

**ÉTUDE**

**CATALYSEUR**

**DE LA NATURE DU**

**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>

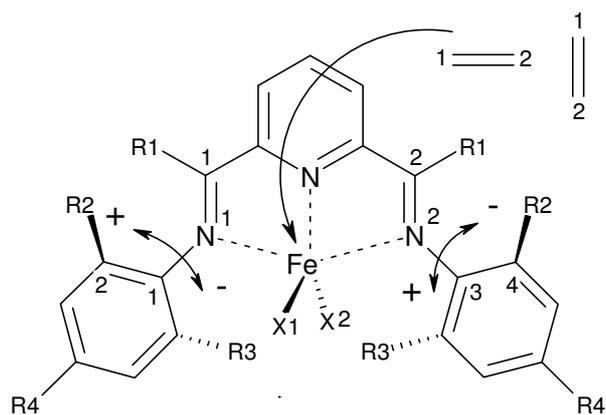
### IV.3. Nomenclature

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  $[1(\text{II})\text{Me}]^+ \dots \text{syn} //$  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.

---

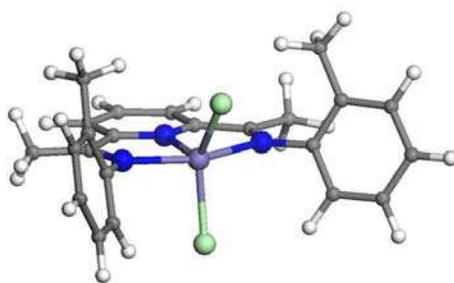
\* Une étude RX de Gibson a montré que les précurseurs bis(arylimino)pyridine au fer dichloré avec un substituant (Me ou Ph) sur une position *ortho* de chaque cycle aryle ont ces substituants orientés du même côté par rapport au plan N-N-N.<sup>7</sup> Par ailleurs, des calculs que nous avons réalisés 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 Fe(III),  $[0(\text{III})\text{R}]^{2+}$  et  $[0(\text{III})\text{RCl}]^+$  par Britovsek *et al.*,<sup>8</sup> des espèces Fe(II),  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$  par Castro *et al.*,<sup>9</sup> une espèce Fe(II) anionique  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$  par Scott *et al.*<sup>10</sup> La structure du précatalyseur a été optimisée (Figure 2).



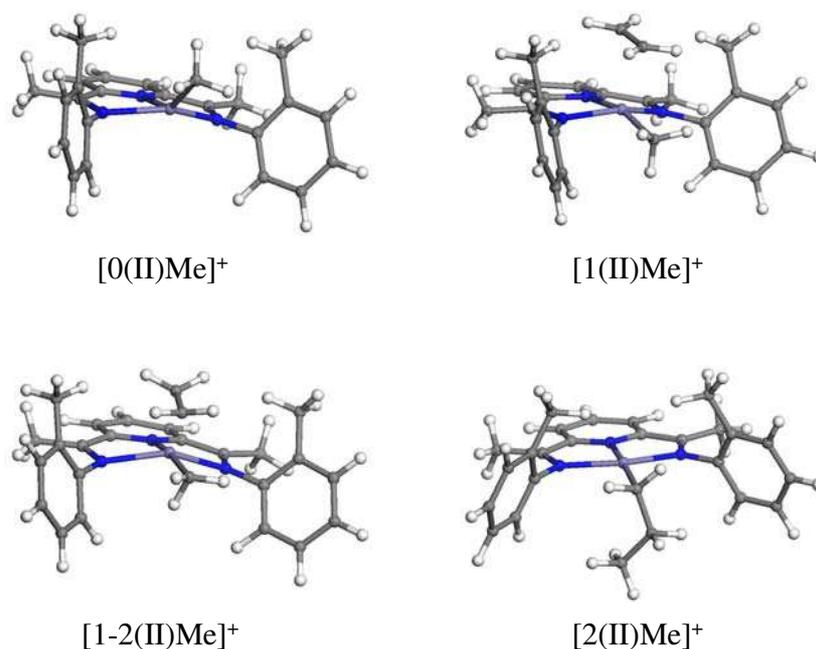
**Figure 2** : Structure optimisée au niveau B3LYP/LACVP\*\* du précatalyseur bis(imino)pyridine au fer dichloré (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en vert = atomes de chlore ; en violet = atome de fer).

