>2+</sup> catalyst. For both the [2(II)propyl]<sup>+</sup> and [2(III)propyl]<sup>2+</sup> species the difference in energy between the most stable spin configuration and the singlet and doublet states

**Figure 5.** H $\alpha$ -agostic bond for the doublet state in the anti approach (close view).

**Table 4.** Geometrical Data and Enthalpic and Electronic Energy Barriers of Transition States for the Termination Step (BHT versus BHE) of Fe(II) and Fe(III) Species

Fe(II) and Fe(III) species	M	Fe–H <sup>β</sup> (Å)	C <sup>β</sup> –H <sup>β</sup> (Å)	C <sup>≡</sup> –H <sup>β</sup> (Å)	C=C (Å)	ΔH <sup>‡</sup> (kcal/mol)	ΔE <sub>SCF</sub> <sup>‡</sup> (kcal/mol)
BHT							
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...antll	1	1.552	1.599	1.596	1.414	+11.9	+13.0
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...synll	3	1.547	1.651	1.641	1.408	+17.4	+20.3
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...synll	5	2.678	1.321	1.349	1.435	+23.7	+25.4
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...synll	2	1.667	1.480	1.561	1.395	+12.1	+13.4
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...synll	4	<i>a</i>					
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...synll	6	<i>a</i>					
BHE							
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...H <sup>β</sup>	1	1.50	1.551			+21.2	+23.3
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...H <sup>β</sup>	3	1.544	1.871			+19.4	+21.3
[2(II)propyl] <sup>+</sup> ...H <sup>β</sup>	5	1.653	1.757			+23.3	+25.3
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...H <sup>β</sup>	2	1.473	1.677			+17.9	+20.6
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...H <sup>β</sup>	4	1.539	1.945			+19.4	+22.6
[2(III)propyl] <sup>2+</sup> ...H <sup>β</sup>	6	1.737	1.767			+31.3	+35.6

<sup>a</sup> No structures were localized on the corresponding PES.

(D<sub>ax</sub>), respectively, diminishes. Part of the origin of this increased stability of the low-spin states can be found in agostic interactions that are more prominently present in the complexes with the propyl radical and are partly lacking with the methyl substituent.

Upon analysis of the geometries of the [2(II)propyl]<sup>+</sup> species, slightly greater bond lengths in the direct coordination sphere of the iron ion are observed with respect to the [0(II)Me]<sup>+</sup> complexes, except for the equatorial singlet conformer (anti approach). It is worth mentioning that in general the (dihedral) angles do not undergo important changes, except for the singlet equatorial conformer (anti approach), where a closing of the N<sub>pyr</sub>–Fe–R angle is seen (from 172.2° for the bare catalyst to 124.4° for the product) and a closing of the dihedral angles C<sub>imino</sub><sup>1</sup>–N<sup>1</sup>–C<sup>1</sup><sub>aryl</sub>–C<sup>2</sup><sub>aryl</sub> (from –108.8 to –68.7°) and C<sub>imino</sub><sup>2</sup>–N<sup>2</sup>–C<sup>3</sup><sub>aryl</sub>–C<sup>4</sup><sub>aryl</sub> (from 110.0 to 62.8°). Furthermore, for the axial singlet conformers (anti and syn) the same dihedral angles change respectively from –67.8 to –104.6° and from 68.5 to 131.8° for the anti product and for the syn product from –123.2 to 71.4 and from 111.2 to 73.8°.

**c. Termination Steps.** The activation enthalpies and reaction enthalpies that have been calculated for the bimolecular β-hydrogen termination (BHT) reaction and β-hydrogen elimination (BHE) reaction for the Fe(II)-Me and Fe(III)-Me activated species are reported in Table 4, together with some geometrical features (note that only the most stable conformers are reported for each case). The activation barriers for BHE have been calculated with respect to the products [2(II)propyl]<sup>+</sup> and [2(III)propyl]<sup>2+</sup>, while for the BHT reaction the barrier has been calculated with respect to the π-complex formed between ethylene and [2(II)propyl]<sup>+</sup> or [2(III)propyl]<sup>2+</sup>. Upon comparison of the enthalpy barriers of both reaction types, independent of the spin configuration, the BHT is 8.3 kcal/mol more favorable for the Fe(II)-Me species. These termination reactions preferentially take place at low spin surfaces, where the empty d orbitals facilitate the hydride transfer. The lowest enthalpy barrier is calculated for the BHT (+11.9 kcal/mol), which is significantly lower than the barrier for ethylene insertion. If the second and other ethylene insertion reactions possess similar energy barriers, only short oligomers can be achieved on the basis of these theoretical results, which are in agreement with the results of Morokuma et al.,<sup>13</sup> who investigated analogous bis(imino)pyridine complexes using a QM/MM approach with the B3LYP functional.

The enthalpy barrier for the iron(III) species are comparable to those of the iron(II) species. The former species will likely produce, given the nearly equivalent barriers for insertion and termination reactions, small oligomers.

**d. Energy Profile for the Reaction Path.** Schemes 2 and 3 summarize the principal results concerning the energetic profile (in terms of ΔH) for the [0(II)Me]<sup>+</sup> and [0(III)Me]<sup>2+</sup> species.<sup>27</sup> For both species, the enthalpy of ethylene coordination varies between –4 and –5 kcal/mol, independent of whether the ethylene arrives from the syn or the anti side. The energy barrier (+21.6 kcal/mol) computed for ethylene insertion for [0(II)Me]<sup>+</sup> is higher than that for the competing BHT termination reaction (+11.9 kcal/mol), thus suggesting that this species is likely not to be responsible for the experimentally observed oligomers.<sup>28</sup> In the case of [0(III)Me]<sup>2+</sup>, a lower energy barrier for ethylene insertion is found (+10.0 kcal/mol), slightly lower than the concurrent BHT reaction (+12.1 kcal/mol). The complete insertion reaction is thermodynamically driven, given the exothermicity of –22.8 kcal/mol, along with the enthalpy change of +11.1 kcal/mol to decoordinate the formed olefin from the iron(III) center. On the basis of these overall results, oligomers are to be expected as the major product. These theoretical results calculated for the [Fe(III)Me]<sup>2+</sup> activated species are thus in agreement with the experimental results.

## 4. Conclusions

We have presented a theoretical DFT study, with the objective of better understanding the nature of the activated species that is responsible for the oligo-/polymerization of ethylene using an iron bis(imino)pyridine dichloride precursor. Accordingly, the oxidation states II and III in combination with all theoretical possible spin states of the iron ions have been considered, and the nature and number of substituents (Cl or Me) have been systematically varied as well.

It is found that *the disubstituted Fe(III) activated catalysts are not likely to be present as active species*, since for all the investigated species [0(III)MeMe]<sup>+</sup>, [0(III)MeCl]<sup>+</sup>, [0(II-I)MeCl]<sup>+</sup>, and [0(III)ClCl]<sup>+</sup> low coordination energies have

(27) The corresponding Gibbs free energy variations (ΔG) have also been calculated: the BHT remains favorable with respect to the second monomer insertion in the case of Fe(II) species, while in the case of Fe(III) the second monomer insertion becomes even more favorable with respect to BHT.

(28) Babik, S. T.; Fink, G. J. *Organomet. Chem.* **2003**, 683, 209.

been calculated. Only some significant favorable coordination interactions have been calculated. However, the corresponding transition states for insertion could not be located on the calculated PES.

The two most reactive activated species are the monomethyl-substituted  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  and  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ . Several modes of ethylene coordination have been studied, and on the basis of the coordination energy, the syn and anti approaches were found to be equivalent. These two catalysts show nearly equivalent enthalpies for ethylene coordination:  $-4.6$  kcal/mol on the quintet PES and  $-4.7$  kcal/mol on the quartet PES, respectively. The two dominant spin configurations remain the most stable spin states along the reaction pathway for ethylene insertion, although for the  $\text{Fe}(\text{II})\text{Me}$  species the energy levels of the triplet and singlet state become nearly degenerate with the quintuplet state for the transition-state structure for ethylene insertion. The most favorable BHT termination reactions, on the other hand, occur on the singlet and doublet PES, respectively.

The ethylene insertion reaction is thermodynamically driven:  $\Delta H = -14.1$  kcal/mol for  $[\text{Fe}(\text{II})\text{Me}]^+$  and  $\Delta H = -22.8$  kcal/mol for  $[\text{Fe}(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .

