HAL
open science

Etude théorique de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides

Noémi Barros

To cite this version:

Noémi Barros. Etude théorique de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT : . tel-00387551

HAL Id: tel-00387551

https://theses.hal.science/tel-00387551v1

Submitted on 25 May 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'*INSTITUT CHARLES GERHARDT, UMR 5253*
cc 1501 - Place Eugène Bataillon - 34095 Montpellier Cedex 5

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II
Discipline : Physico-Chimie Théorique
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

par

Noémi BARROS

soutenue publiquement le 25 juin 2007

Etude théorique de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides

JURY

Président	M. Bernard BIGOT	Commissariat à l'Energie Atomique
Co-directeur	Mme Odile EISENSTEIN	Université Montpellier II
Co-directeur	M. Laurent MARON	Université Toulouse III
Rapporteur	M. Gilles OHANESSIAN	Ecole Polytechnique
Rapporteur	M. Olivier PARISEL	Université Pierre et Marie Curie
Examinateur	M. Richard A. ANDERSEN	University of California
Examinateur	M. Christophe IUNG	Université Montpellier II
Examinateur	Mme Dominique GUILLAUMONT	Commissariat à l'Energie Atomique

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier MM. Gilles OHANESSIAN, Olivier PARISEL, Bernard BIGOT, Christophe IUNG et Richard ANDERSEN, qui ont accepté de juger mon travail de thèse et ont eu le courage de lire avec attention les presque 300 pages de ce manuscrit.

Je voudrais remercier Philippe MAÎTRE, François VOLATRON et Jacques FOSSEY qui m'ont initiée à la chimie théorique et m'ont conseillé de partir approfondir mes connaissances à Toulouse. Merci également à tous les enseignants du D.E.A. Physico-Chimie Théorique de Toulouse, grâce à qui j'ai pu découvrir les rouages de cette discipline captivante.

Merci à Laurent MARON, qui m'a suivie et encadrée depuis le stage de D.E.A., pour tout ce qu'il m'a appris, et pour être toujours disponible, patient et de bonne humeur. Merci à Odile EISENSTEIN, qui malgré la distance et le manque de temps a réussi à s'impliquer dans mon travail de thèse. Grâce à vous deux, j'ai compris l'intérêt de se placer à la frontière entre la chimie et la théorie, en gardant toujours un oeil sur l'expérience et l'autre sur les avancées méthodologiques. J'espère pouvoir continuer dans cette voie que vous m'avez montrée et qui m'a passionnée durant les quatre années passées en votre compagnie.

Je remercie Nadine HALBERSTADT, Xavier MARIE et Jean-Pierre DAUDEY pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et permis de bénéficier d'un environnement scientifique de qualité.

Je tiens à remercier les membres du Laboratoire de Chimie et Physique Quantique, avec qui j'ai passé des moments agréables et instructifs, et en particulier Fabienne, Sophie et Daniel avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau pendant deux ans.

Merci aux membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets, que j'ai appris à connaître et apprécier au cours des deux dernières années. Je remercie spécialement Franck, Romuald et Georges, pour leurs conseils avisés et nos discussions scientifiques passionnées. Un grand merci également à Nathalie, Iker, Max et Ahmed, et bon courage à vous pour la suite.

Je remercie l'équipe Chimie Théorique, Méthodologies et Modélisations de l'Institut Charles Gerhardt ainsi que les membres du Laboratoire de Conception des Architectures

Moléculaires du CEA, qui à chacune de mes visites m'ont accueillie chaleureusement et m'ont prêté main-forte dans les tracasseries administratives. En particulier merci à Dominique Guillaumont d'avoir accepté le rôle de correspondante CEA.

Merci à tous les expérimentateurs avec qui j'ai eu la chance d'interagir au cours de ma thèse. Je remercie en particulier Richard Andersen, Jean-Claude Berthet et Sophie Guillaume pour leur collaboration et l'intérêt qu'ils portent à la collaboration chimie théorique - chimie expérimentale. J'aimerais également remercier les membres de l'Institut de Chimie Séparative, qui malgré nos différences de domaines scientifiques et parfois de point de vue, m'ont encouragée tout au long de notre aventure commune.

Je tiens à remercier le CEA et l'ICSM pour m'avoir financée au cours de ce travail de recherche et ainsi permis de réaliser ma thèse de doctorat dans d'excellentes conditions. Merci également au CALMIP et au CINES pour leurs généreuses dotations d'heures de calcul.

Enfin, merci à ma famille et à mes amis de partout et d'ailleurs pour leur présence et leur soutien tout au long de ces trois ans de thèse.

Table des matières

Introduction générale **8**

I Méthodes et outils **13**

A Introduction **15**

B Choix d'une méthode de calcul adaptée aux éléments lourds **17**

B.1 Bases de la chimie quantique 17

B.1.1 Equation de Schrödinger 17

B.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer 18

B.1.3 Approximation orbitalaire 19

B.1.4 Equations Hartree-Fock 19

B.1.5 Approximation LCAO 21

B.1.6 Bases d'orbitales atomiques 22

B.2 Corrélation électronique 24

B.2.1 Définition de la corrélation électronique 24

B.2.2 Méthodes post-Hartree Fock 24

B.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 27

B.3 Relativité et pseudopotentiels atomiques 29

B.3.1 Equation de Dirac 29

B.3.2 Effets relativistes scalaires 30

B.3.3 Potentiels effectifs atomiques 31

B.4 Choix d'une méthode de calcul adaptée aux éléments lourds 33

B.4.1 Traitement des lanthanides 34

B.4.2 Traitement des actinides 36

C Outils théoriques d'analyse de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques **37**