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 :  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Me}]^-$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ , 6 dans un état d'oxydation +III du fer :  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{MeMe}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ ,

$[0(\text{III})\text{Me}(\text{syn})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{III})\text{ClMe}(\text{anti})]^+$ . 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

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

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).

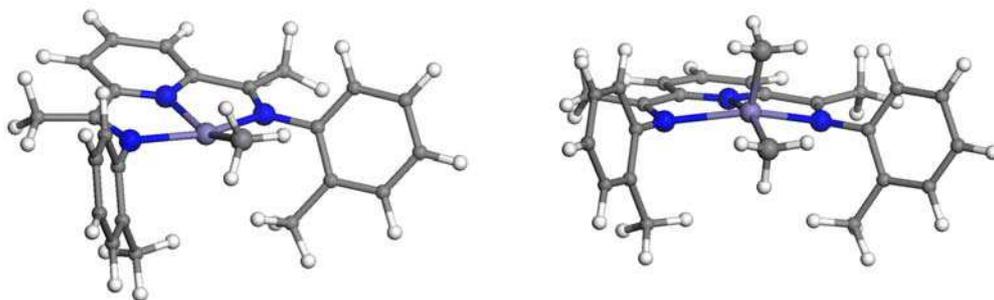
Espèces Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-X (Å)	Énergies relatives (kcal/mol)
$[0(\text{III})\text{Me-ax}]^{2+}$	2	1,851	1,994	1,974	1,961	+ 5,5
$[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$	4	2,008	2,070	2,075	1,962	0,0
$[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$	6	2,080	2,090	2,091	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).

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



**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  $[\text{I}(\text{II})\text{Me}]^+ \dots \text{syn} //$  : la distance  $\text{Fe-C}^1$  est 2,082 Å et la distance  $\text{C}=\text{C}$  1,395 Å. Cependant, l'état quintuplet  $[\text{I}(\text{II})\text{Me}]^+ \dots \text{syn} //$  reste le plus stable. Ce spin-quenching apparent peut s'expliquer par la déstabilisation de l'orbitale  $d_{22}$  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  $[\text{O}(\text{II})\text{Me}]^+$  semblent pouvoir former des complexes- $\pi$   $[\text{I}(\text{II})\text{Me}]^+$  indifféremment selon les approches *anti* ou *syn* de la molécule d'éthylène.

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

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).

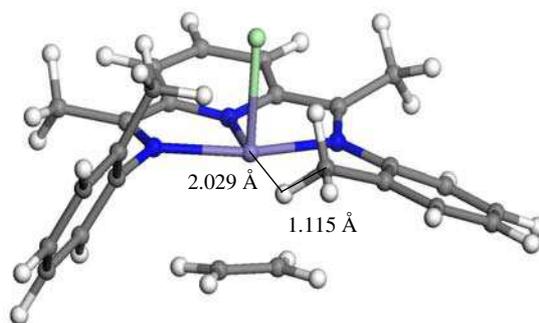
## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

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(II)Cl-*ax*]+...*anti*⊥ 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(III)Cl]<sup>2+</sup> ont des distances Fe-C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> plus importantes (de 2,344 Å à 2,893 Å) que celles des homologues Fe(II) (de 2,168 Å et 2,868 Å). La rétrodonation semble aussi relativement plus faible : les longueurs de liaison C=C varient de 1,340 à 1,358 Å pour les espèces Fe(III) et de 1,344 à 1,370 pour les espèces Fe(II). Donc, le raisonnement fondé sur la différence d'acidité de Lewis entre Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>, 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(II)Me]<sup>-</sup> et [1(II)Cl]<sup>-</sup>

Les complexes nus [0(II)Me]<sup>-</sup> et [0(II)Cl]<sup>-</sup> 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(II)Me]<sup>-</sup> ont pu être localisés ([1(II)Me]<sup>-</sup>) 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(II)Cl]<sup>-</sup>.