Since for the  $[\text{Fe}(\text{II})\text{Me}]^+$  species the activation enthalpy of the BHT termination reaction is much lower ( $\Delta H^\ddagger = +11.9$  kcal/mol) than that for ethylene insertion ( $\Delta H^\ddagger = +21.6$  kcal/mol), no oligomerization or polymerization activity of this

species can be expected. However, for the  $[\text{Fe}(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  activated species the ethylene insertion barrier of  $\Delta H^\ddagger = +10.0$  kcal/mol, clearly suggesting higher activity with respect to its iron(II) homologue, is lower than its competing BHT termination reaction with a barrier of  $\Delta H^\ddagger = +12.1$  kcal/mol. Since both barriers are of nearly equal magnitude, oligomers are to be expected, in good agreement with the experimental results.

Work is in progress to better understand why higher order olefins, such as propylene or butene, undergo specific insertion reactions (of the type (1,2) and/or (2,1)) to yield predominantly linear olefins.<sup>28</sup>

**Acknowledgment.** C.A. and R.R. thank the IFP for financial support. We also thank Drs. Ilaria Ciofini and Laurent Joubert (AIM calculations) from the ENSCP and Dr. Hélène Olivier-Bourbigou from the IFP for fruitful scientific discussions.

**Supporting Information Available:** Tables S1–S24, giving geometrical data and/or thermodynamic values of all the studied species, and Figure S25, giving a contour graph of  $[1(\text{II})\text{Cl-ax}]^+ \dots \text{anti}\perp$ . This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

OM701122R



## Theoretical Unraveling of Selective 1-Butene Oligomerization Catalyzed by Iron–Bis(arylimino)pyridine

Roman Raucoules,<sup>†,‡</sup> Theodorus de Bruin,<sup>\*,†</sup> Pascal Raybaud,<sup>§</sup> and Carlo Adamo<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>IFP, Direction Chimie et Physico-chimie Appliquées, 1-4 Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France, <sup>‡</sup>Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie, CNRS UMR 7575, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 Rue P. et M. Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France, and <sup>§</sup>IFP, Direction Catalyse et Séparation, Rond-point de l'Echangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

Received June 27, 2009

We report a theoretical study, based on density functional theory, devoted to the comprehension of the oligomerization reaction of 1-butene catalyzed by the Fe(II) bis(arylimino)pyridine complex ( $\{2,6-(2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Fe}(\text{II})\text{Cl}_2$ ). Starting from the activated species ( $\{2,6-(2-(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Fe}(\text{III})\text{H}\}^{2+}$ ), the obtained results are compared with available experimental data in order to determine the reaction mechanisms and to explain the unexpected predominant formation of linear octenes. All reaction steps (insertions, terminations) take place on the quartet potential energy surface, which appears to be the most stable all along the reaction path. The unique reaction path toward linear octenes (i.e., (1,2) and (2,1) successive insertions of 1-butene) is found as the most kinetically favorable to the detriment of all other possible paths. The first insertion into the Fe-hydride catalyst is found to be strongly exergonic and thermodynamically directed. Dimers can be formed by either  $\beta$ -hydrogen-elimination termination or  $\beta$ -hydrogen-transfer termination. However, termination reactions become competitive and favorable only for the third monomer insertion reactions, which is consistent with experimental data. The  $\beta$ -hydrogen-transfer termination reactions are largely dominant with respect to terminations by  $\beta$ -hydrogen elimination. A kinetic model is proposed to compare quantitatively the ratios of different generated species, and the obtained results are in good agreement with the experimental data.

### 1. Introduction

The experimentally observed high catalytic activity for ethylene polymerization of iron tridentate bis(arylimino)pyridine complexes<sup>1</sup> has led to a strong interest in this family of catalysts.<sup>2</sup> These (relatively new) catalysts match up in activity with respect to the more traditional Ziegler–Natta catalysts. Moreover, the iron-based catalysts present several advantages with respect to other transition metals, as, for instance, iron is comparatively cheap and has a relatively small environmental impact. In addition, besides the relative simplicity to assemble the bis(arylimino)pyridine ligand skeleton, substituents with specific electronic effects or with various steric hindrance can be easily introduced in order

to uncover their impact on the catalyst selectivity and activity.<sup>1,3</sup> Interestingly, upon wisely selecting the substituents, these catalysts can be used for both polymerization and oligomerization. For example Babik and Fink showed in 2003 for propylene,<sup>4</sup> and a year later by Small and Schmidt for 1-butene,<sup>5</sup> precatalyst bis(arylimino)pyridineiron(II) dichloride ( $\{2,6-(2-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2$ , **1**, see Figure 1) preferentially dimerizes propylene and 1-butene in linear hexenes and octenes, respectively. In particular, after addition of 1-butene (at 30 °C) about nearly 60% the olefin is converted, with a preferential dimer formation (82%) of which 70% are linear octenes (nC8), 30% of methylheptenes (MC7), and traces of dimethylhexenes (DMC6).<sup>5</sup> This high selectivity in linear dimers remains, however, largely unexplained, since from a statistical viewpoint branched oligomers should be much more abundant.

Despite the growing number of experimental studies dedicated to this class of catalysts reporting high yields for poly- or oligomerization reactions, the reason why these ligands

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: theodorus.de-bruin@ifp.fr.

(1) (a) Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049. (b) Small, B. L.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143. (c) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **1998**, 849. (d) Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728. (e) Britovsek, G. J. P.; Mastroianni, S.; Solan, G. A.; Baugh, S. P. D.; Redshaw, C.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Elsegood, M. R. J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.

(2) (a) Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Solan, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1745. (b) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.

(3) (a) Bennett, A. M. A. (Dupont) WO 98/27124, 1998; *Chem. Abstr.* 1998, 129, 122973x. (b) Bennett, A. M. A. *CHEMTECH* **1999** (July), 24–28. (c) Britovsek, G. J. P.; Dorer, B. A.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Solan, G. A. WO patent 99/12981 (BP Chemicals Ltd.); *Chem. Abstr.* 1999, 130, 252793.

(4) Babik, S. T.; Fink, G. J. *Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 209–219.

(5) Small, B. L.; Schmidt, R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1014.

are able to promote such a specific catalytic activity and selectivity still remains largely obscure. This is essentially due to the uncertainty that still exists about the precise oxidation state and electronic spin state of the iron ion, once the precursor has been activated by the cocatalyst methylaluminoxane (MAO) into the active catalyst, which could not be isolated. Several studies, using different strategies and methods, namely, synthetic approaches, physical-chemical measurements, or computational techniques, have been conducted in order to deeply investigate this problem.

The studies relying on synthetic approaches compare reaction products obtained with analogous precatalysts that do not require an activation step using MAO and in which the activated species can be isolated for analysis. For example, Chirik and co-workers have synthesized a family of halide and methyl bis(arylimino)pyridine iron complexes.<sup>6</sup> It follows that the monocationic Fe(II) species  $[\{2,6-(2,6-(iPr)_2C_6H_3N=CMe)_2C_5H_3N\}FeCH_2Si(CH_3)_2-CH_2Si(CH_3)_3]^+$  yields polymers comparable with those obtained from its analogous MAO-activated species.<sup>7</sup> In a similar approach, Britovsek et al. have synthesized a series of cationic iron bis(arylimino)pyridine precatalysts that were activated by MAO. Whatever the co-ligand (monochloro, acetylacetonate) on the iron center, the activities in ethylene polymerization appear similar to that obtained with the neutral dichloro precatalysts. From these observations the authors conclude that the MAO activation transforms all precatalysts into a Fe-Me cationic species that corresponds to the activated catalyst.<sup>8</sup> Budzelaar and co-workers have shown that the activation step by Al-containing species ( $AlMe_3$ ,  $AlEt_3$ ) can generate unexpected paramagnetic complexes, undergoing a total transmetalation (with  $AlMe_3$ ) or a "half"-transmetalation (with  $AlEt_3$ ) for which the Fe atom remains  $\pi$ -coordinated to the ligand.<sup>9</sup> The group of Budzelaar also converted a dichloride-bis(arylimino)pyridine-Fe in the presence of MeLi into a methyl-bis(arylimino)pyridine-Fe anionic complex. This complex showed the same catalytic activity and similar type of polymer production as starting with the divalent iron precursor, but only after activation by MAO. From these experiments the authors conclude that the active iron species could correspond to a neutral iron(0) complex resulting from the decomplexation of MeLi by MAO.<sup>10</sup>

Finally, it is of interest to notice that it cannot be excluded that small traces of oxygen in the reaction medium can lead to the (partial) oxidation of Fe(II) into Fe(III).<sup>11</sup> These ferric ions are probably less abundant than Fe(II) ions, but more reactive as it was concluded in our previous study.<sup>12</sup>

