

Le ligand

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

Alyea et Merrel furent finalement les premiers à synthétiser des ligands bis(arylimino)pyridine.¹ 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).

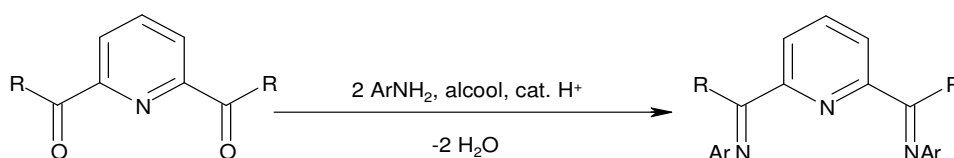


Figure 2: Equation de synthèse d'un ligand 2,6-bis(arylimino)pyridine selon Alyea et Merrel.¹

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.⁷

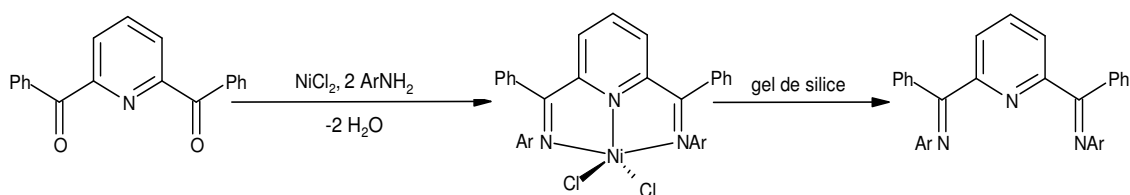


Figure 3: Activation du 2,6-(dibenzoyl)pyridine par le dichloro nickel anhydre.

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.^{2,7,8}

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).⁹

Chapitre II : Bibliographie

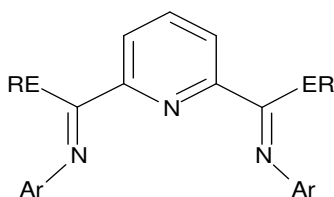


Figure 4: Ligand bis(imino)pyridine avec des éthers ou thioéthers sur les iminocarbones (E = O ou S, R = Me, (2,6)-Me₂C₆H₃).

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).¹⁰

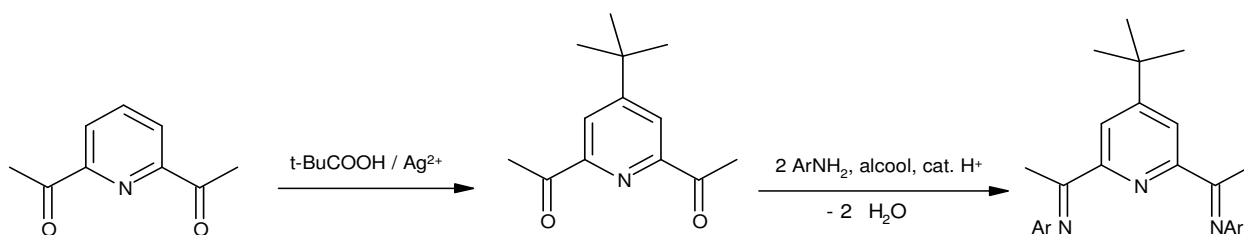


Figure 5: Equation de synthèse d'un ligand bis(imino)pyridine substitué en position 4 du cycle pyridinique.

En 1999, Brookhart et Small synthétisèrent le premier ligand 2,6-bis(arylimino)pyridine asymétrique.^{8(k)} 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).¹¹

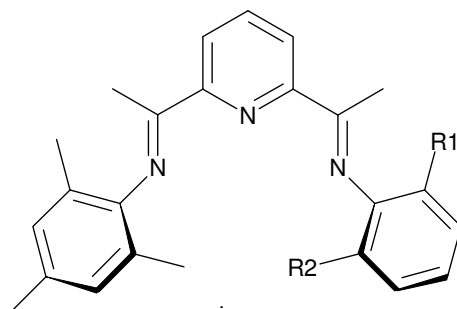


Figure 6: Ligands 2,6-bis(arylimino)pyridines asymétriques (R1 =R2 = *i*-Pr ; R1 = *t*-Bu, R2 = H ; R1 = CF₃, R2 = H).

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.^{7,12} Par exemple, Esteruelas *et al.* synthétisèrent un ligand avec un groupement cyclohexyle lié à l'atome d'azote des imines (Figure 7).⁷

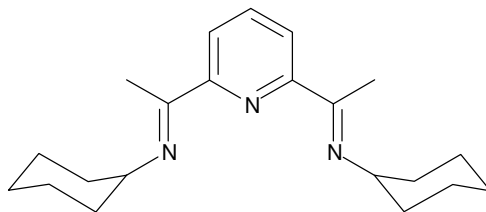


Figure 7: Ligand 2,6-bis(cyclohexylimino)pyridine.

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

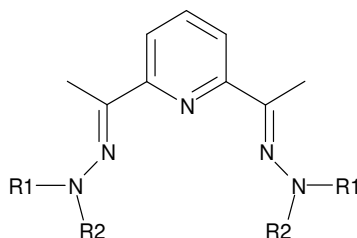


Figure 8: Structure type du ligand bis(hydrazone)pyridine (R1 = R2 = Me ; R1 = Me, R2 = Ph ; R1 = R2 = Ph ou 2,5-diméthylpyrolyl, etc).