C.1 Choix d'un modèle chimique 37

C.1.1 Prise en compte du solvant 37

C.1.2 Agrégation des complexes organométalliques 38
C.1.3 Modélisation des ligands expérimentaux 39
C.2 Analyse de la liaison chimique 42
C.2.1 Les différentes interactions en chimie organométallique 42
C.2.2 Quelques outils d'analyse de liaison 44
C.3 Etude théorique de la réactivité chimique 46
C.3.1 Approche statique de la réactivité 46
C.3.2 Approche dynamique de la réactivité 48

II Réactivité catalytique des complexes organométalliques de lanthanides 49

A Introduction 51
A.1 Contexte expérimental et théorique 51
A.2 Choix d'une stratégie théorique 53
A.3 Objectifs de l'étude 54

B Hydrométhylation des alcènes catalysée par des complexes de scandium et lutécium 55
B.1 Résumé des articles 55
B.2 Article : Différence entre le scandium et le lutécium pour l'hydrométhylation du propène 59
B.3 Article : Influence du ligand *ansa* sur l'hydrométhylation du propène et de l'isobutène 59

C Hydrosilylation des alcènes catalysée par des hydrures de lanthanide 79
C.1 Introduction et données expérimentales 79
C.1.1 Données cinétiques et mécanismes proposés 80
C.1.2 Evolution de l'efficacité catalytique en fonction des réactifs, du catalyseur et de la température 81
C.1.3 Objectifs de l'étude théorique 84
C.2 Hydrosilylation du propène par $\mathbf{SiH_4}$ 85
C.2.1 Choix des réactions secondaires envisagées 85
C.2.2 Détermination du mécanisme catalytique 87
C.3 Influence de la substitution de l'alcène 103
C.3.1 Hydrosilylation du 1-hexène 104
C.3.2 Hydrosilylation de l'isobutène 111
C.4 Influence de la substitution du silane 117

C.4.1 Hydrosilylation du propène par les alkylsilanes $\mathbf{Me_nSiH_{4-n}}$ (n=1..3) 118
C.4.2 Hydrosilylation du propène par le phénylsilane 129
C.5 Conclusion 140

D Polymérisation de monomères polaires par des borohydrures de lanthanide 143
D.1 Introduction et données bibliographiques 143
D.2 Caractéristiques électroniques de $\mathbf{Cp_2^\star SmBH_4(THF)}$ 145
D.2.1 Structure géométrique du complexe $[\mathbf{Ln}]\mathbf{BH_4(THF)}$ 145
D.2.2 Mode de coordination de $\mathbf{BH_4^\ominus}$ et du THF 147
D.2.3 Evaluation de la force de l'interaction métal-borohydrure 148
D.3 Polymérisation du méthacrylate de méthyle 148
D.3.1 Initiation par le complexe hydrure $\{[\mathbf{Ln}]-\mathbf{H}\}_2$ 149
D.3.2 Initiation par le complexe borohydrure $[\mathbf{Ln}]\mathbf{BH_4(THF)}$ 156
D.4 Polymérisation de la ε-caprolactone 161
D.4.1 Données expérimentales 162
D.4.2 Validation théorique du mécanisme d'initiation 163
D.5 Conclusion 169

E Conclusion 171

III Structure et réactivité de complexes organométalliques - d'uranium 173

A Introduction 175

B Etude de complexes métallocènes d'uranium linéaires et coudés 179
B.1 Contexte expérimental 179
B.1.1 Métallocènes linéaires et coudés de métaux de transition 179
B.1.2 Complexes linéaires d'uranium 180
B.2 Analyse des interactions dans les métallocènes d'uranium 182
B.2.1 Optimisation des géométries 182
B.2.2 Participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques 185
B.2.3 Analyse quantitative des interactions métal - ligand 187
B.2.4 Bilan 190
B.3 Stabilité des formes coudée et linéaire 190
B.3.1 Energies de dissociation des métallocènes linéaires 191
B.3.2 Interprétation 192

B.4 Analogie avec les complexes d'uranyle 193
B.4.1 Résumé de l'article 193
B.4.2 Article : Analogie entre les complexes uranyle et uranocène 194
B.5 Conclusion 201

C Structure et réactivité des complexes Cp'_2UO et Cp'_2UNMe 203
C.1 Introduction et données expérimentales 203
C.1.1 Contexte 203
C.1.2 Données expérimentales 204
C.1.3 Objectifs de l'étude théorique 208
C.2 Structure électronique de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe 208
C.2.1 Validité de la DFT 208
C.2.2 Analyse des liaisons **UO** et **UN** 211
C.3 Réactivité comparée de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe 214
C.3.1 Addition de la benzophénone sur Cp_2UNMe 215
C.3.2 Cycloaddition du diméthylacétylène 221
C.4 Réactivité de Cp_2UO 226
C.4.1 Activation de liaisons simples 227
C.4.2 Réaction avec les ylures de phosphore 230
C.5 Conclusion 233

D Conclusion 235

Conclusion et perspectives 236

Annexe 239

Bibliographie 241

Introduction générale

L'objectif de la chimie est de transformer la matière, et d'étudier, analyser et éventuellement prédire les caractéristiques de ces transformations. Lors de l'étude d'une réaction chimique, trois questions sont en effet posées : quelle est la réaction qui se produit, comment se produit-elle, et pourquoi ? La réponse ne peut être obtenue qu'en se référant au propriétés microscopiques, voire moléculaires, des systèmes étudiés. Au cours de l'histoire de la chimie, des modèles de plus en plus précis ont ainsi été développés pour rationaliser les observations expérimentales.