A second class of studies rely on physical-chemical measurements, such as Mössbauer spectroscopy. For example, Castro et al., in an experimental study based on an ESI-MS analysis, detected  $[LFeMe]^+$ ,  $[LFeCl]^+$  (which suggests a

partial activation),  $[LFeH]^+$ , and other species bound to the THF solvent. The most prominent mass signal ( $m/z$  538) is attributed to  $[LFeH]^+$  species by the authors, but the major activated product is  $[LFeMe(THF)]^+$ .<sup>13</sup> Babik and Fink have proved the presence of LFe-hydride active species in the reactional medium by the  $^{13}C$  NMR detection of aliphatic end groups in polymer chains, in propylene oligomerization reactions when bis(arylimino)pyridine-Fe(II) dichloride complexes have been activated by  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .<sup>14</sup> Talsi and co-workers have studied by  $^1H$  and  $^2H$  NMR analysis the activation of a bis(arylimino)pyridine-Fe(II) chloride complex by a series of Al-containing activators ( $AlMe_3$ ,  $Al(iBu)_3$ ,  $Al(n-octyl)_3$ , MAO). Ferrous heterobinuclear ions pairs ( $[LFe(\mu-Me)(\mu-Cl)AlMe]^+[MeMAO]^-$  and  $[LFe(\mu-Me)_2AlMe]^+[MeMAO]^-$ ) seem to dominate the catalytic systems when MAO is the activator, and neutral heterobinuclear complexes ( $LFeCl(\mu-R)_2AlR_2$  and  $LFeR(\mu-R)_2-AlR_2$ ) when  $AlR_3$  are the activators.<sup>15</sup> In contrast, a Mössbauer and electron paramagnetic resonance study realized by Gibson and co-workers propose that bis(arylimino)pyridine-Fe(II) dichloride complexes would be totally oxidized upon treatment with MAO to afford Fe(III) species.<sup>16</sup>

Computational approaches have also been used to explore the reaction mechanisms and to gather information on the spin state of the iron ion. For example, a density functional theory (DFT) study with the B3P86 functional realized by Griffiths et al. postulated on the Fe(II)-like active metal center and found the singlet spin state the most stable all along the reactional path for a first ethylene insertion into the Fe-Me bond.<sup>17</sup> A quantum mechanic/molecular mechanic study with the BP86 functional by Ziegler and co-workers has been realized with a bis(arylimino)pyridine-Fe(II) species. The authors found that the chain propagation can take place on the singlet or triplet potential energy surfaces (PES) and the chain termination on the singlet PES.<sup>18</sup> Yet, Morokuma and co-workers showed in a B3LYP/MM3 study that the quintet spin state can be accessible for the chain propagation, the singlet spin state remaining the most favorable for the  $\beta$ -hydrogen-transfer termination reaction.<sup>19</sup> This divergence in stability for the different spin states could be traced back to the larger amount of "exact" Hartree-Fock (HF) exchange component in the B3LYP functional, as mentioned by Morokuma. Indeed, in a recent theoretical study we showed that hybrid functionals tend to stabilize high-spin states for iron bis(imino)pyridine complexes. Moreover, we ascertained this tendency by high-level post-HF calculation, using a coupled cluster approach.<sup>20</sup>

Both the above-mentioned QM/MM studies assumed that the active species corresponds to a Fe(II) oxidation state.

(6) Bouwkamp, M. W.; Bart, S. C.; Hawrelak, E. J.; Trovitch, R. J.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Chem. Commun.* **2005**, 3406.

(7) Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660.

(8) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; Tellmann, K. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2002**, 1159.

(9) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Knijnenburg, Q.; de Bruin, B.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17204.

(10) Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2005**, *24*, 6298.

(11) Oral communications within IFP.

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

(13) Castro, P. M.; Lahtinen, P.; Axenov, K.; Viidanoja, J.; Kotiaho, T.; Leskelä, M.; Repo, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 3664.

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

(15) Bryliakov, K. P.; Semikolenova, N. V.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 5375.

(16) Britovsek, G. J. P.; Clentsmith, G. K. B.; Gibson, V. C.; Goodgame, D. M. L.; McTavish, S. J.; Pankhurst, Q. A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.

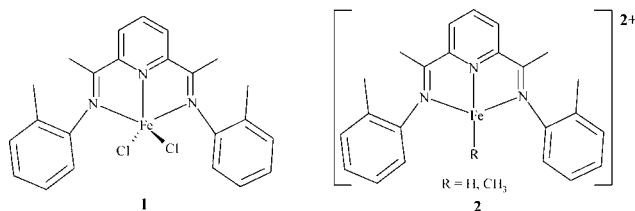
(17) Griffiths, E. A. H.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Gould, I. R. *Chem. Commun.* **1999**, 1333.

(18) Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6479.

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

(20) Fayet, G.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; de Bruin, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2009**, *903*, 100.





**Figure 1.** Structures of bis(arylimino)pyridineiron(II) dichloride precatalyst (**1**) and bis(arylimino)pyridineiron(III) methylated activated catalyst (**2**).

However, from a recent DFT/B3LYP study in which the reactivity of several activated species that can be formed from catalyst **1** toward ethylene was compared, it has been concluded that the most active species corresponds to a monomethylated ferric ion **2** ( $R = CH_3$ ) characterized by a quartet electronic spin state.<sup>12</sup> Our results corroborate with the findings of a conceptual DFT study by Toro-Labbé and co-workers, demonstrating as well that Fe(III) is the most active species.<sup>21</sup>

In the present work, we endeavor to rationalize the experimental data for 1-butene oligomerization. To do so, both modes of olefin insertion, i.e., (1,2) and (2,1), have been considered, and these chain growth reactions were put in competition with the two most plausible reaction termination steps, i.e.,  $\beta$ -hydrogen-transfer and  $\beta$ -hydrogen-elimination reactions. Comparison between the obtained theoretical and experimental results will be presented.

## 2. Computational Methods

All the DFT calculations have been performed with the functional B3LYP<sup>22</sup> using its unrestricted formalism in combination with the Los Alamos pseudopotential and associated valence basis set<sup>23</sup> on iron atoms and the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p) on the others atoms. Using this level of theory, it was previously computed that insertion reactions occur with the quartet spin state, whereas the termination reactions take place with the doublet spin configuration.<sup>12</sup> In the present case of butenes, we have found that both insertion and termination reactions occur on the potential energy surface corresponding to the quartet spin state. Several studies showed that the B3LYP functional correctly predicts the electronic state of iron complexes and gives a correct description of the reaction paths.<sup>20,24</sup>

We have noticed that the use of the correct spin state is crucial for the determination of the potential energy surface (including TS determination). In particular, we observe that a doublet spin configuration significantly modifies the selectivity.

(21) Martinez, J.; Cruz, V.; Ramos, J.; Gutierrez-Oliva, S.; Martinez-Salazar, J.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5023.

(22) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

(23) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.

(24) (a) Chiodo, S.; Rivalta, I.; Michelini, M.; Russo, N.; Sicilia, E.; Ugalde, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12501. (b) Chen, G.; Espinosa-Perez, G.; Zentella-Dehesa, A.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Lara-Ochoa, F. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3440. (c) Quionero, D.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8449. (d) Anastasi, A. E.; Comba, P.; McGrady, J.; Lienke, A.; Rohwer, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420.

(25) Jaguar, version 7.0; Schrodinger, LLC: New York, NY, 2007.

(26) (a) Friesner, R. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 39. (b) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1462. (c) Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3522. (d) Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1163. (e) Ringnalda, M. N.; Belhadj, M.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 3397. (f) Langlois, J. M.; Muller, R. P.; Coley, T. R.; Goddard, W. A. III; Ringnalda, M. N.; Won, Y.; Friesner, R. A. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7488. (g) Friesner, R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3091.

The Jaguar program<sup>25</sup> has been used for all geometry optimizations and frequency analyses. The implemented pseudo-spectral method has been applied to solve the Schrödinger equation with a significant speed up with respect to conventional methods, but without loss in accuracy.<sup>26</sup> Frequency analyses have been performed on all stationary points to confirm their desired character (minimum or transition state) and to evaluate thermodynamic contributions (at  $T = 298.15$  K and  $P = 1$  atm). Solvation entropies for olefin association and dissociation have been approximated as being two-thirds of its gas-phase value, as suggested in the paper by Tobisch and Ziegler.<sup>27</sup>

Upon growth of the alkyl chain resulting from multiple insertion reactions, the risk to optimize the structure to a local minimum becomes greater. Therefore, several conformers were generated by performing an empirical molecular simulation (Dreiding force field<sup>28</sup>) at  $T = 500$  K in which at regular time steps the kinetic energy of the structure was removed and the conformer was subsequently optimized at the B3LYP level as detailed above. Only conformers with the lowest energy have been considered in this study.