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 *mé*ta et *para* des groupements aryles. L'objectif est alors de concevoir des complexes métalliques appelés métallomésogènes qui possèdent certaines propriétés des cristaux liquides.¹⁵

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).¹⁴ Une série de nouvelles complexations fit suite à cette première,¹⁶ améliorée d'une étude spectroscopique des complexes obtenus.¹⁷

Chapitre II : Bibliographie

Les premiers complexes bis(alkylimino)pyridine apparurent avec Lions et Martin⁵ puis Figgins et Busch.^{6,18}

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.¹⁹

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).²

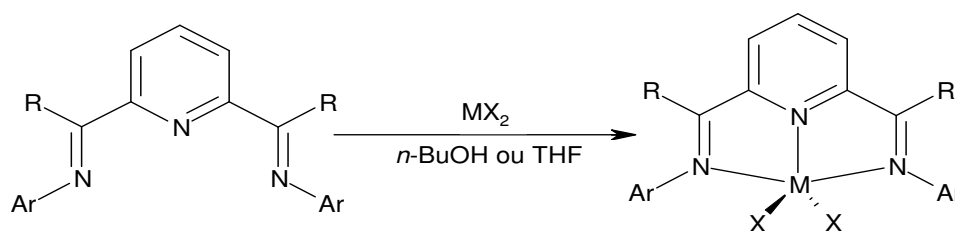


Figure 9: Equation de synthèse d'un complexe bis(arylimino)pyridine de fer ou de cobalt (M = Fe ou Co ; X = Cl ou Br).

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.^{8(q)} 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.⁵

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 $[\{2,6-(2,4-F_2C_6H_3N=CMe)_2C_5H_3N\}_2Fe][FeCl_4]$.^{8(x)}

L'analyse de structures cristallines des complexes $[2,6-(ArN=CMe)_2C_5H_3N]-MCl_2$ (M = Fe, Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃ ou 2,4,6-Me₃C₆H₂ ; M = Co, Ar = 2-*t*-BuC₆H₄) 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).^{2(f)}

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.

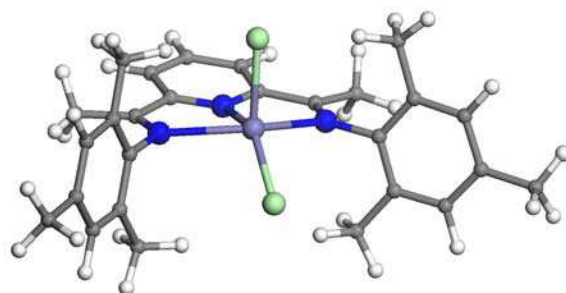


Figure 10: Représentation graphique obtenue avec le logiciel Materials Studio du complexe [2,6-((2,4,6-Me₃C₆H₂)N=CMe)₂C₅H₃N]-FeCl₂ après une optimisation de géométrie réalisée grâce au logiciel Jaguar à un niveau B3LYP/LANCV2P** (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = 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).

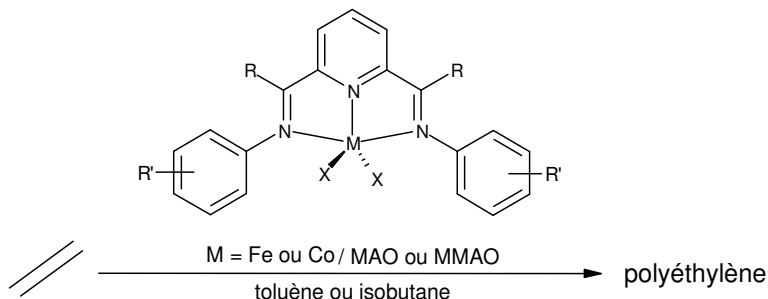


Figure 11: Équation de la polymérisation de l'éthylène catalysée par des espèces de type bis(arylimino)pyridine au fer ou cobalt.

Chapitre II : Bibliographie

Ces catalyses se réalisent suivant un mécanisme dégénéré, c'est-à-dire de type Cosse-Arlman (Figure 12).^{20,21,2(f)} 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 métallacycle²² (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.

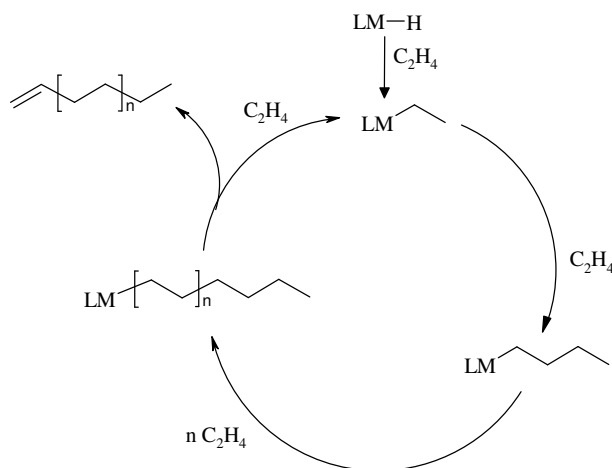


Figure 12: Mécanisme de croissance de chaîne de type Cosse-Arlman pour la polymérisation de l'éthylène (L = ligand ; M = métal).