La première étape cruciale dans la théorisation de la chimie est l'invention de la notion de liaison covalente par G. Lewis. A partir de ce concept, une nouvelle définition de la réaction chimique a pu être proposée : une réaction correspond à la formation ou à la rupture d'une ou plusieurs liaison(s) covalente(s). Cependant, le modèle de Lewis est purement descriptif, et ne permet pas de comprendre pourquoi une réaction se produit ou non. Afin de rationaliser la réactivité des composés chimiques, plusieurs classifications, basées sur la détermination empirique de propriétés chimiques, ont donc été établies. Citons par exemple l'échelle acido-basique de Brönsted, qui permet de prévoir la réaction entre un acide et une base en fonction de leur pKa, ou encore la théorie de Pearson.

Dans les années 1930, grâce à l'application des concepts de la physique quantique aux systèmes chimiques, un nouveau modèle est présenté : la théorie des orbitales moléculaires. Cette théorie, qui inclut et prolonge le modèle de Lewis, propose une nouvelle définition pour la liaison chimique : elle provient de l'interaction entre deux orbitales. En outre, de nouveaux types d'interactions peuvent alors être définies, en particulier les interactions donneur - accepteur, qui permettent d'expliquer la coordination de ligands à un centre métallique.

Grâce à la théorie des orbitales moléculaires, un grand nombre de problèmes de réactivité irrésolus en chimie organique ont pu être expliqués. En particulier, le rôle prédominant de la symétrie dans la réactivité chimique a été démontré. Dans le domaine de la chimie organométallique, la théorie des orbitales moléculaires a permis des avancées importantes. En effet, à partir de l'étude des interactions entre le métal et les différents ligands, elle a permis de comprendre la structure des complexes métalliques, souvent prévue de fa-

çon erronée par la méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). La stabilité de différents complexes a également pu être rationalisée grâce à des considérations orbitalaires. Enfin, la réactivité des composés organométalliques, pour laquelle les théories empiriques étaient inefficaces, a pu être étudiée qualitativement.

En parallèle, les premières méthodes quantitatives de la chimie théorique sont apparues. Cependant, en raison de la limitation des moyens de calculs, seuls des systèmes de taille extrêmement réduite pouvaient être traités. Avec les progrès de l'informatique, et le développement de nouvelles méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la taille des composés traités de façon quantitative a pu augmenter progressivement. Actuellement, la chimie quantique permet de calculer de façon précise les grandeurs énergétiques décrivant une réaction chimique, pour des systèmes comportant plus d'une cinquantaine d'atomes. De plus, de nombreuses méthodes d'analyse de liaison sont disponibles pour analyser la nature des interactions intra- ou intermoléculaires. La chimie quantique peut donc être employée pour traiter des problèmes difficiles de sélectivité. En particulier, elle permet d'obtenir d'excellents résultats pour la détermination de mécanismes réactionnels faisant intervenir des complexes de métaux de transition.

Contrairement aux prédictions pessimistes d'Auguste Comte il y a presque deux cents ans, l'emploi de l'outil mathématique, complémentaire à l'expérience, permet donc d'améliorer la compréhension des phénomènes chimiques.

> *[...] si, par une aberration heureusement impossible, l'emploi de l'analyse mathématique acquérait jamais, en chimie, une semblable prépondérance, il déterminerait inévitablement [...], dans l'économie entière de cette science, une immense et rapide rétrogradation, en substituant l'empire des conceptions vagues à celui des notions positives, et un facile verbiage algébrique à une laborieuse exploration des faits.*
>
> Auguste Comte, *Cours de Philosophie Positive*, **1830**

Cette thèse est consacrée à l'étude théorique de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Ces métaux sont également connus sous le nom d'« élements f » car ils présentent une sous-couche f électronique incomplète, qui leur confère des propriétés physico-chimiques particulières. Ils conduisent en particulier à des structures moléculaires atypiques, inaccessibles avec des métaux de transition, qui peuvent présenter des propriétés originales.

Du point de vue de la réactivité, les potentialités des complexes organolanthanides pour l'activation de liaisons simples de type C-H, Si-H, C-F... ont été démontrée dans un grand nombre de travaux expérimentaux. En outre, ces composés présentent une efficacité remarquable comme catalyseurs de polymérisation ou d'hydrofonctionnalisation des alcènes et des alcynes, et sont à ce titre utilisés industriellement.

En ce qui concerne les actinides, les études expérimentales de réactivité sont plus rares, en particulier en raison de l'activité radiolytique importante de ces métaux. Un certain nombre de travaux expérimentaux ont toutefois permis de montrer que les complexes d'actinides ont une réactivité particulièrement riche, mais légèrement différente de celle des composés organolanthanides. Cette différence entre les lanthanides et les actinides, attribuée à une plus forte participation des orbitales f des actinides dans les liaisons chimiques, est notamment exploitée lors de la séparation sélective des actinides présents dans le combustible nucléaire usé.

Cependant, les propriétés des composés organométalliques d'éléments f sont encore mal comprises. En particulier, l'influence de la participation des orbitales f aux liaisons chimiques sur la réactivité de ces composés demeure mystérieuse. D'un point de vue théorique, jusqu'à récemment, peu de travaux étaient consacrés à l'étude de la réactivité des complexes de lanthanides et d'actinides, particulièrement en raison de la difficulté supplémentaire apportée par la présence d'électrons f non appariés.

Dans le cas des lanthanides, il a été montré que les électrons $4f$, dont la contribution aux liaisons chimiques est négligeable, peuvent être inclus dans le coeur et leur configuration gelée. Par conséquent, au degré d'oxydation III, le plus courant en chimie organométallique, les lanthanides peuvent être formellement considérés comme des métaux d^0. A partir de cette constatation, la réactivité stoechiométrique des complexes organométalliques de lanthanides a pu être étudiée de façon théorique. L'un des résultats principaux est que les lanthanides conduisent à des liaisons très ioniques, et développent des interactions fortes avec les ligands très électronégatifs. En ce qui concerne les actinides, en revanche, les électrons $5f$ semblent participer de façon active aux liaisons chimiques. Par conséquent, il est nécessaire de les traiter explicitement.