In this paper, we adopt the following nomenclature: the capital letter **A** designates the (1,2) insertion type of 1-butene, and the letter **B** the (2,1) insertion type. Lower case letters **a** and **s** distinguish respectively the *anti* (opposite side of the methyl groups on the phenyl substituents) or *syn* (on the same side of the methyl groups on the phenyl substituents) 1-butene approach on the catalytic center. For example, **As** means a (1,2) *syn* insertion, **ABFeL** designates the iron octyl product stemmed from successive (1,2) and (2,1) insertions, and **AB** refers to the dimer products after a termination reaction. The capital letter **L** designates the bis(arylimino)pyridine ligand.

## 3. Results and Discussion

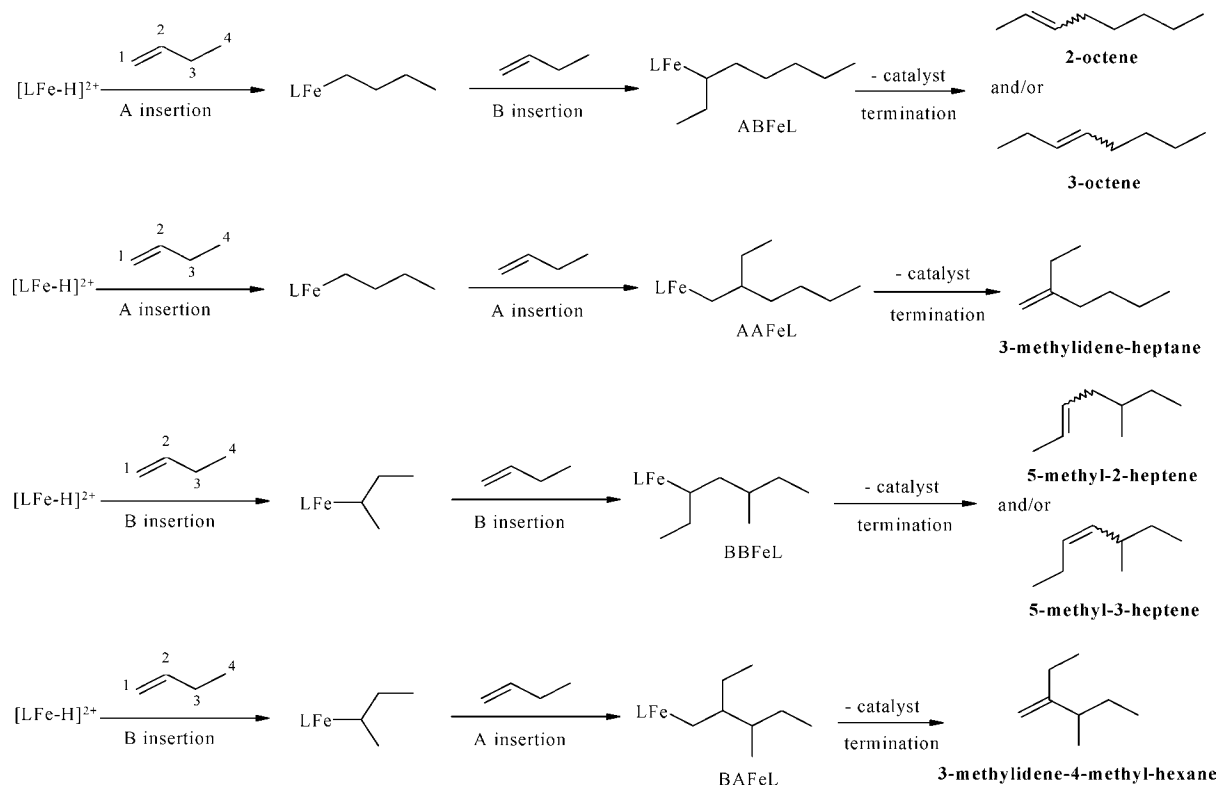
As mentioned in the Introduction, the experimental results by Small and Schmidt show that the dominant species are linear internal olefinic dimers (70%).<sup>5</sup> According to the insertion mechanism, they stem from successive **A** (1,2) and **B** (2,1) insertions of 1-butene (Figure 2). The MC7 products (~30%) are generated by **A** + **A** or **B** + **B** insertion reactions, while DMC6 species (traces) are formed by **B** + **A** insertions (Figure 2). In the following, only the *E*-isomers have been considered, since calculations made on the other *Z*-isomers have led to near-identical energies.

From our recent theoretical study, we concluded that monomethylated ferric catalyst is a reactive active species for ethylene insertion reaction (Figure 1, structure 2,  $R = CH_3$ ).<sup>12</sup> However, the methylated active site cannot be active all along the 1-butene oligomerization, as oligomers with an odd number of carbon atoms would be obtained, which are not experimentally observed. Oligomers with an even number of carbon atoms can be produced by one or multiple insertion reaction(s) of 1-butene, followed by a  $\beta$ -hydrogen-transfer (BHT) or  $\beta$ -hydrogen-elimination (BHE) reaction in order to obtain respectively a LFe-butyl or LFe-H species.

By starting from the iron-hydride species (Figure 1, structure 2,  $R = H$ ) with a +III oxidation state, we have calculated the first, second, and third insertion reactions of 1-butene considering type **A** and **B** insertions, in which the butene molecule approaches the complex either from the *syn* or *anti* side of the complex. Figure 3 shows all the trimers that can be formed after three successive insertion reactions. These

(27) Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9059.

(28) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. III *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897.



**Figure 2.** Successive insertion reactions of 1-butene into  $[LFeH]^{2+}$  generating linear and branched dimers.

insertion reactions are in competition with several termination reactions, of which the most important ones are BHE and BHT.

**3.1. Dimerization: The First 1-Butene Insertion.** The coordination of the first 1-butene molecule to the iron-hydride species, to form  $\pi$ -complex-1, is an exergonic process, in spite of the loss of entropy (Figure 4). Significant differences are observed that depend on both the approach of the butene molecule, *syn* or *anti*, and the way it coordinates for its insertion (A or B). The most stable  $\pi$ -complex corresponds to the **Aa** approach and coordination.

More interestingly, the insertion itself hardly requires any activation energy and the overall reaction is highly exergonic (between  $-20$  and  $-30$  kcal/mol). For this first step, the observed selectivity is thermodynamically driven, whereas kinetics plays a negligible role (Figure 4). Furthermore, the  $\sigma$ -complex-1 conformers, **BsFeL** and **BaFeL**, are more stable than **AsFeL** and **AaFeL** by about 4 kcal/mol. It should be noticed that each of these four intermediates (**BsFeL**, **BaFeL**, **AsFeL**, and **AaFeL**) exhibits two conformers, and only the most stable ones of each isomer (labeled in the following as **BFeL** and **AFeL**) have been considered in the following steps.

**3.2. Dimerization: The Second 1-Butene Insertion and the Possible Termination Reactions.** Although both types of coordination, *syn* and *anti*, for the second coordination and insertion step of 1-butene have been calculated from the most stable conformer of **BFeL** and **AFeL** (Table 1), only the most stable  $\pi$ -complex-2 conformers have been depicted in Figure 4.