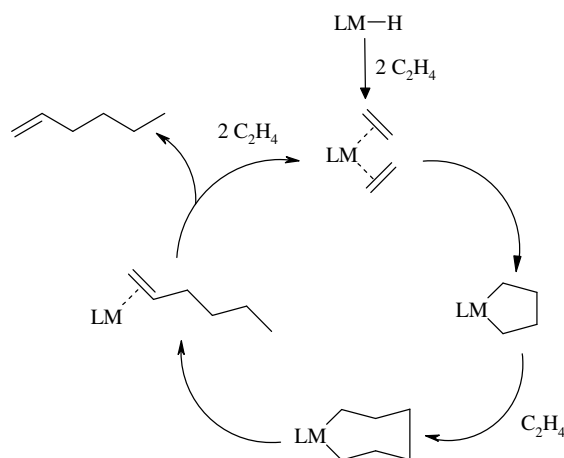


Figure 13: Mécanisme de croissance de chaîne de type métallacycle pour la production de n-hexène par oligomérisation de l'éthylène (L = ligand ; M = métal).

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- β (BHT) de la chaîne en croissance vers un monomère, une réaction intramoléculaire d'élimination d'un hydrogène- β (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,²³ métallocènes du groupe 4²⁴ ou lanthanocènes.²⁵ 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.

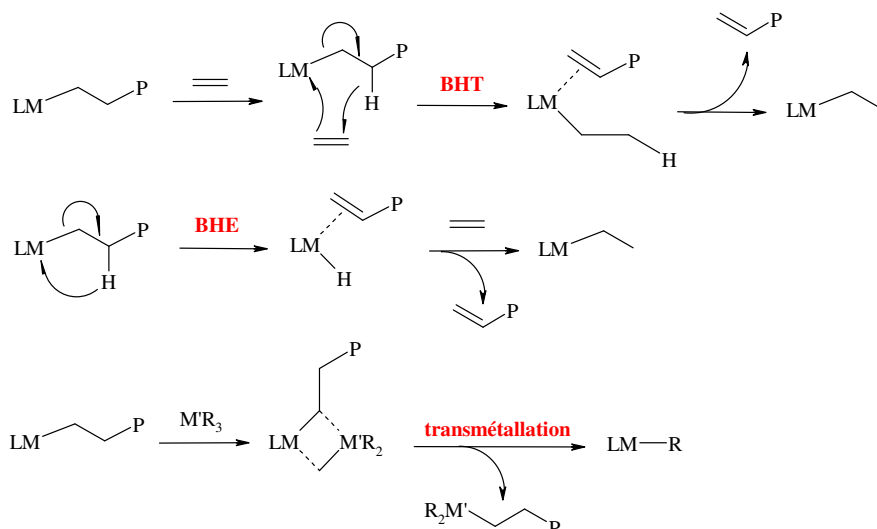


Figure 14: Mécanismes de terminaison de croissance de chaîne par β-hydrogène transfert (BHT), β-hydrogène élimination (BHE) et par transmétallation ; L désigne le ligand, M et M' des atomes de métal, P la chaîne polymère et R un radical alkyle.

Les rendements obtenus sont d'une manière générale plus élevés avec le fer qu'avec le cobalt.² 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*.² 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 = Me, R' = 2,6-*i*-Pr) ou un groupement Me (R = Me, R' = 2,6-Me), les polyéthylènes obtenus sont strictement linéaires et de hauts poids moléculaires.^{2(b)(d)(e)} Si les deux positions *ortho* et la position *para* sont chacune occupées par un groupement Me (R = Me, R' = 2,4,6-Me), alors l'activité en polymérisation est rehaussée.^{2(b)}

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.^{8(z)}

Chapitre II : Bibliographie

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

De la même façon, si une seule position *ortho* des iminoaryles est occupée par un groupement méthyle (R' = 2-Me) il est obtenu exclusivement des oligomères α -oléfiniques linéaires.^{2(a),8(a)}

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 (H, halogènes, Me, *t*-Bu, etc) en *ortho*, *mé*ta 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 *mé*ta ou *para* par un groupement Me (Figure 15).^{8(u)}

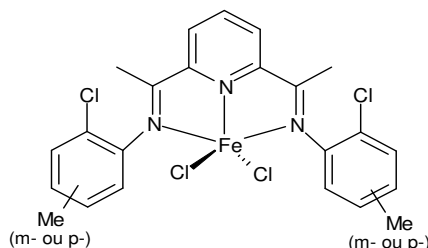


Figure 15: Pré-catalyseur avancé comme étant une espèce optimale pour l'oligomérisation de l'éthylène par Zhang *et al.*

Le remplacement des atomes de chlore et des groupements 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.^{8(u)(v)} Une étude de Liu *et al.* s'est attachée à montrer les effets comparés d'un atome de brome ou d'un groupe *i*-Pr en *para* dans un système au fer puis au cobalt.^{8(j)} 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.