## 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*	1,929	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).

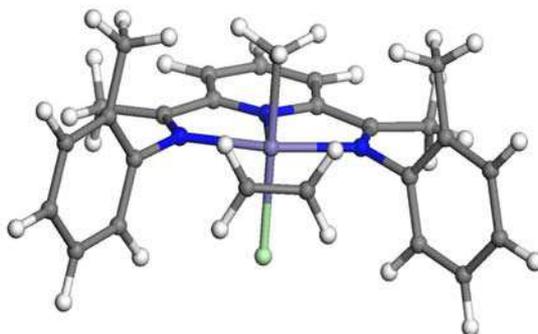
### IV.4.2.5. Les espèces [1(III)X<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

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(III)MeMe] <sup>+</sup>	[1(III)ClCl] <sup>+</sup>	[1(III)MeCl] <sup>+</sup>	[1(III)ClMe] <sup>+</sup>
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(III)X<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (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(III)MeCl]<sup>+</sup> (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(III)MeCl]<sup>+</sup>...FS// respectivement dans un état quadruplet et doublet, -8,3 et -7,0 kcal/mol respectivement pour les espèces [1(III)ClCl]<sup>+</sup>...FS⊥ et [1(III)MeCl]<sup>+</sup>...FS⊥ dans un état de multiplicité doublet.