Dans cette thèse, deux axes de recherche seront proposés. Le premier concerne l'étude de la réactivité catalytique des complexes organolanthanides ; le second est consacré à l'analyse de la structure et de la réactivité stoechiométrique de composés d'uranium.

Dans une première partie, nous justifierons le choix de la méthode théorique pour l'étude de composés organométalliques d'éléments f. Nous expliquerons ensuite comment cette méthode peut en pratique être appliquée à la compréhension de la structure et de la réactivité de ces composés.

Dans une seconde partie, nous étudierons les propriétés catalytique des complexes organométalliques de lanthanides en nous intéressant, d'une part, à l'hydrofonctionnalisation des alcènes, et d'autre part, à la polymérisation de monomères polaires. Pour chaque réaction considérée, nous proposerons et validerons un ou plusieurs cycle(s) catalytique(s) et envisagerons la possibilité de réactions secondaires non productives. Ces études nous permettront en particulier de répondre à la question suivante : comment le fait que les

lanthanides soient plus ioniques que les métaux de transition se traduit-il au niveau de la réactivité catalytique ?

La troisième partie sera consacrée à l'étude de la structure et de la réactivité des composés organométalliques d'uranium. Après avoir validé l'emploi de la DFT pour le calcul de grandeurs réactionnelles dans le cas des systèmes étudiés, nous analyserons l'influence de la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques sur la structure et la réactivité des composés d'uranium. Nous déterminerons également si ce dernier conduit systématiquement, comme postulé expérimentalement, à des liaisons plus covalentes que les lanthanides.

En conclusion, j'insisterai sur le fait que l'objectif des travaux présentés est de dégager les spécificités des complexes d'éléments f, et de comprendre en quoi leur structure et leur réactivité sont originales et liées l'une à l'autre. Par conséquent, nous ne chercherons ni à reproduire les données expérimentales de façon quantitative, ni à prévoir avec certitude la réactivité des composés étudiés.

Première partie

Méthodes et outils

Chapitre A

Introduction

L'étude de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques par les méthodes de la chimie quantique est actuellement en plein essor. En effet, les avancées méthodologiques, combinées à l'augmentation des ressources informatiques, permettent aujourd'hui non seulement de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces composés, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques. De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable.

Dans le cas des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides, des difficultés supplémentaires ajoutent à la complexité des études théoriques. En effet, pour ces métaux, qui possèdent un nombre important d'électrons, les effets de la relativité sont prépondérants et doivent donc être pris en compte. De plus, la présence d'une couche $5f$ incomplète nécessite *a priori* l'emploi de méthodes « post Hartree-Fock » multiréférentielles, qui permettent de traiter de façon rigoureuse la corrélation électronique.

Or, les composés organométalliques de lanthanides et d'actinides comportant la plupart du temps des ligands très volumineux, la taille des systèmes considérés est donc importante (au minimum une vingtaine d'atomes). En outre, afin d'étudier la structure et la réactivité d'un complexe, il sera nécessaire d'optimiser sa géométrie sans contrainte de symétrie et de calculer son spectre vibrationnel. Pour ces systèmes, le traitement explicite des effets de spin-orbite et de corrélation est donc inenvisageable.

Un premier chapitre sera donc consacré à la détermination d'une méthode théorique adaptée pour l'étude de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Tout d'abord, différentes méthodes de la chimie quantique, qui permettent la détermination de la fonction d'onde et de l'énergie d'un système seront présentées. Les effets de la corrélation électronique et de la relativité seront discutés. Nous justifierons ensuite le choix de la DFT, couplée à l'utilisation de pseudopotentiels de coeur, pour traiter les

complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides.

Dans un second chapitre, nous montrerons comment la méthode choisie peut être en pratique appliquée à l'étude de la structure et de la réactivité de composés d'élements f. Nous montrerons qu'un préliminaire indispensable à toute étude théorique consiste à remplacer le système réel par un système modèle, dont le choix doit être effectué de manière judicieuse en fonction des complexes étudiés, des propriétés physico-chimiques calculées, de la précision désirée et de la puissance de calcul disponible. Nous expliquerons ensuite comment la fonction d'onde calculée peut être interprétée en termes de liaisons chimiques et d'interactions intra- ou intermoléculaires. Enfin, nous présenterons les principes de l'étude quantitative de réactions chimiques par les méthodes de la chimie théorique, et justifierons le choix d'une étude statique pour l'étude de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides.

Chapitre B

Choix d'une méthode de calcul adaptée aux éléments lourds

B.1 Bases de la chimie quantique

B.1.1 Equation de Schrödinger

Considérons un système stationnaire d'intérêt chimique (atome, molécule, solide...) constitué de N noyaux et n électrons. Selon le premier postulat de la physique quantique, il peut être caractérisé totalement par la connaissance de sa fonction d'onde $\Psi(\{\overrightarrow{R_A}\},\{\overrightarrow{r_i}\})$, où les $\overrightarrow{R_A}$ sont les positions des noyaux ($A = 1, ..., N$), les $\overrightarrow{r_i}$ sont les positions des électrons ($i = 1, ..., n$). Cette fonction d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps : $\mathcal{H}\Psi(\{\overrightarrow{R_A}\},\{\overrightarrow{r_i}\}) = \mathcal{E}\Psi(\{\overrightarrow{R_A}\},\{\overrightarrow{r_i}\})$, où $\mathcal{E}$ est l'énergie du système [1]. L'hamiltonien $\mathcal{H}$ s'écrit alors, en unités atomiques :

$$\mathcal{H} = \hat{T}_N + \widehat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \tag{B.1}$$

où $\hat{T}_N$ est l'énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_N = -\sum_{A=1}^{N} m_A \frac{\nabla_A^2}{2} \tag{B.2}$$