Chapitre II : Bibliographie

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 CF₃ 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.^{8(z)}

L'introduction de groupements aryles fluorés [(C₆H₃)(CF₃)₂] 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.^{8(c')}

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.²⁶

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.^{8(f)}

L'activation par le cocatalyseur MAO de complexes de type bis(hydrazone)pyridine au fer [2,6-(R'N=CMe)₂C₅H₃N]-FeCl₂ (R' = NPhMe ; R' = NPh₂, NMe₂ ; R' = 2,5-diméthylpyrolyl) a fourni des activités et des sélectivités catalytiques diverses.¹³ Pour des petits groupements R', des oléfines- α solubles dans le toluène sont obtenues, tandis que pour des groupements R' encombrants, seulement des polyéthylènes solides et de faibles poids moléculaires sont

Chapitre II : Bibliographie

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.^{13(a)}

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 méthyloxy par un groupement méthoxy conduit à un système inactif (Figure 16).^{9(a)} Ce point reste encore incompris, les effets autant électroniques que stériques pouvant intervenir dans cette rupture d'activité.

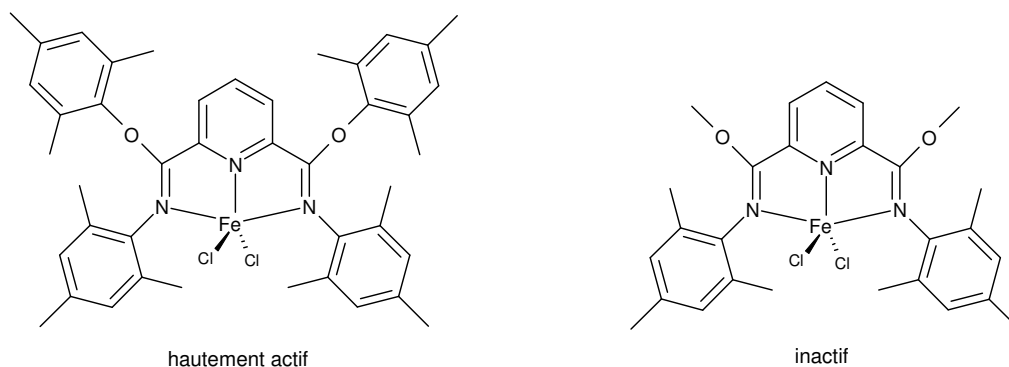


Figure 16: Structures des complexes évalués en catalyse de polymérisation de l'éthylène par Smit *et al.*

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.²⁷

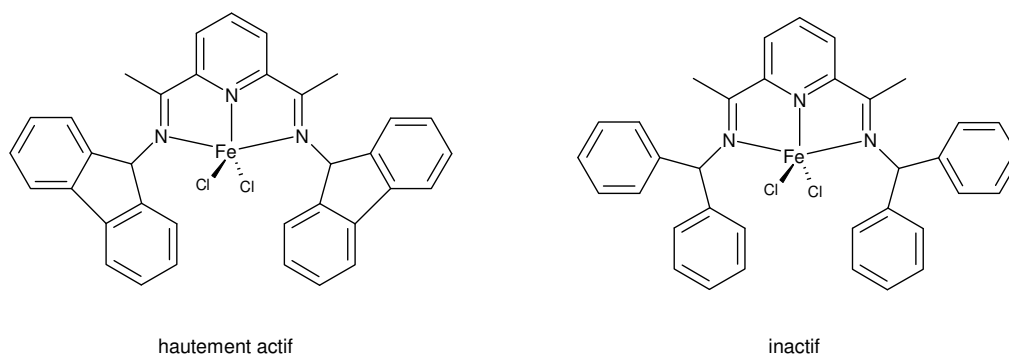


Figure 17: Structures des complexes évalués en catalyse de polymérisation de l'éthylène par Ma *et al.*

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).^{11(d)}

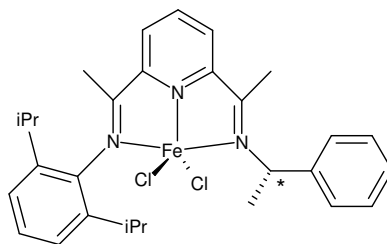


Figure 18: Complexe asymétrique capable de promouvoir simultanément l'oligomérisation et la polymérisation de l'éthylène (Bianchini *et al.*).

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.²⁸

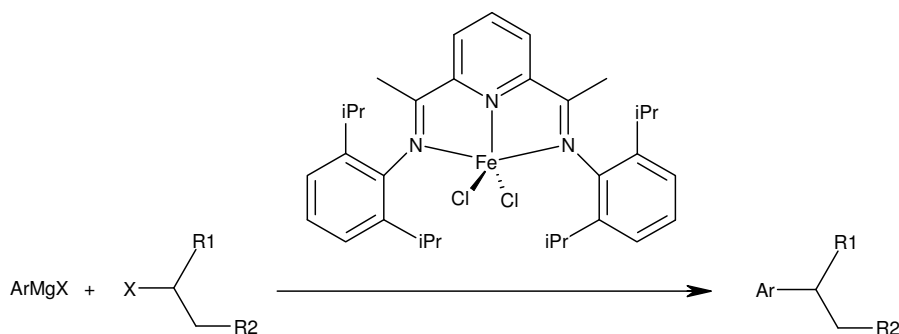


Figure 19: Equation simplifiée de la réaction selon Bedford *et al.* entre un réactif de Grignard et un alcane halogéné avec le précurseur bis(imino)pyridine au fer comme agent donneur d'atomes de fer.