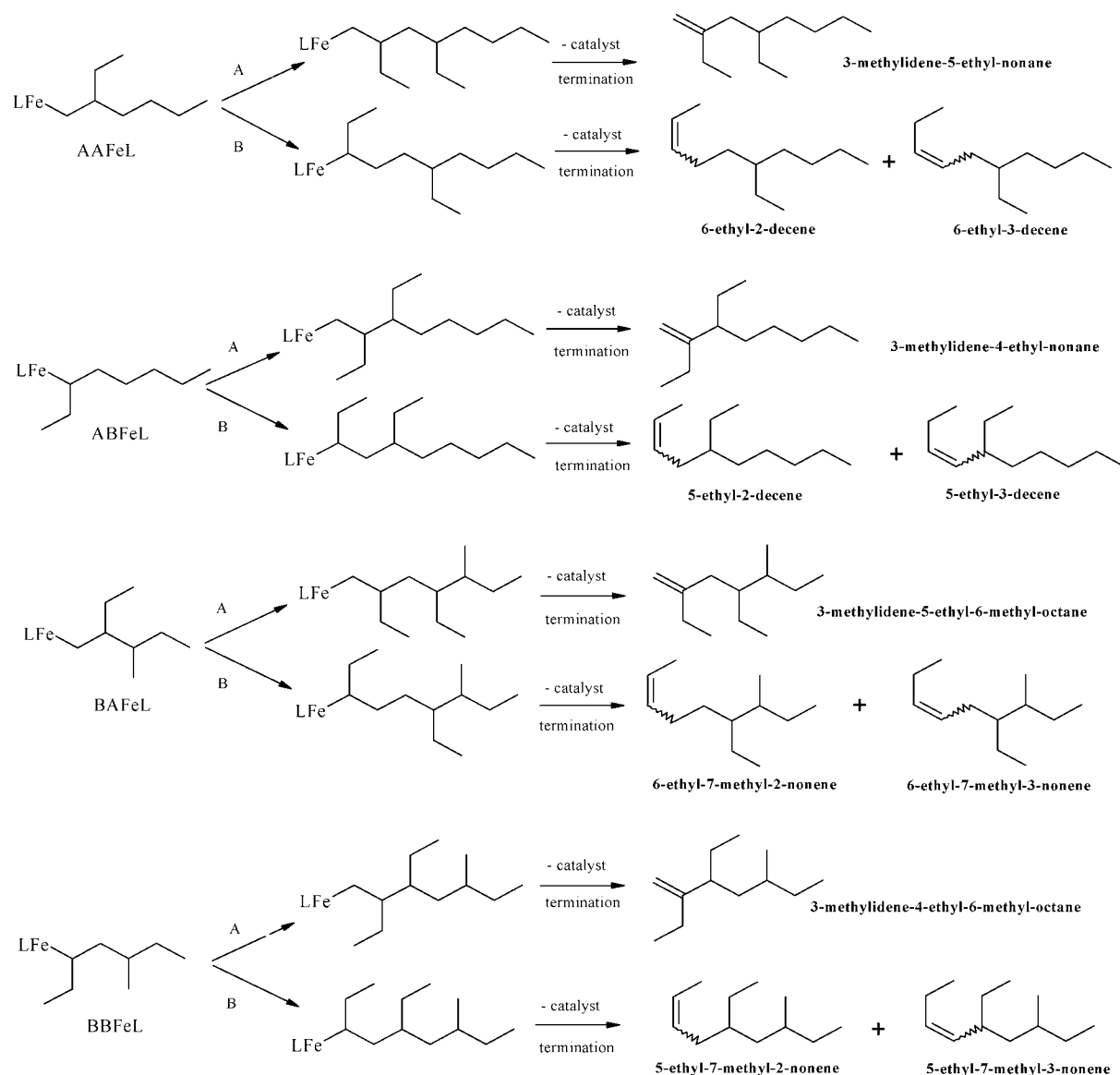
From a thermodynamic point of view, **BBFeL** and **ABFeL** products are preferentially formed. However, for some  $\pi$ -complexes-2 a positive  $\Delta G_{\text{coord}}$  is found (Table 1), suggesting that butene coordination is disfavored; these conformers cannot be excluded for the second insertion step, since they

show relatively small insertion barriers. As a consequence, both thermodynamics and kinetics have to be considered to accurately predict the final product composition (see section 3.4).

Termination reactions such as BHE and BHT are not competitive with insertion reactions, since the energy barriers are significantly higher than those for insertion reaction (Table 1). There is however one exception: the BHT reaction of type *anti* (1,2) with  $Fe-nC_4$  has an energy barrier of 20.8 kcal/mol, while the second corresponding insertion reaction has a barrier of 23.7 kcal/mol. This BHT reaction has quantitatively no impact on selectivity since this typical BHT reaction will regenerate the  $Fe-nC_4$  product.

Both **AFeL** and **BFeL** might undergo a BHE reaction, which actually corresponds to a reversed-insertion reaction, yielding respectively 1- and essentially 2-butene. On the quartet potential energy surface the weakest energy barrier ( $+20.6$  kcal/mol) matches a  $LFe-n\text{-butyl} \rightarrow 1\text{-butene} + LFeH$  reaction (Figure 4, red curve). The corresponding transition state presents the less constrained structure (Figure 5a) where an *anti* desorption is observed and the alkyl chain is directed toward the external part of ligand. Figure 5b represents the transition state for the BHE reaction of **BFeL** to produce  $C_4^{=2}$ , which is significantly higher in energy ( $+26.2$  kcal/mol), explaining why hardly any butene-2 has experimentally been observed.

**3.3. Trimerization: Monomer Insertions and the Possible Termination Reactions.** Table 2 reports the results for the third monomer insertion step versus BHT and BHE termination reactions. Coordination energies ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ) range from  $-2.1$  to  $+7.4$  kcal/mol. The coordination of a third butene molecule is exergonic for only five complexes, and the subsequent energy barrier for insertion varies from  $+15.2$



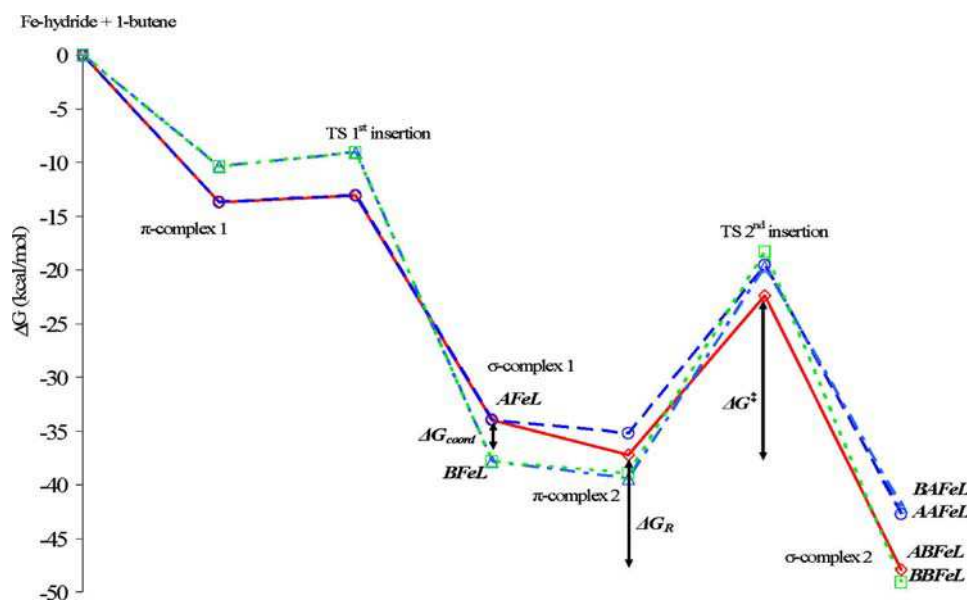
**Figure 3.** Description of all species from products stemming from second 1-butene molecule insertions up to third insertions, then termination reactions.

to +30.9 kcal/mol. The lowest insertion barrier (+15.2 kcal/mol) has been found for **BBFeL** + **Aa**, which however has an endergonic coordination energy of +6.3 kcal/mol. Terminations by BHE and BHT become competitive at this point of the reaction path. In particular, all the energy barriers for BHT reactions are lower than the energy barriers for the third insertion reactions, except for the species **BBFeL** + **Aa** and **BAFeL** + **Bs**, for which the insertion barriers (respectively +15.2 and +20.9 kcal/mol) are lower than the corresponding BHT termination barriers (respectively +23.6 and +21.5 kcal/mol). Concerning the BHE barriers, we notice that the lowest energy (+19.9 kcal/mol) corresponds to an intramolecular hydrogen transfer in the **AAFeL**  $\sigma$ -complex to yield 3-methylideneheptane. This result can be readily explained by the formation of a tertiary radical<sup>29</sup> intermediate, whereas in other cases secondary radical intermediates are formed. The other tertiary radical intermediate

that leads to 3-methylidene-4-methylhexane (DMC6) is however destabilized due to intramolecular repulsive interactions of this tertiary bulky structure (+23.9 kcal/mol).

The analysis of the optimized transition state structures allows the rationalization of the results of the termination reactions, which now become favorable (in particular the termination by BHT). Figure 6 shows the optimized structures of the lowest (in energy) transition state for the third insertion (**ABFeL** + **Bs**) and the corresponding BHT transition state (toward *n*-3-octene). The structure for the insertion (Figure 6a) exhibits one repulsive H–H contact (1.97 Å). In addition, the alkyl chain is directed toward the two aryl cycles and hampers their degrees of rotation. In contrast, the optimized structure of the BHT transition state (Figure 6b) exhibits its alkyl chain oriented far from the two aryl cycles in a less repulsive configuration. This BHT termination reaction generates **BFeL** species. As seen in section 3.2, this species is thermodynamically more stable than **AFeL**, but in turn it is less reactive. However, it can react to yield essentially **BBFeL**, which is subsequently converted into

(29) On the basis of the NBO net atomic charge (−0.0081e) it is concluded that the atom has radical and not anionic character.