$\hat{V}_{NN}$ est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les noyaux

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2}\sum_{A,B=1}^{N} \frac{Z_A Z_B}{\left\|\overrightarrow{R_A} - \overrightarrow{R_B}\right\|} \tag{B.3}$$

$\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2} \tag{B.4}$$

$\hat{V}_{ee}$ est l'énergie potentielle d'interaction électrostatique entre les électrons

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \text{ , avec } r_{ij} = \|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}\| \tag{B.5}$$

et $\hat{V}_{Ne}$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre les noyaux et les électrons

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A}{\left\|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_A}\right\|} \tag{B.6}$$

L'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les atomes hydrogénoïdes, qui ne possèdent qu'un électron. Dans tous les autres cas, il sera donc nécessaire d'effectuer un certain nombre d'approximations sur la nature de la fonction d'onde.

B.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation de la chimie quantique est celle de Born-Oppenheimer [2]. Elle se base sur le fait que les noyaux, environ 2000 fois plus lourds que les électrons, peuvent être considérés comme quasiment immobiles par rapport à ceux-ci. Par conséquent, le terme d'énergie cinétique des noyaux $\hat{T}_N$ peut être négligé. Les positions des noyaux $\{\overrightarrow{R_A}\}_{A=1,...,N}$ deviennent donc des paramètres de l'équation de Schrödinger, et on peut alors diviser l'hamiltonien en deux termes : $\mathcal{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN}$, où $\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$ est appelé « hamiltonien électronique » et le terme d'interaction électrostatique des noyaux $\hat{V}_{NN}$ est une constante. Résoudre l'équation de Schrödinger revient donc à chercher des « fonctions d'ondes électroniques » $\Phi(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$, ne dépendant que des positions des électrons, qui seront solutions de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_{el}\Phi(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n}) = E_{el}\Phi(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n}) \tag{B.7}$$

L'énergie totale du système $\mathcal{E}$ sera alors la somme de l'énergie électronique E_{el} et de l'énergie d'interaction électrostatique des noyaux $\hat{V}_{NN}$. Dans la suite de ce document, l'hamiltonien électronique sera noté $\hat{H}$ et l'énergie électronique E. Par abus de langage, nous désignerons par « énergie du système » l'énergie électronique.

B.1.3 Approximation orbitalaire

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'équation de Schrödinger possède une solution exacte pour les systèmes hydrogénoïdes. Une des stratégies consiste donc à ramener l'équation B.7 à un système d'équations de type monoélectroniques : c'est la méthode Hartree-Fock [3,4]. Pour ce faire, nous supposerons tout d'abord que chacun des électrons peut être décrit par une « spin-orbitale » monoélectronique $\chi_i(\overrightarrow{r_i}, \omega_i)$ dépendant uniquement de la position de l'électron $\overrightarrow{r_i}$ et d'une variable de spin ω, et que la fonction d'onde électronique à n particules Φ peut être construite à partir de ces spin-orbitales.

La manière la plus simple de construire Φ à partir des spin-orbitales est d'en faire un produit de Hartree [3] :

$$\Phi(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n}) = \chi_1(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{\omega_1}) \cdot \chi_2(\overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{\omega_2}) \ldots \chi_n(\overrightarrow{r_n}, \overrightarrow{\omega_n}) \tag{B.8}$$

Cependant, une telle fonction d'onde n'est pas acceptable physiquement. En effet, elle n'obéit pas au principe de Pauli [5], qui provient de l'indiscernabilité des électrons, et selon lequel la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Nous choisirons donc d'écrire la fonction d'onde électronique comme un produit de Slater [6] des n spin-orbitales :

$$\Phi_{HF}(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{\omega_1}) & \chi_2(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{\omega_1}) & \cdots & \chi_n(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{\omega_1}) \\ \chi_1(\overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{\omega_2}) & \chi_2(\overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{\omega_2}) & \cdots & \chi_n(\overrightarrow{r_2}, \overrightarrow{\omega_2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\overrightarrow{r_n}, \overrightarrow{\omega_n}) & \chi_2(\overrightarrow{r_n}, \overrightarrow{\omega_n}) & \cdots & \chi_n(\overrightarrow{r_n}, \overrightarrow{\omega_n}) \end{vmatrix} \tag{B.9}$$

L'échange de deux électrons, qui correspond à la permutation de deux lignes, entraîne un changement de signe du déterminant, si bien que la fonction d'onde électronique ainsi définie respecte le principe d'antisymétrie de Pauli. Si les spin-orbitales sont orthonormées, ce que nous supposerons par la suite, le terme en $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ assure la normalisation de la fonction d'onde. Il est important de souligner qu'en construisant la fonction d'onde comme un seul déterminant de Slater, une partie de l'interaction électronique est négligée. Le modèle Hartree-Fock reste donc une approximation, dont les limites seront décrites dans le paragraphe B.2.

B.1.4 Equations Hartree-Fock

Afin de ramener l'équation B.7 à un système d'équations monoélectroniques, la méthode Hartree-Fock [4] propose ensuite d'utiliser le principe variationnel, selon lequel la fonction d'onde qui décrit le système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie

du système. En appliquant ce principe à l'équation de Schrödinger électronique (B.7), et en supposant que la solution de cette équation peut être construite comme un déterminant de Slater (B.9), on peut montrer que pour tout électron $i = 1, ..., n$, les spin-orbitales doivent vérifier :

$$f(i)\chi_a(\overrightarrow{r_i}, \omega_i) = \epsilon_a \chi_a(\overrightarrow{r_i}, \omega_i) \tag{B.10}$$

où $f(i)$ est l'opérateur de Fock associé à l'électron i, qui contient un terme monoélectronique, ainsi que deux termes biélectroniques provenant respectivement de l'interaction coulombienne moyenne (terme de Coulomb) et de l'indiscernabilité des électrons (terme d'échange).