Britovsek *et al.* ont utilisé des groupes triflates ou 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 H_2O_2 (Figure 20) a montré une activité uniquement pour les espèces au fer.²⁹

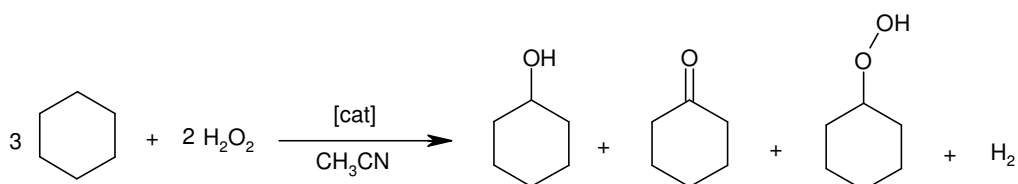


Figure 20: Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par des espèces bis(imino)pyridine au fer (Britovsek *et al.*).

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 $[\text{X-MAO}]^-$ ($\text{X} = \text{halogène}, \text{Me}$). 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 ^1H et ^2H 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).³⁰

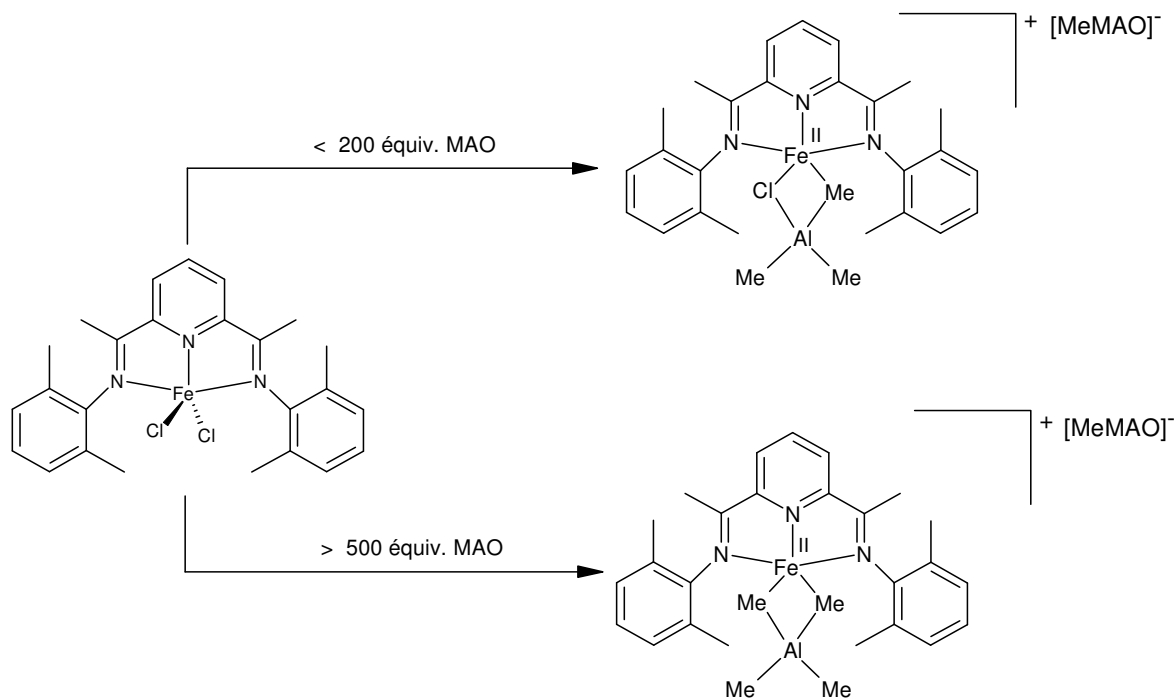


Figure 21: Les deux chemins réactionnels qui aboutissent à deux paires d'ions différentes selon les quantités de cocatalyseur utilisées (Talsi *et al.*).

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 (Fe(II)) du centre métallique, pendant et après l'activation.^{30(c)}

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

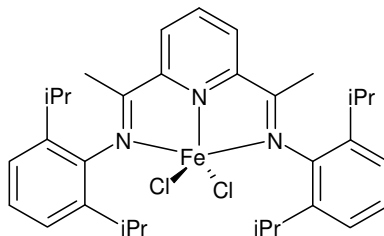


Figure 22: Précatalyseur $\{2,6-(2,6-i\text{-Pr}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2$ étudié par Gibson *et al.*

Chapitre II : Bibliographie

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).³²

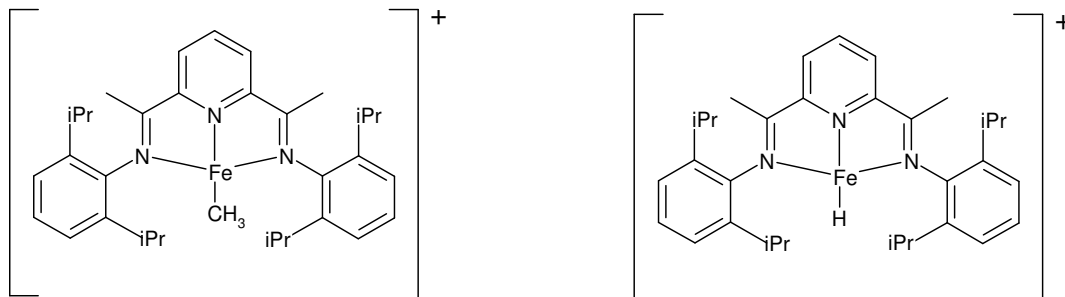


Figure 23: Espèces activées détectées par couplage masse/ionisation électrospray (Castro *et al.*).