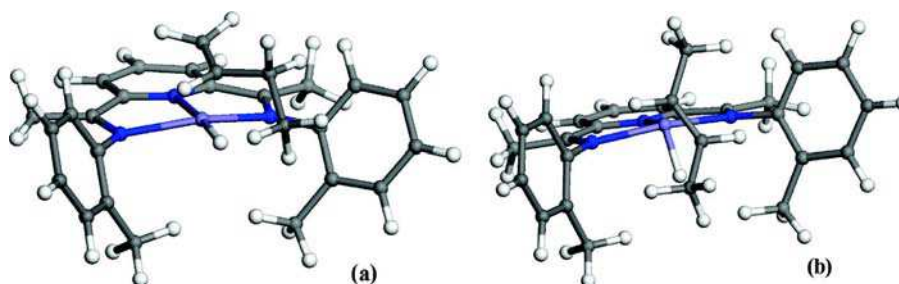
**Figure 4.** Variation of Gibbs free energy for the first and second 1-butene molecule insertions all along the reaction path **A + Ba** in red ( $\diamond$ ), **A + Aa** in dark blue ( $\circ$ ), **B + As** in light blue ( $\triangle$ ), and **B + Ba** in green ( $\square$ ).

**Table 1.** Variations of the Gibbs Free Energies for the Second Monomer Coordination Reaction ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), the Barrier for Either Insertion or for BHT ( $\Delta G^\ddagger$ ), and the Overall Insertion Reaction ( $\Delta G_R$ )<sup>a,b</sup>

Second Insertions/BHT Terminations								
stage	AFeL + A <sup>a</sup> /BHT	AFeL + A <sup>a</sup> /BHT	AFeL + B <sup>a</sup> /BHT	AFeL + B <sup>a</sup> /BHT	BFeL + A <sup>a</sup> /BHT	BFeL + A <sup>a</sup> /BHT	BFeL + B <sup>a</sup> /BHT	BFeL + B <sup>a</sup> /BHT
$\Delta G_{\text{coord}}$	-1.2	1.8	-3.2	0.2	0.8	-1.6	-1.1	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
$\Delta G_R$	-7.4	-10.6	<b>-10.3</b>	-14.1	-5.0	-2.1	<b>-10.1</b>	-12.3
product	AAFeL	AAFeL	ABFeL	ABFeL	BAFeL	BAFeL	BBFeL	BBFeL

BHE Terminations			
stage	AFeL + BHE	BFeL + BHE	BFeL + BHE
$\Delta G^\ddagger$	20.6	27.4	26.2
product	1-butene (C4 <sup>=1</sup> )	1-butene (C4 <sup>=1</sup> )	2-butene (C4 <sup>=2</sup> )

<sup>a</sup> Values in **bold** are plotted in Figure 4. <sup>b</sup> All reported values are in kcal/mol.



**Figure 5.** View of optimized structures of the BHE transition state, **AFeL** → **LFeH** + **Aa** (a), and the BHE transition state, **BFeL** → **LFeH** + 2-butene *anti* desorption (b) (white = hydrogen atoms; gray = carbon atoms; blue = nitrogen atoms; violet = iron atoms).

AFeL after a BHT reaction with a *syn*-approach of the incoming 1-butene: **BBFeL** + **As**.

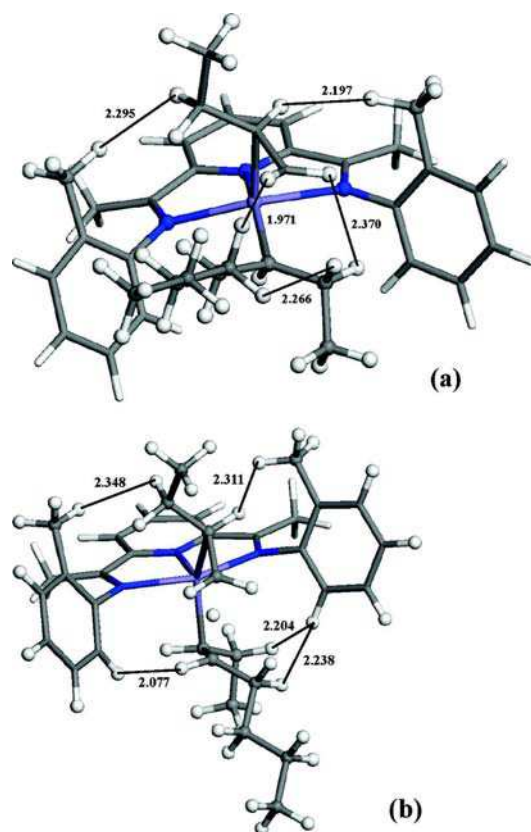
At this stage of the catalytic cycle, the BHT termination reaction and thus octene formation is favored with respect to the third insertion of a monomer, which would lead toward a highly branched LFe-C12 species.

The above-discussed semiquantitative results indicate that the production of dimers becomes competitive to the

detriment of third monomer insertions. The general selective behavior of catalysts appears thus consistent with the experimental results: (a) the reaction path with successive **A + B** insertions is the kinetically most favorable route, (b) the termination reactions become competitive only with respect to the third monomer insertions, (c) the kinetically most favorable termination reactions seem to be the BHT reactions effective on the third  $\pi$ -complexes. This last result

**Table 2.** Variations of Gibbs Free Energies for the Third Monomer Coordination Reaction ( $\Delta G_{\text{coord}}$ ), the Monomer Insertions or the Terminations ( $\Delta G^\ddagger$ ), and the Formation of Insertion Products ( $\Delta G_{\text{R}}$ )<sup>a</sup>

Third Insertions/ <i>BHT</i> Terminations								
	AAFeL + A <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	AAFeL + A <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	AAFeL + B <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	AAFeL + B <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	ABFeL + A <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	ABFeL + A <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	ABFeL + B <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	ABFeL + B <sup>s</sup> / <i>BHT</i>
$\Delta G_{\text{coord}}$	−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
product	AAAFeL	AAAFeL	AABFeL	AABFeL	ABAFeL	ABAFeL	ABBFeL	ABBFeL
Third Insertions/ <i>BHT</i> Terminations								
	BBFeL + A <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	BBFeL + A <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	BBFeL + B <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	BBFeL + B <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	BAFeL + A <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	BAFeL + A <sup>s</sup> / <i>BHT</i>	BAFeL + B <sup>a</sup> / <i>BHT</i>	BAFeL + B <sup>s</sup> / <i>BHT</i>
$\Delta G_{\text{coord}}$	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
product	BBAFeL	BBAFeL	BBBFeL	BBBFeL	BAAFeL	BAAFeL	BABFeL	BABFeL
<i>BHE</i> Terminations								
	AAFeL + <i>BHE</i>	ABFeL + <i>BHE</i>	ABFeL + <i>BHE</i>	BBFeL + <i>BHE</i>	BBFeL + <i>BHE</i>	BAFeL + <i>BHE</i>		
$\Delta G^\ddagger$	19.9	20.9	22.9	26.9	23.6	23.9		
product	MC7	C8 <sup>=2</sup>	C8 <sup>=3</sup>	MC7 <sup>=2</sup>	MC7 <sup>=3</sup>	DMC6		

<sup>a</sup> All reported values are in kcal/mol.**Figure 6.** View of optimized structures of the most stable transition state for a third 1-butene insertion (**ABFeL** + **Bs**) (a) and the corresponding BHT (b). The H–H bond lengths are measured in angstroms (white = hydrogen atoms; gray = carbon atoms; blue = nitrogen atoms; violet = iron atoms).

might bring into cause our initial hypothesis on the presence of the iron hydride species, as a starting point in our reaction scheme. Nevertheless, this is not damaging because the

selectivity in **AB** species is increased by reducing the importance of the first 1-butene insertion into the Fe–H bond, which thermodynamically favors the formation of the **BFeL** species. Furthermore, the eventually formed trimer products are the result of a BHE termination reaction, showing a relatively low activation barrier of +13.1 kcal/mol, yielding correspondingly the iron-hydride species.

**3.4. Microkinetic Model.** On the basis of the previously presented DFT results, a microkinetic model has been established to evaluate the relative distribution of the different dimers and trimers.<sup>30</sup> These concentrations are calculated assuming a thermodynamic equilibrium between all species, except for those species that are involved in the rate-determining step (rds) identified in the global catalytic cycle (Figure 7).<sup>31</sup>

The calculated rate constants  $k_{\text{rds}}$  (eq 1) rely on the relation of Eyring.<sup>32</sup>

$$k_{\text{rds}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

with  $\Delta G^\ddagger$  the Gibbs free activation energy of the rate-determining step.