La méthode Hartree-Fock permet donc de se ramener à un système d'équations monoélectroniques, dont la résolution fournit un ensemble de M spin-orbitales moléculaires $\chi_a(\overrightarrow{r_i}, \omega_i)$, associées chacune à une énergie orbitalaire ϵ_a. Afin de décrire le système à l'état fondamental, le remplissage des spin-orbitales par les électrons est effectué par énergie orbitalaire croissante ; les n premières spin-orbitales sont appelées « spin-orbitales occupées » et les $M - n$ orbitales suivantes sont appelées « spin-orbitales vacantes ». La fonction d'onde du système dans l'état fondamental Φ_{HF} peut ensuite être construite comme le déterminant de Slater des n spin-orbitales moléculaires occupées.

L'énergie du système est calculée comme la moyenne de l'hamiltonien à l'état fondamental : $E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle$. On obtient la formule suivante (B.11), où J_{ab} est appelée « intégrale coulombienne » et K_{ab} « intégrale d'échange ». Il est important de noter que l'énergie totale du système est différente de la somme des énergies orbitalaires, car la méthode Hartree-Fock se situe au-delà de la simple approximation monoélectronique.

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^{n} (\epsilon_a + \sum_{b>a} J_{ab} - K_{ab}) \tag{B.11}$$

Dans le cas d'un système à couches fermées, où tous les électrons sont appariés, il est possible d'éliminer la variable de spin ; l'équation Hartree-Fock (B.10) devient alors :

$$\tilde{f}(i)\varphi_a(\overrightarrow{r_i}) = \epsilon_a \varphi_a(\overrightarrow{r_i}) \tag{B.12}$$

où les φ_a sont des orbitales moléculaires ne dépendant plus que de la position de l'électron i. La résolution de cette équation « spatiale », appelée équation « Restricted Hartree Fock » (RHF), fournit un ensemble de $M' = M/2$ orbitales spatiales, dont les $n/2$ premières sont occupées.

B.1.5 Approximation LCAO

Le modèle LCAO est fondé sur l'hypothèse que, dans le système d'intérêt chimique considéré, les atomes gardent partiellement leur identité, et que par conséquent chaque orbitale moléculaire φ_a du système peut être construite comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques [7] :

$$\varphi_a(\overrightarrow{r_i}) = \sum_{\mu=1}^{K} c_{\mu a}\phi_\mu(\overrightarrow{r_i}) \tag{B.13}$$

Chaque ϕ_μ correspond à une orbitale atomique, solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné, et centrée sur celui-ci. En pratique, dans le cas des atomes polyélectroniques, les $\{\phi_\mu\}_{\mu=1,...,K}$ utilisées pour les calculs seront des fonctions mathématiques approchées (cf. paragraphe suivant). La précision des orbitales LCAO sera donc liée non seulement au nombre K d'orbitales prises en compte dans le modèle, mais également à la qualité de la base de fonctions approchées utilisée dans le calcul. Toutefois, quelle que soit la base choisie, l'énergie calculée sera supérieure à l'énergie qui serait obtenue dans le cas idéal d'une base de taille infinie, et que l'on notera E_{HF}^{∞}.

A partir de l'approximation LCAO, il est possible de transformer l'équation Restricted Hartree-Fock (B.12) en une équation matricielle. Définissons pour cela :

- la matrice des coefficients $\mathbf{C}$:

$$\mathbf{C} = \{c_{\mu a}\} \;\; a = 1, ..., M' \text{ et } \mu = 1, ...K \tag{B.14}$$

- la matrice des énergies ϵ, dont les éléments diagonaux sont les énergies orbitalaires ϵ_a $(a = 1, ..., M')$ et les éléments hors-diagonaux sont nuls
- la matrice de recouvrement $\mathbf{S}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = \{S_{\mu\nu}\} \;\; & \mu = 1, ..., K \text{ et } \nu = 1, ...K \\ \text{avec } S_{\mu\nu} = & \int_{esp} d^3\overrightarrow{r_i}\,\phi_\mu^\star(\overrightarrow{r_i}) \cdot \phi_\nu(\overrightarrow{r_i}) \end{aligned} \tag{B.15}$$

- la matrice de Fock $\mathbf{F}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = \{F_{\mu\nu}\} \;\; & \mu = 1, ..., K \text{ et } \nu = 1, ...K \\ \text{avec } F_{\mu\nu} = & \int_{esp} d^3\overrightarrow{r_i}\,\phi_\mu^\star(\overrightarrow{r_i})\; \tilde{f}(i)\; \phi_\nu(\overrightarrow{r_i}) \end{aligned} \tag{B.16}$$

L'équation (B.12) peut alors s'écrire sous la forme de l'équation matricielle suivante, ou équation de Roothaan [8] :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \tag{B.17}$$

Cette équation se résout de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essai. Dans le cas d'un système à couches ouvertes, qui possède un ou plusieurs électrons non appariés, le formalisme « Unrestricted Hartree-Fock » (UHF) permet de se ramener à deux équations de Roothaan indépendantes pour les électrons de spin α d'une part et β d'autre part.

B.1.6 Bases d'orbitales atomiques

Afin de mettre en oeuvre le modèle LCAO, il est nécessaire d'approcher les orbitales atomiques réelles par des fonctions mathématiques. D'un point de vue strictement mathématique, de nombreuses fonctions peuvent convenir. Cependant, en pratique seuls deux grands types de fonctions sont employées : les orbitales de Slater et les orbitales gaussiennes.