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.³³

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.³⁴ 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 coordonnant, a approché les activités atteintes avec le précatalyseur dihalogéné activé par le cocatalyseur MAO.

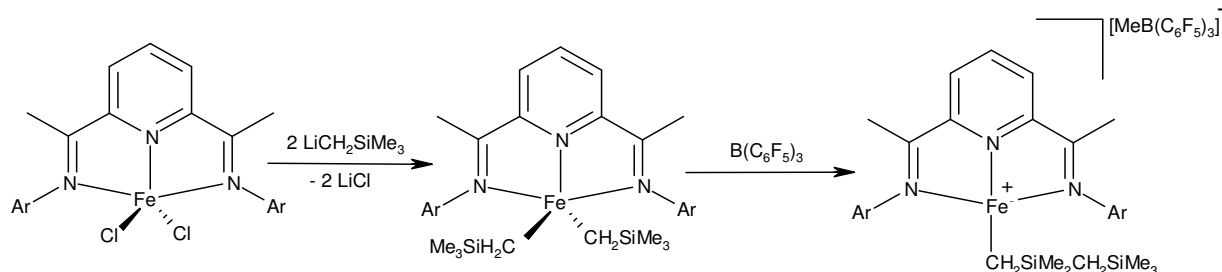


Figure 24: Equation de synthèse d'une espèce cationique alkylée active en polymérisation de l'éthylène (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃) (Chirik *et al.*).

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

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 [FeR₂(Py)₂] où R = CH₂Ph, CH₂CMe₂Ph, CH₂SiMe₃.³⁶ 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.^{9(b),35,37,38,40(a)(b)}

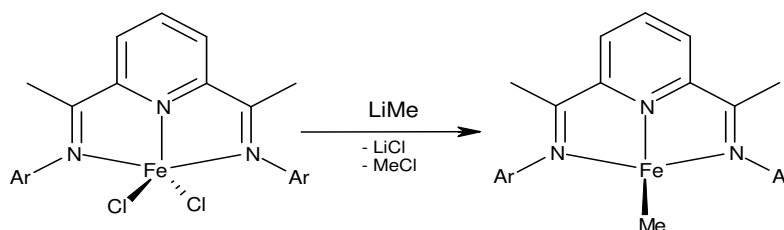


Figure 25: Réduction du précatalyseur au fer dihalogéné avec un organolithien – formation d'une espèce neutre dans un état d'oxydation +I (Ar = 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃).

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 (AlR_3) qui peuvent aboutir à l'exclusion de l'atome de fer remplacé par un ion aluminium.³⁹ 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 Co(II) en Co(I) toujours halogéné, suivie d'une alkylation en espèce $[\text{LCo(I)Me}]^0$ et enfin de la formation d'un cation $[\text{LCo(I)}]^+$.⁴⁰

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'Ahlrich⁴¹ 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.⁴²

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.⁴³

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- β (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- β (BHE) si l'encombrement stérique devient trop important dans la sphère de coordination.⁴⁴

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+} .⁴⁵ 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,⁴⁶ 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 AlMe_3 . Bien que de nombreuses recherches aient amélioré la connaissance de ce cocatalyseur, sa composition et sa structure restent encore largement inconnues.⁴⁷ Différentes structures ont été proposées qui sont uni- (1), bi- (2 et 3) ou tridimensionnelles (4 et 5) (Figure 26).⁴⁸

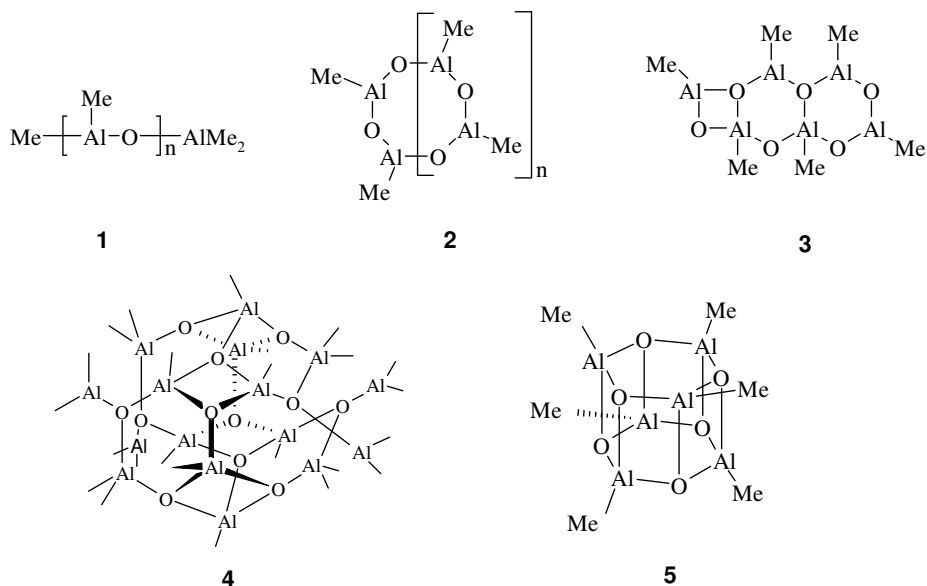


Figure 26 : Les structures proposées pour le MAO.