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

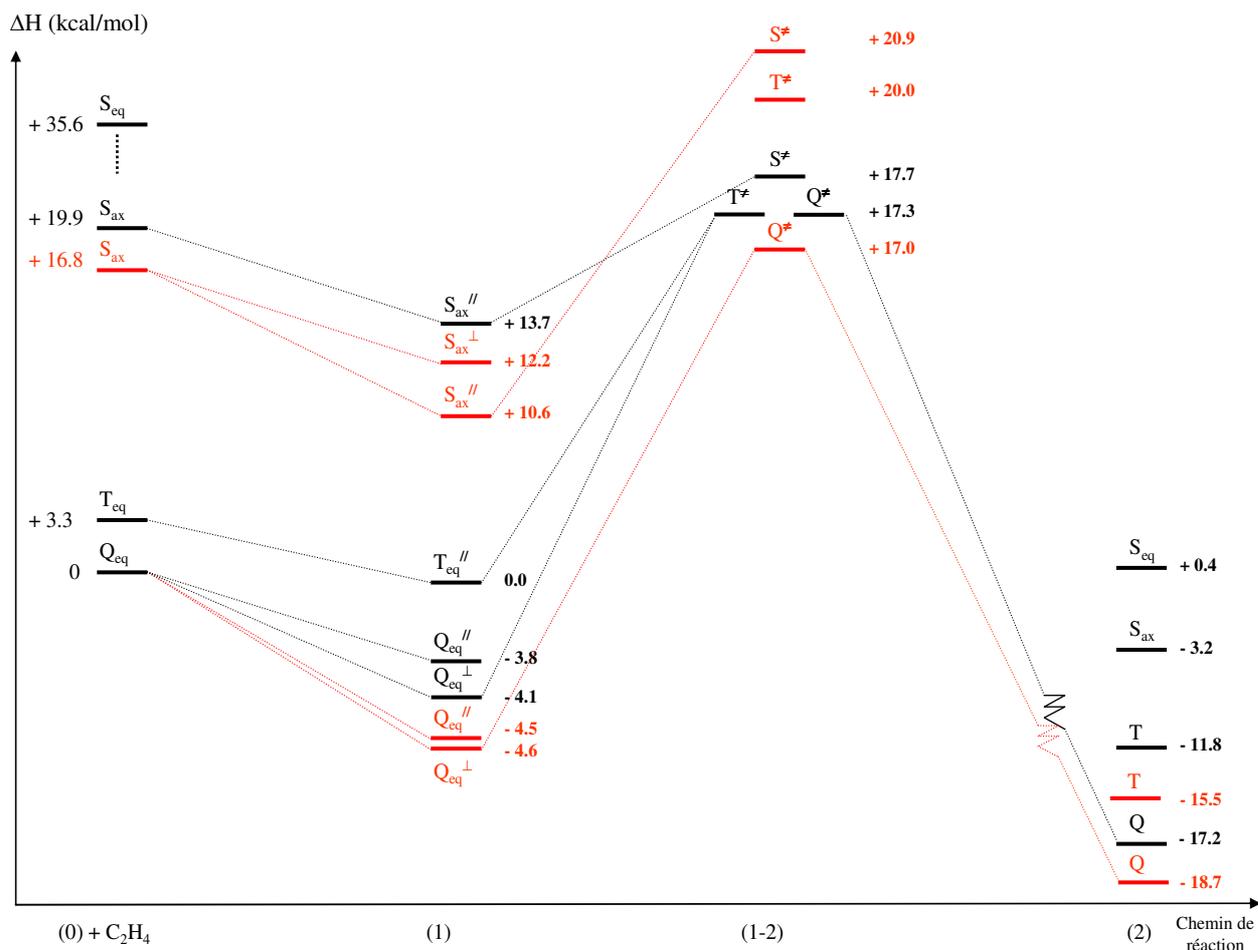
La faiblesse ou l'absence de coordination de la molécule d'éthylène avec les espèces nues mono- ou dichlorées sans ligand Me, permet d'écartier les espèces suivantes pour la suite de l'étude :  $[0(\text{II})\text{Cl}]^+$ ,  $[0(\text{II})\text{Cl}]^-$ ,  $[0(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[0(\text{III})\text{ClCl}]^+$ . En effet, dans le cas  $[1(\text{II})\text{Cl}]^+$  (Tableau 6) ou  $[1(\text{III})\text{Cl}]^{2+}$  (Tableau 7) les distances Fe-C<sup>1</sup>/C<sup>2</sup> importantes ainsi que les faibles allongements de la liaison C=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 Fe-Cl ou plus généralement 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 Fe(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 C-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.

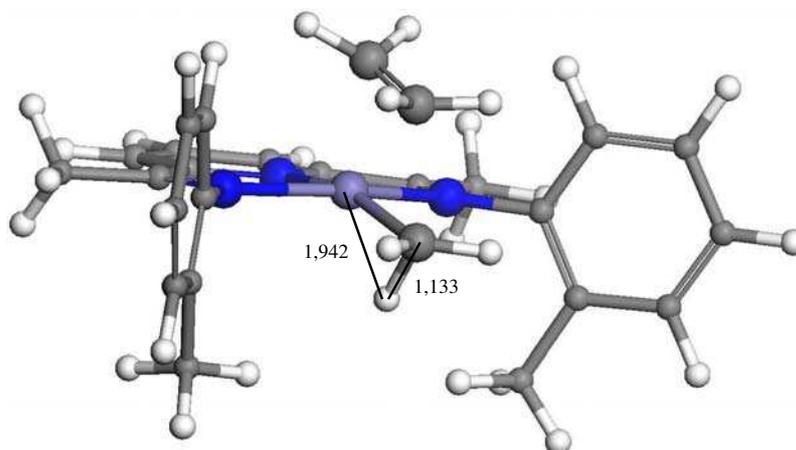
La barrière d'activation faible de l'état singulet *anti* ( $\Delta H^\ddagger = +4,0$  kcal/mol) suggère un état de transition plus précoce que les autres états spin. Cela est confirmé par un plus faible étirement de la liaison C=C pour les états singulet ( $\approx 0,04$  Å - on compare les structures 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).