Les orbitales de Slater [9], inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes, ont pour expression générale :

$$s_{n,\ell,m}(\overrightarrow{r}) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \tag{B.18}$$

où n, ℓ et m sont les nombres quantiques principal, orbitalaire et magnétique, $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ les harmoniques sphériques et N une constante de normalisation. Le paramètre ζ, qui varie en fonction de l'orbitale considérée et du numéro atomique, est déterminé selon des règles empiriques [9] ou optimisé de façon à minimiser l'énergie atomique [10]. Les orbitales de Slater, comme les orbitales atomiques réelles, présentent une dérivée discontinue en $r = 0$. De plus, elles permettent de représenter correctement le comportement de l'électron dans la partie externe de l'atome, qui est la plus affectée par les liaisons chimiques. Cependant, leur forme mathématique rend impossible le calcul analytique des intégrales coulombiennes et d'échange multicentriques qui apparaissent dans l'expression de la matrice de Fock $\mathbf{F}$ dans le cas des systèmes polyatomiques. Ces intégrales doivent donc être traitées de manière numérique, ce qui augmente l'imprécision et le coût calculatoire.

Pour contourner cette la difficulté, un autre type d'orbitales a été introduit : les orbitales gaussiennes [11], dont la formule générale est :

$$g_{n,\ell,m}(\overrightarrow{r}, \alpha) = N x^n y^m z^\ell e^{-\alpha r^2} \tag{B.19}$$

L'utilisation de ces orbitales permet d'effectuer un calcul analytique des intégrales, grâce aux propriétés de multiplication des gaussiennes. Cependant, les orbitales gaussiennes présentent deux défauts principaux par rapport aux orbitales de Slater : d'une part, elles ont une dérivée nulle au voisinage du noyau, et d'autre part, elles décroissent plus vite que les orbitales réelles, et par conséquent ne sont pas adaptées pour représenter

le comportement de l'électron dans la région de valence. Une des stratégies consiste donc à remplacer une orbitale de Slater par une combinaison linéaire de plusieurs (au minimum trois) orbitales gaussiennes (B.20), appelées primitives : la fonction ϕ^{GC} est alors appelée « gaussienne contractée ». Pour chaque gaussienne contractée, les coefficients d_p et α_p sont optimisées de manière à approcher le mieux possible l'orbitale de Slater que l'on souhaite reproduire. Il est possible d'améliorer encore la qualité de la base en représentant chaque orbitale par deux gaussiennes contractées (bases double zeta), voire trois (bases triple zeta).

$$\phi^{GC}_{n,l,m}(\overrightarrow{r}) = \sum_{p=1}^{P} d_p g_{n,l,m}(\overrightarrow{r}, \alpha_p) \tag{B.20}$$

Comme nous l'avons vu précedemment, plus le nombre d'orbitales atomiques considérées est élevé, plus le modèle LCAO est correct. Selon la précision du calcul désiré, il est donc possible d'employer différentes tailles de bases d'orbitales atomiques. Pour un atome donné, le nombre quantique principal de la plus haute orbitale occupée est noté n_{max} et le nombre quantique orbital maximal $\ell_{max} = n_{max} - 1$. Les bases minimales ne décrivent, pour un atome donné, que les orbitales de coeur et de valence, et ne contiennent donc que des gaussiennes $\phi^{GC}_{n,\ell,m}$ avec $n \leq n_{max}$ et $\ell \leq \ell_{max}$. Citons notamment la base STO-3G [12], dans laquelle chaque orbitale est représentée par une seule gaussienne contractée, ainsi que les bases 4-31G [13] et 6-31G [14], de type double zeta de valence, qui sont couramment utilisées. Afin de pouvoir prendre en compte la polarisabilité de l'atome, il est nécessaire d'accroître la flexibilité de la base en ajoutant des orbitales dites de polarisation, correspondant à une valeur du moment orbital $\ell = \ell_{max} + 1$. C'est le cas par exemple de la base 6-31G(d,p) [15], principalement utilisée dans cette thèse pour les atomes légers, constituée d'une base double zeta de valence augmentée d'une fonction de polarisation de type p pour l'hydrogène et de type d pour les atomes des seconde et troisième périodes. Enfin, pour une meilleure représentation des interactions faibles, il est possible de ajouter des orbitales présentant des exposants α_p faibles, donc très étendues spatialement, dites orbitales diffuses. Notons que le coût calculatoire d'un calcul Hartree-Fock augmente comme K^3, où K est le nombre de fonctions de base. Pour l'étude de grands systèmes, le choix de la base sera donc le produit d'un compromis entre la précision et le temps de calcul.

B.2 Corrélation électronique

B.2.1 Définition de la corrélation électronique

Dans la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde électronique $\Phi_{HF}(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$ est construite comme un seul déterminant de Slater de spin-orbitales monoélectroniques (équation B.9). Cette approximation, qui respecte le principe d'antisymétrie de Pauli, permet d'empêcher deux électrons de même spin de se trouver au même point. Cependant, elle ne tient pas compte de la répulsion instantanée de deux électrons. Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock, même dans la limite d'une base d'orbitales atomiques de taille infinie, est toujours supérieure à l'énergie exacte (non relativiste) du système, que l'on notera E_0^{nr}. La différence entre les deux termes est appelée énergie de corrélation électronique [16] :

$$E_{corr} = E_0^{nr} - E_{HF}^{\infty} \tag{B.21}$$

La corrélation électronique peut être décomposée en deux termes : la corrélation dynamique et la corrélation non-dynamique. La première, qui constitue souvent la plus grande part de la corrélation, est due à la répulsion instantanée entre deux électrons très proches spatialement, ce qui engendre un mouvement corrélé de ces deux électrons. La seconde est rencontrée dans le cas de systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, qu'il est alors nécessaire de décrire par plusieurs déterminants de Slater.