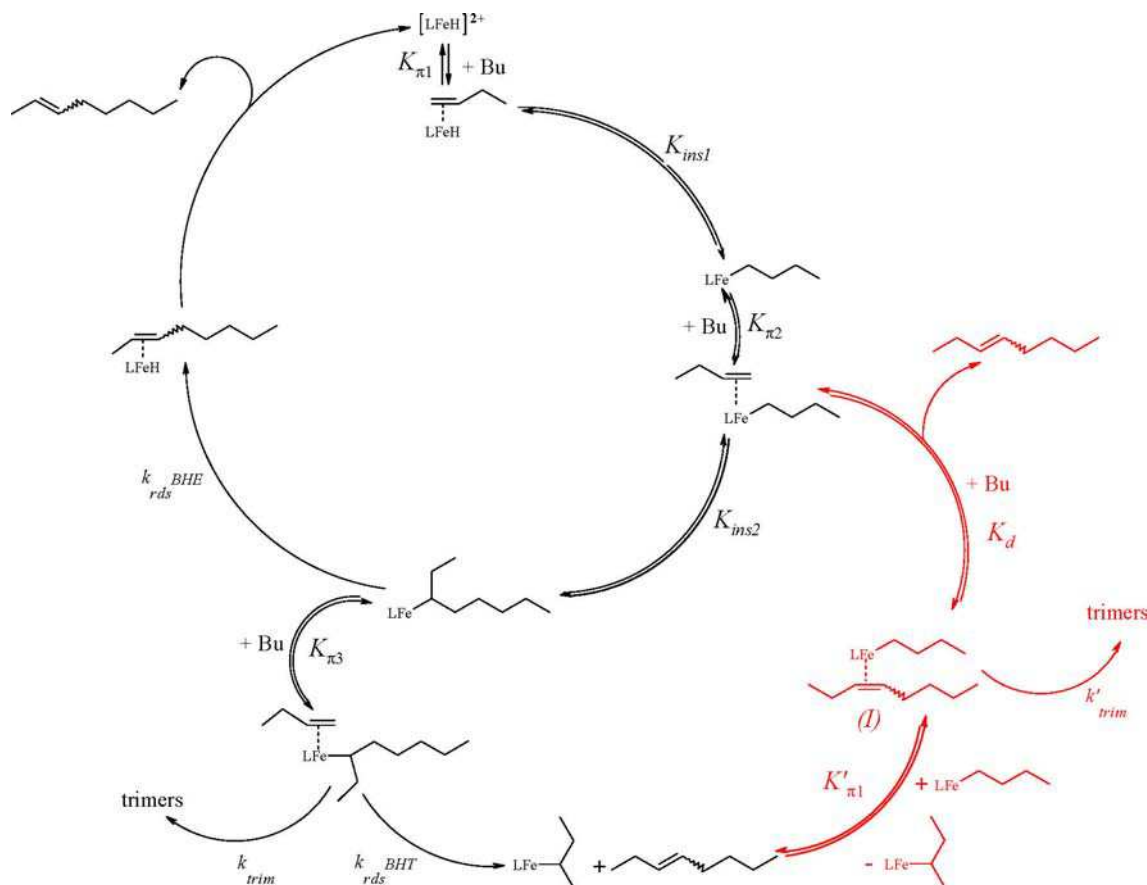
Dimers are formed since termination reactions become, after two insertion reactions, competitive. These termination reactions, either BHE or BHT, also correspond to the rate-determining steps:

$$v_{\text{dimer}}^{\text{BHE}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{BHE}}^\ddagger + \Delta G_{\pi 1 \rightarrow \text{ins}2}}{RT}\right) [\text{HFeL}][\text{Bu}]^2 \quad (2)$$

(30) Details of this model are reported in the Supporting Information.

(31) Murdoch, J. R. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 32.

(32) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1934**, 3, 107.



**Figure 7.** Starting from  $[\text{LFe-hydride}]^{2+}$  activated catalyst, detailed scheme of the catalytic cycle for the two successive insertions **A** + **B**, the associated equilibrium constants ( $K_{\pi 1}$ ,  $K_{\text{ins}1}$ ,  $K_{\pi 2}$ ,  $K_{\text{ins}2}$ ,  $K_{\pi 3}$ ,  $K'_{\pi 1}$ ,  $K_d$ ), the rate constants for the termination reactions by BHE ( $k_{\text{rds}}^{\text{BHE}}$ ) and BHT ( $k_{\text{rds}}^{\text{BHT}}$ ), and the rate constants for the successive third insertion reactions ( $k_{\text{trim}}$ ) and the consecutive insertion reactions with octene ( $k'_{\text{trim}}$ ) (the formal 2+ charge that is present on each intermediate has been omitted to improve readability).

$$v_{\text{dimer}}^{\text{BHT}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{BHT}}^{\ddagger} + \Delta G_{\pi 1 \rightarrow \pi 3}}{RT}\right) [\text{HFeL}][\text{Bu}]^3 \quad (3)$$

Practically all dimers are formed from BHT termination reactions. Table 3 reports the total reaction rate for dimer products together with its distribution weight; according to our calculations, linear octenes are formed, which is in line with the experimentally observed data of Small and Schmidt,<sup>5</sup> who measured a linear/branched ratio of 70/30.

Two principal reaction channels can be distinguished to produce the trimer products: via three successive insertion reactions of 1-butene or via the consecutive reaction in which synthesized octene is inserted into **BuFeL**.

In the first case the overall rate can be described according to eq 4:

$$v_{\text{trimer}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ins}3}^{\ddagger} + \Delta G_{\pi 1 \rightarrow \pi 3}}{RT}\right) [\text{HFeL}][\text{Bu}]^3 \quad (4)$$

We thus assume that the third insertion reaction is the rate-determining step. Furthermore we hypothesize first that the energy barriers for the unimolecular BHE termination reactions do not increase upon chain growth. In fact, a significant decrease might be observed for species involving tertiary

**Table 3. Comparison of Dimer Formation Rates**

dimer	$K \times k_{\text{rds}}$	distribution (%)
3-methylideneheptane (AA)	$2.43 \times 10^{33}$	0.0
2-octene ( $\text{AB}^{=2}$ )	$1.10 \times 10^{36}$	7.3
3-octene ( $\text{AB}^{=3}$ )	$1.41 \times 10^{37}$	92.7
3-methylidene-4-methylhexane (BA)	$2.11 \times 10^{28}$	0.0
5-methylheptene (BB)	$1.19 \times 10^{33}$	0.0

radicals, as is the case for the most linear trimer, 5-methyl-5-undecene, where a barrier of +13.1 kcal/mol is calculated. Second, we assume that energy barriers for the bimolecular insertion or BHT reactions become higher due to an increased steric hindrance around the iron center resulting from an increased branching of the alkyl chain.

Table 4 gathers the total reaction rate for trimers and dimers and the total weight %. At this stage, it is clear that this kinetic model overestimates the amount of dimers: 99.8% calculated vs 80% experimentally.

However, since part of the formed octenes might undergo a consecutive reaction by being inserted into **AFeL**, the total amount of trimers consequently increases at the detriment of the dimers. We have considered only the consecutive insertion reactions of octenes into the **AFeL** species because it has been shown, in section 3.2, that the **BFeL** species are significantly less reactive. The  $\pi$ -adduct (noted **I** in Figure 7) that results from a BHT reaction after the second insertion step, i.e., **ALFe**...octene, is in fact the

**Table 4. Comparison of Formation Rates for Dimer and Trimer Products**

product	$K \times k_{\text{rds}}$	distribution (%)
<b>Trimers</b>	<b><math>2.75 \times 10^{34}</math></b>	<b>0.2</b>
AAA	$1.58 \times 10^{26}$	0.0
AAB	$5.74 \times 10^{22}$	0.0
ABA	$4.92 \times 10^{33}$	0.0
5-ethyldecene (ABB)	$2.25 \times 10^{34}$	0.2
BBB	$9.62 \times 10^{25}$	0.0
BBA	$5.90 \times 10^{25}$	0.0
BAB	$5.23 \times 10^{31}$	0.0
BAA	$7.33 \times 10^{27}$	0.0
<b>Dimers</b>	<b><math>1.52 \times 10^{37}</math></b>	<b>99.8</b>
3-methylideneheptane (AA)	$2.43 \times 10^{33}$	0.0
2-octene ( $\text{AB}^{=2}$ )	$1.10 \times 10^{36}$	7.3
3-octene ( $\text{AB}^{=3}$ )	$1.41 \times 10^{37}$	92.5
3-methylidene-4-methylhexane (BA)	$2.11 \times 10^{28}$	0.0
5-methylheptene (BB)	$1.19 \times 10^{33}$	0.0

reactant for the insertion reaction to yield a trimer, but it is also the reactant of the exchange reaction to give molecular octenes.