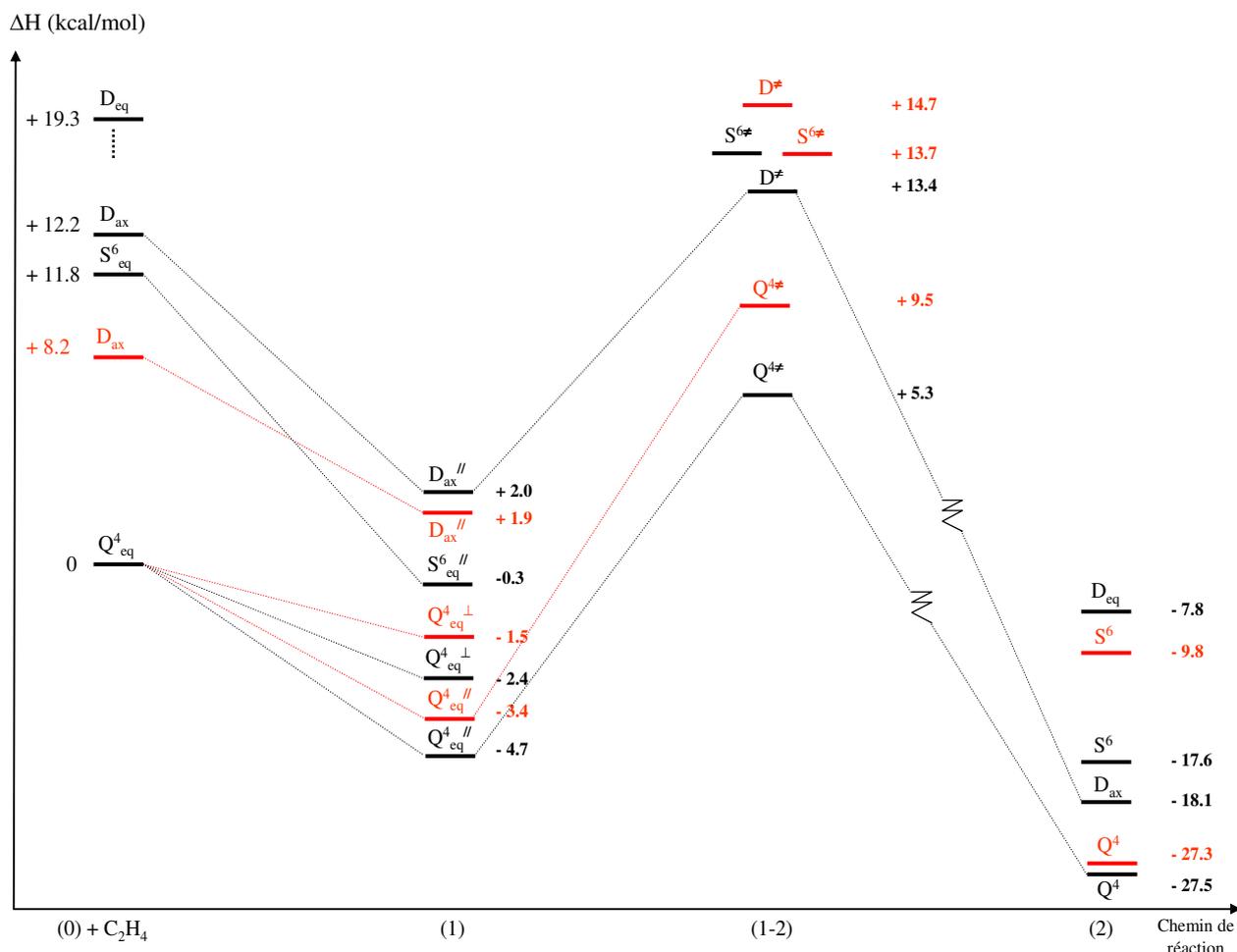
## Chapitre IV : Étude de la nature du catalyseur activé

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  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  (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.