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 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.^{2(f),3(c)}

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.⁴⁹

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

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

Dans l'étude de Cramail,⁵³ 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 : AlMe₃ < Al(*n*-octyl)₃ < Al(*i*-Bu)₃ < AlEt₃ < Al(*n*-hexyl)₃. Cependant, l'activité la plus élevée (avec Al(*n*-hexyl)₃) 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 AlMe₃/Al(*i*-Bu)₃ 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 (Et₂AlOAlEt₂) avec le précatalyseur utilisé par Cramail (Figure 22), permettait d'atteindre des activités supérieures à celles obtenues avec le triéthylaluminium (AlEt₃) ou le triisobutylaluminium (Al(*i*-Bu)₃).⁵¹

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-MeC₆H₃)N=CMe)₂C₅H₃N}FeCl₂ 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.⁵⁴

Une étude de Gibson montre que l'addition en excès de 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.⁵⁵

Kumar a pu montrer que le cocatalyseur AlEt_2Cl ajouté au précatalyseur en Figure 22, activé par le cocatalyseur MAO, le désactive alors. Par ailleurs, cette espèce utilisée seule ne permet aucune activation.⁵⁰

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.⁵⁶

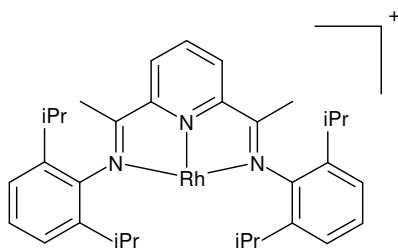


Figure 27: Catalyseur cationique au rhodium actif en catalyse d'hydrosilylation, d'aldolisation de Mukaiyama et de cyclopropanation (Brookhart *et al.*).

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

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,^{8(c)} ainsi que la cyclopropanation du styrène en présence d'éthyldiazoacétate.⁵⁸

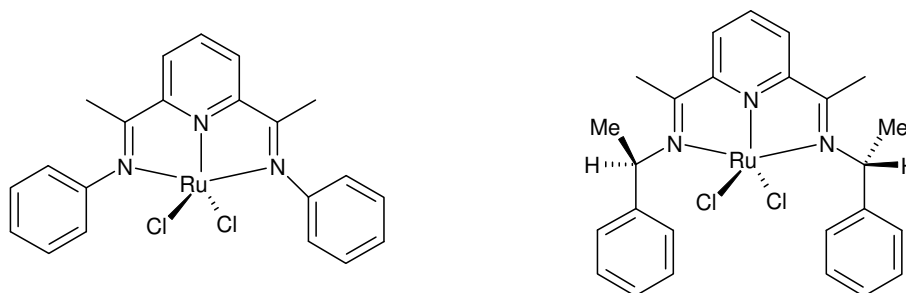


Figure 28: Les catalyseurs au ruthénium(II) efficaces en catalyse d'époxydation du cyclohexène (à gauche) et de cyclopropanation du styrène (à droite).

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.⁵⁹ 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.⁵

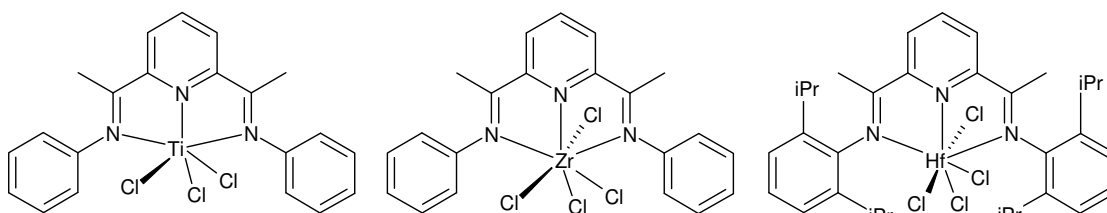


Figure 29: Précurseurs bis(imino)pyridine de métaux du groupe IV actifs en polymérisation de l'éthylène (Calderazzo *et al.*).

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.^{8(d),33,60,61,62} L'activation de précurseurs $[2,6-(\text{ArN}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{V}(\text{III})\text{Cl}_3$ 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

Chapitre II : Bibliographie

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

Des systèmes au chrome $\{2,6-(\text{ArN}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Cr}(\text{III})\text{Cl}_3$ 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.⁷

Récemment, un complexe au molybdène $\{2,6-(2,6-(i\text{-Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CMe})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{Mo}(\text{III})\text{Cl}_3$, 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.⁶⁴

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.⁶⁵

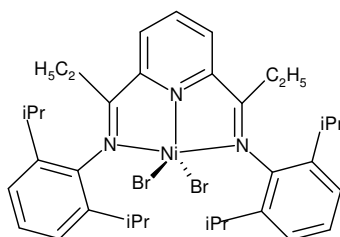


Figure 30: Structure du précurseur bis(imino)pyridine au nickel(II) actif en polymérisation du norbornène (Yasuda *et al.*).