Since we were unable to locate the TS for the exchange of octene by butene reaction, we assume that the Gibbs free activation energy is close to the Gibbs free energy of this exchange reaction. As this reaction step appears not to be rate-limiting, it is considered at thermodynamic equilibrium ( $K_d$ ). The different Gibbs free energy values (insertion, exchange reactions) are presented in Table 5.

However, the activation barriers for the consecutive insertion reactions are rate limiting (see Tables 2 and 5), except for the consecutive reaction for 2-octene (*anti* (2,3)), which has an activation barrier (+16.4 kcal/mol) and competes with one BHT termination barrier (+16.4 kcal/mol in Table 2). Therefore, we use  $[I]k'_{\text{trim}}$  to calculate the formation rate of LFe-trimer species and  $[I]K_d$  to calculate the octenes' concentration that stems from exchange reactions between 1-butene and octenes. Finally, in the framework of our kinetic model, the percentage of released dimers can be expressed by

$$\frac{\sum K_d}{\sum K_d + \sum k'_{\text{trim}}} \times 100 \quad (5)$$

and the percentage of generated consecutive trimers is expressed by

$$\frac{\sum k'_{\text{trim}}}{\sum K_d + \sum k'_{\text{trim}}} \times 100 \quad (6)$$

From these calculations it follows that 44% of octene-2 is converted into MeC11 and 19% of 3-octene into EtC10, resulting in a total of 79% dimers and 21% trimers (Table 6). This last result is in good agreement with the experimental determination (80% and 20%, respectively). The higher percentage 2-octene consumption, with respect to that of 3-octene, is due to the double bond in 2-octene being more accessible than in 3-octene for  $\pi$ -coordination.

Finally, the results show that the most abundant trimer species would be 5-ethyldecene (about 65%), which is formed by the consecutive insertion reaction of 3-octene with the catalyst LFe-*n*-butyl according to the (4,3) approach (see Figures 11S and 12S in the Supporting Information). Furthermore this work gives new quantitative insights into the nature of trimer products, which could help future

**Table 5. Calculated Gibbs Free (Activation) Energy,  $\Delta G_R$  and  $\Delta G^\ddagger$ , for the Exchange Reaction between 1-Butene and 2- and 3-Octenes and the Considered Consecutive Insertion Reactions of 2- and 3-Octenes<sup>a</sup>**

approach type	Consecutive Reactions LFe- <i>n</i> -butyl + 2-Octene			
	(2,3) a	(2,3) s	(3,2) a	(3,2) s
$\Delta G^\ddagger$ insertion	16.4	18.6	18.4	17.1
$\Delta G_R$ exchange	−0.70	1.1	0.5	−0.2

approach type	Consecutive Reactions LFe- <i>n</i> -butyl + 3-Octene			
	(3,4) a	(3,4) s	(4,3) a	(4,3) s
$\Delta G^\ddagger$ insertion	16.9	18.5	16.6	16.9
$\Delta G_R$ exchange	−1.8	0.1	−1.2	−1.8

<sup>a</sup> All reported values are in kcal/mol.

**Table 6. Final Distribution of Dimers and Trimers Considering the Consecutive Insertion Reactions of Octenes**

product	distribution (%)
<b>Trimers</b>	<b>20.9</b>
5-ethyldecene	13.3
5-propylidenenonane	4.4
5-ethylidenedecane	2.8
5-methylundecene	0.4
<b>Dimers</b>	<b>79.1</b>
3-methylideneheptane	0.0
2-octene	4.1
3-octene	75.0
3-methylidene-4-methylhexane	0.0
5-methylheptene	0.0

experimental work devoted to a better characterization and interpretation of the oligomer produced.

#### 4. Conclusions

To improve the selectivity and activity of iron bis(arylimino)pyridine catalysts, a better understanding of the nature of the active catalyst is of primary importance. After having reported that  $\{[2,6-(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{-Fe(III)Me}\}^{2+}$  is more active than its Fe(II) equivalent,<sup>19</sup> we have continued our theoretical study on the reactivity of this Fe(III) active catalyst toward 1-butene and compared our results with experimental data. In this B3LYP study, we have calculated the reaction pathways of the insertion reactions of 1-butene upon considering (1,2) and (2,1) insertion and the *syn* and *anti* approach of the olefin. Furthermore, we have computed the influence of the two most important termination reactions, BHT and BHE, with respect to each insertion step. In addition, a microkinetic model has been set up, in which all elementary steps are considered to be in thermodynamical equilibrium, except for the rate-determining step. From this model, it follows that 1-butene is selectively converted into dimers and only a small amount of trimer products is formed. In that case, the exclusive dimer products are linear octenes. Furthermore, if we take into account that part of the produced linear dimers can undergo a consecutive reaction by insertion in the LFe-*n*-butyl species, the dimer/trimer product ratio changes to 79/21, in excellent agreement with the experimental findings. This agreement between our theoretical data and the available experimental data on the reactivity of 1-butene additionally validates our initial



theoretical findings that Fe(III) is the most plausible active species.

**Acknowledgment.** The authors thank the IFP and ANRT (French Agency for Research and Techniques) for financial support. We also thank Drs. Hélène Olivier-Bourbigou and Hervé Toulhoat from IFP for fruitful scientific discussions.

**Supporting Information Available:** S.1: Details of the kinetic model. Figures 1S1–10S: Several optimized structures on different intermediary states all along the reaction path of **ABFeL** product formation. Figures 11S and 12S: Schemes of possible consecutive insertion reactions of 2-octene and 3-octene into **AFeL**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.



## Résumé

Les catalyseurs bis(imino)pyridine au fer sont hautement actifs en oligo- ou polymérisation des oléfines. L'IFP souhaite étudier ces catalyseurs pour transformer l'éthylène en oléfines linéaires de tailles maîtrisées.

Cependant, l'étape d'activation du précurseur (usuellement avec le cocatalyseur MAO) génère une espèce activée dont la nature reste à ce jour inconnue. Nos calculs DFT montrent que l'espèce activée la plus réactive est dans un état d'oxydation +III et de spin quadruplet.

Le fait que nos calculs, en combinaison avec un modèle microcinétique, décrivent précisément les résultats expérimentaux d'oligomérisation du butène-1, c'est-à-dire la formation majoritaire d'octènes linéaires, fournit un support additionnel à la pertinence de l'espèce activée retenue.

Par ailleurs, l'utilisation de ce modèle moléculaire a permis d'établir une puissante corrélation entre le coefficient Schulz-Flory, qui informe du degré d'oligo- ou de polymérisation expérimental d'un catalyseur, et la différence des enthalpies libres d'activation d'une réaction d'insertion et de terminaison particulières. Cette relation nous a permis d'étudier et de mieux comprendre le comportement des catalyseurs bis(arylimino)pyridine au fer vis-à-vis des changements de substituants. En outre, son fort potentiel universel est montré grâce à l'extension de son domaine d'application vers d'autres catalyseurs (autres ligands, autres métaux).

Enfin, les liaisons agostiques dans les complexes bis(arylimino)pyridine ont été étudiées par des calculs QTAIM parce qu'elles sont souvent un prélude aux réactions de terminaison dans les cycles catalytiques.

## Abstract

Iron-bis(imino)pyridine catalysts are highly active in olefins oligo- or polymerization reactions. IFP notably wishes to study these catalysts to transform ethylene into linear olefins with specified chain length.

However, the precursor activation step (usually with the MAO cocatalyst) generates an activated species in which the precise nature of the iron metal ion remains largely unknown. Our DFT calculations show that the most reactive activated species likely has an oxidation state +III and quartet spin state.

The fact that our DFT calculations in combination with a microkinetic model describe accurately the experimental results of the oligomerization of 1-butene, i.e., the principal formation of linear octenes, furnishes additional support for the retained active species.

Moreover, using this molecular representation, a powerful relation has been established between the Schulz-Flory coefficient, which informs of experimental oligo- or polymerization degree for a catalyst, and the difference in the Gibbs free activation energy of a typical insertion and termination reaction. This relation has allowed us to study and better understand the particular behaviour of iron-bis(arylimino)pyridine catalysts with respect to substituents changes. Moreover, its strong universal potential has been shown with the extension of its application domain to other catalysts (other ligands, other metals).

Finally, the agostic bonds in bis(arylimino)pyridine complexes have been studied by QTAIM calculations, because this bond type is often a prelude to termination reactions in catalytic cycles.

**mots-clés :** catalyse homogène ; complexes au fer ; oligomérisation ; oléfines

**keywords:** homogeneous catalysis; iron complexes; oligomerization; olefins