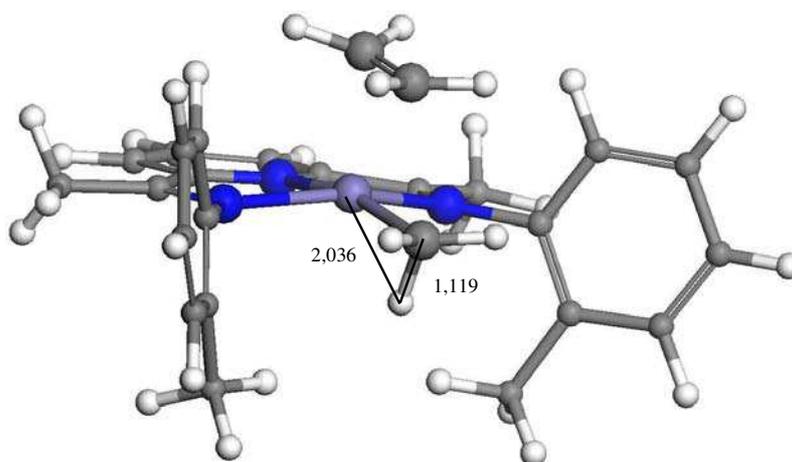
La comparaison des barrières d'activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) pour l'espèce Fe(II) (21,6 kcal/mol, Figure 7) et Fe(III) (10,0 kcal/mol, Figure 9) montre que l'insertion d'une molécule d'éthylène est considérablement plus facile pour l'espèce Fe(III). En d'autres termes, l'espèce  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$  est *plus réactive* que l'espèce  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  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  $[1-2(\text{III})\text{Me}]^{2+}$ .

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>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)	C <sup>1</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  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$ .

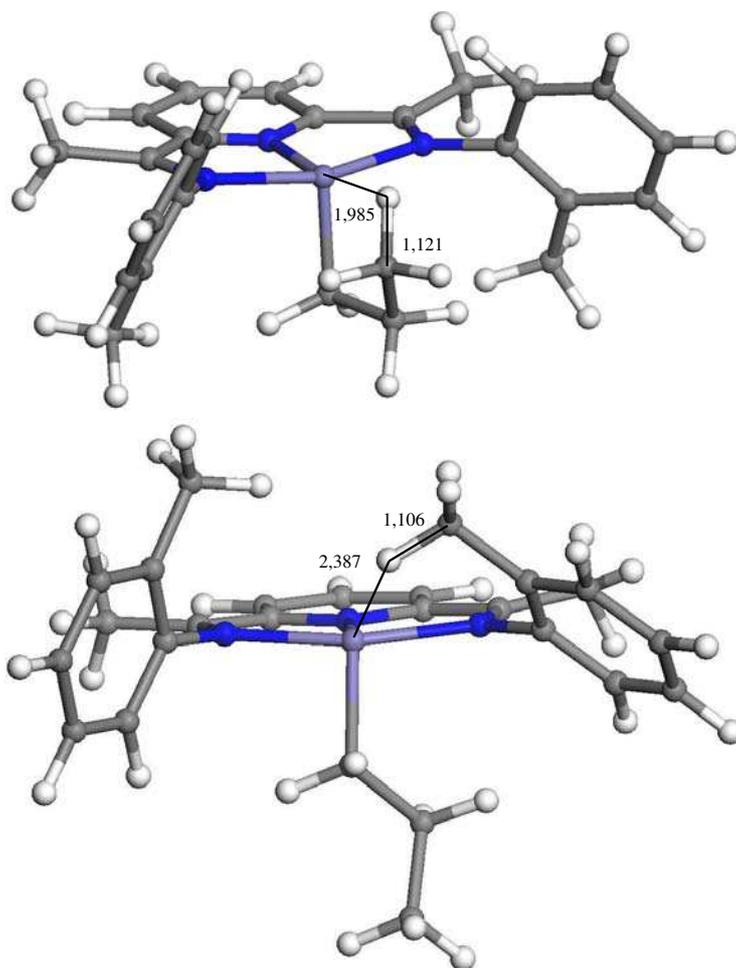
Espèce Fe(III)	M	Fe-N <sub>pyr</sub> (Å)	Fe-N <sup>1</sup> (Å)	Fe-N <sup>2</sup> (Å)	Fe-C <sup>1</sup> (Å)	Fe-H $\alpha$ (Å)	C <sup>1</sup> -H $\alpha$ (Å)	$\Delta H_R$ (kcal/mol)	$\Delta H_R$ relatifs (kcal/mol)
$[2(\text{III})\text{R-ax}]^{2+}$	2	1.852	1.981	2.001	2.006	(Fe-H <sub>aryl</sub> ) 1.952	(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  $[2(\text{II})\text{propyl}]^+$ .