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-lutidène nécessaire pour atteindre de hautes énantiosélectivités.⁶⁶

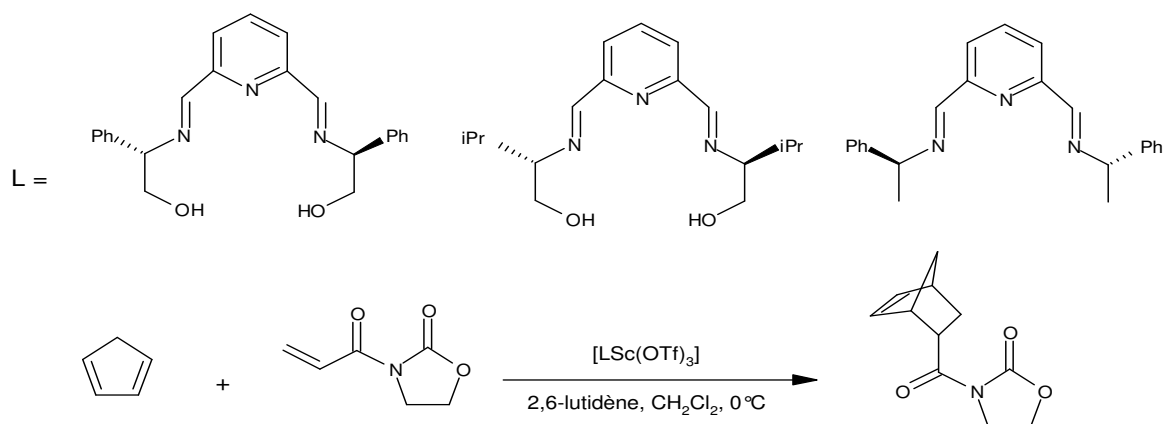


Figure 31: Structures des ligands bis(imino)pyridines utilisés dans les complexes au scandium(III) triflate – Equation de la réaction de Diels-Alder asymétrique catalysée par ces complexes (Fukuzawa *et al.*).

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 (λ de 397 à 409 nm) qu'à l'état solide (λ de 482 à 488 nm). Cela pourrait ouvrir des voies d'applications en optique électronique.⁶⁷

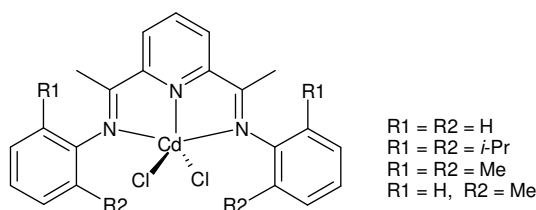


Figure 32: Structures de complexes bis(imino)pyridine au cadmium(II) fluorescents en solution et à l'état solide (Fan *et al.*).

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

Chapitre II : Bibliographie

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

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

² (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.

³ (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.

⁴ (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.

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

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

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

- ⁸ (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. : 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.
- ⁹ (a) Smit, T.; Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6511.
- (b) Kleigrewe, 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.
- ¹⁰ Nüchel, S.; Burger, P. *Organometallics* **2001**, *20*, 4345.

¹¹ (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.

¹² (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.

¹³ (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.

¹⁴ Stoufer, R. C.; Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 6016.

¹⁵ (a) Battistini, P.; Carcelli, M.; Dalcanale, 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.

¹⁶ Curry, J. D.; Robinson, M. A.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1967**, 1570.

¹⁷ Krumholz, P. *Inorg. Chem.* **1964**, 612.

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

¹⁹ (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.

²⁰ (a) Cosse, P. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.

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

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

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

²² (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.

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

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

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

- ²⁵ (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.
- ²⁶ Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Piironen, P.; Lehmus, P.; Repo, T.; Leskelä, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 55.
- ²⁷ Ma, Z.; Sun, W.-H.; Li, Z.-L.; Shao, C.-X.; Hu, Y.-L.; Li, X.-H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 994.
- ²⁸ Bedford, R. B.; Betham, M.; Bruce, D. W.; Davis, S. A.; Frost, R. M.; Hird, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1398.
- ²⁹ Britovsek, G. J. P.; England, J.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2005**, 945.
- ³⁰ (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.
- ³¹ 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.
- ³² Castro, P. M.; Lahtinen, P.; Axenov, K.; Viidanoja, J.; Kotiaho, T.; Leskelä, M.; Repo, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 3664.
- ³³ Schmidt, R.; Das, P. K.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *222*, 27.
- ³⁴ Boukamp, M. W.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9660.

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

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

- ⁵⁹ Calderazzo, F.; Englert, U.; Pampaloni, G.; Santi, R.; Sommazzi, A.; Zinna, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 914.
- ⁶⁰ Schmidt, R.; Welch, M. B.; Knudsen, R. D.; Gottfried, S.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 17.
- ⁶¹ Reardon, D.; Conan, F.; Gambarotta, S.; Yap, G.; Wang, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9318.
- ⁶² Milione, S.; Cavallo, G.; Tedesco, C.; Grassi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1839.
- ⁶³ Colamarco, E.; Milione, S.; Cuomo, C.; Grassi, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 450.
- ⁶⁴ Hiya, K.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 7916.
- ⁶⁵ (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.
- ⁶⁶ Fukuzawa, S. I.; Komuro, Y.; Nakano, N. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3671.
- ⁶⁷ 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.