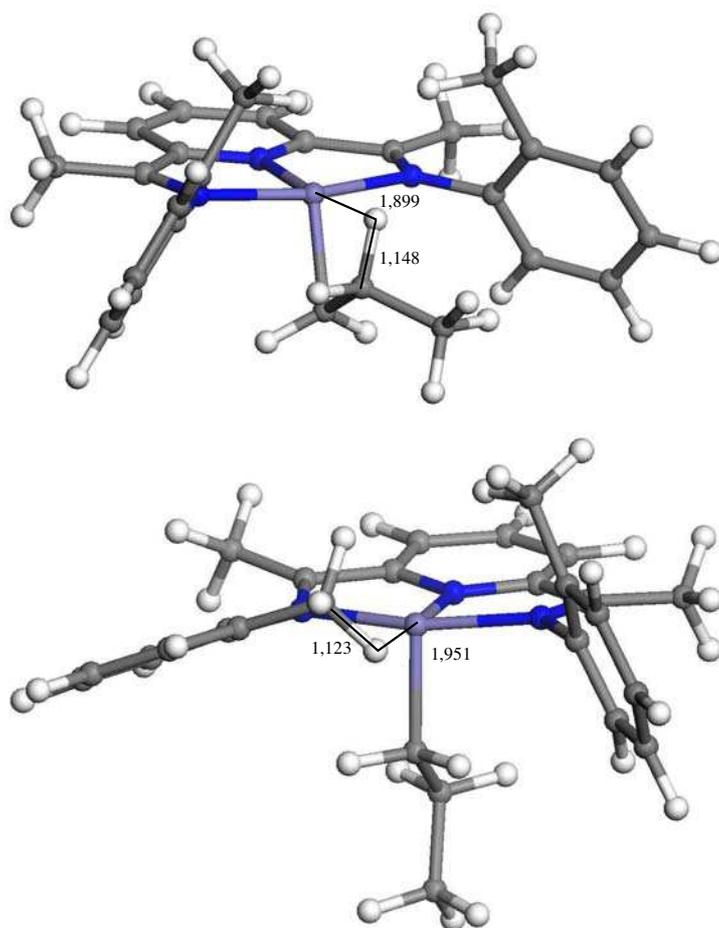
Les valeurs de niveaux d'énergie relatifs indiquent que les états de multiplicité quintuplet et quadruplet sont les plus stables, respectivement pour le produit Fe(II) et Fe(III). Cela est cohérent avec la stabilité des configurations électroniques des espèces nues  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  et  $[0(\text{III})\text{Me}]^{2+}$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

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*).

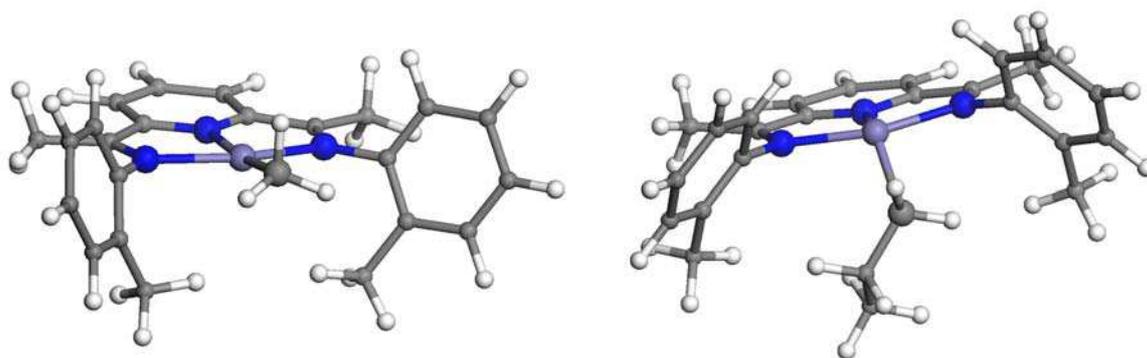


**Figure 11** : Vues de liaisons H<sub>γ</sub> agostique (structure du haut) et H<sub>δ</sub> agostique (structure du bas) pour des produits singulet [2(II)propyl]<sup>+</sup> (en blanc = atomes d'hydrogène ; en gris = atomes de carbone ; en bleu = atomes d'azote ; en violet = atomes de fer).



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

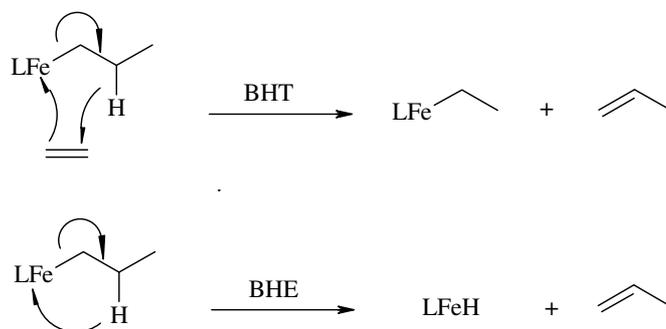
L'analyse des structures [2(II)propyl]<sup>+</sup> montre un allongement faible des distances de liaisons de la sphère de coordination par rapport aux homologues [0(II)Me]<sup>+</sup>. Les angles ne subissent pas en général de variations importantes, excepté dans le cas de l'état de multiplicité singulet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



**Figure 13:** Structures optimisées de l'espèce nue  $[0(\text{II})\text{Me}]^+$  singulet (structure de gauche) et du produit d'insertion  $[2(\text{II})\text{Me}]^+$  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-H $\beta$ (Å)	C $\beta$ -H $\beta$ (Å)	H $\beta$ -C $\equiv$ (Å)	C=C (Å)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E^\ddagger$ (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-H $\beta$ (Å)	C $\beta$ -H $\beta$ (Å)	H $\beta$ -C $\equiv$ (Å)	C=C (Å)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E^\ddagger$ (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 ( $\Delta H^\ddagger$ ) et électroniques ( $\Delta E^\ddagger$ ) 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>...H<math>\beta</math></b>				
M	Fe-H $\beta$ (Å)	C $\beta$ -H $\beta$ (Å)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E^\ddagger$ (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>...H<math>\beta</math></b>				
M	Fe-H $\beta$ (Å)	C $\beta$ -H $\beta$ (Å)	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta E^\ddagger$ (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 ( $\Delta H^\ddagger$ ) et électronique ( $\Delta E^\ddagger$ ) 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 décoordination 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 décoordination 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.