B.2.2 Méthodes post-Hartree Fock

Afin d'améliorer la description des systèmes d'intérêt chimique en prenant en compte la corrélation électronique, un grand nombre de méthodes conçues comme des extensions du modèle Hartree-Fock ont été proposées. Parmi ces méthodes, dites « post Hartree-Fock », nous ne détaillerons ici que l'interaction de configurations et un cas particulier de méthodes multiréférentielles, la méthode CASSCF.

Interaction de configurations

Nous nous placerons ici dans le cas d'un système à couches fermées, pour lequel le formalisme Restricted Hartree Fock peut être appliqué. La résolution de l'équation de Hartree-Fock (B.12) fournit un ensemble de M' orbitales moléculaires $\varphi_a(\overrightarrow{r_i})$, que l'on peut diviser en $n/2$ orbitales occupées et $M' - n/2$ orbitales vacantes. La fonction d'onde Hartree-Fock du système dans l'état fondamental $\Phi_{HF}(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$ est ensuite construite comme le déterminant de Slater des $n/2$ orbitales moléculaires occupées. A partir de ces orbitales moléculaires, on peut également construire un ensemble de déterminants de

Slater dans lesquel l'un des électrons est déplacé d'une orbitale occupée $\varphi_a(a = 1, ..., n/2)$ vers une orbitale vacante $\varphi_r(r = n/2 + 1, ..., M')$. Les fonctions d'onde correspondantes, appelées « configurations monoexcitées », sont notées $\Phi_a^r(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$. De la même manière, on peut définir l'ensemble des configurations di-, tri- ... excitées, notées respectivement $\Phi_{ab}^{rs}(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$, $\Phi_{abc}^{rst}(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$..., dans lesquelles plusieurs électrons sont déplacés vers des orbitales vacantes. La méthode de l'interaction de configurations [17] consiste à rechercher la fonction d'onde du système comme une combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques possibles :

$$\Phi_{IC} = C_0 \Phi_{HF} + \sum_{a,r} C_a^r \Phi_a^r + \sum_{a \neq b, r \neq s} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots \tag{B.22}$$

L'énergie du système est calculée comme la moyenne de l'hamiltonien électronique dans l'état Φ_{IC} ainsi défini : $E_{IC} = \langle \Phi_{IC} | \hat{H} | \Phi_{IC} \rangle$. Comme dans la méthode Hartree-Fock, le principe variationnel peut alors être employé pour linéariser cette équation et optimiser les valeurs des coefficients C_a^r, C_{ab}^{rs}... Si toutes les configurations excitées possibles sont prises en compte dans le développement de la fonction d'onde, l'énergie E_{IC} est égale à l'énergie exacte du système E_0^{nr}.

En pratique, pour la plupart des systèmes d'intérêt chimique, il est impossible de prendre en compte tous les excitations. En effet, pour $n/2$ orbitales occupées et $M' - n/2$ orbitales vacantes générées par le calcul Hartree-Fock, le nombre de déterminants à considérer serait de :

$$N_{det} = \frac{M'!(M'+1)!}{(\frac{n}{2})!(\frac{n}{2}+1)!(M'-\frac{n}{2})!(M'-(\frac{n}{2}+1)!} \tag{B.23}$$

Pour un nombre d'électrons n fixé, le nombre de déterminants varie donc comme M'^n. Une approximation usuelle consiste à ne considérer que les déterminants mono- et diexcités. On parle alors de calcul ICSD (interaction de configurations « des simples et doubles »). La méthode ICSD, dont le coût computationnel est de l'ordre de M'^7, est efficace pour la prise en compte des effets de corrélation dynamique. Cependant, elle ne présente pas la propriété de cohérence de taille, c'est-à-dire que pour un système composé de deux sous-systèmes A et B sans interaction, l'énergie $E_{ICSD}(\{A + B\})$ du système sera différente de la somme des énergies $E_{ICSD}(A) + E_{ICSD}(B)$. C'est pourquoi d'autres méthodes comme le coupled cluster [18], qui possèdent cette propriété, lui sont parfois préférées. Toutefois, le coût calculatoire de l'ICSD comme du coupled-cluster interdit le traitement de systèmes de taille étendue.

CASSCF

Dans le cas de systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, il peut être nécessaire de construire la fonction d'onde comme la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater ; on parle alors de méthodes multiréférentielles [19]. Parmi ces méthodes, l'une des plus simples conceptuellement et des plus employées est la méthode CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) [20]. Elle consiste à partitionner les orbitales moléculaires, issues d'un calcul préliminaire Hartree-Fock, en définissant un « espace actif », constitué d'un nombre K d'orbitales contenant k électrons. (cf. figure B.1). Les orbitales restantes sont ensuite divisées en orbitales occupées, appelées également « orbitales inactives », et orbitales vacantes. La fonction d'onde CASSCF est ensuite construite en répartissant les k électrons de l'espace actif dans les K orbitales actives. Ceci correspond à effectuer une interaction de configurations totale à l'intérieur de l'espace actif. Il est à noter qu'au cours du processus, parallèlement à l'optimisation des coefficients CASSCF, les orbitales sont réoptimisées afin de minimiser l'énergie.

La méthode CASSCF permet de calculer la plus grande partie de l'énergie de corrélation non-dynamique par exemple dans le cas de systèmes métalliques présentant des couches d ou f incomplètes, ou pour des systèmes aromatiques présentant des orbitales liantes π et antiliantes $\pi^\star$ très proches en énergie. Cependant, le coût d'un calcul CASSCF étant proportionnel à K^k, il est nécessaire en pratique de limiter la taille de l'espace actif à une dizaine d'électrons et d'orbitales.

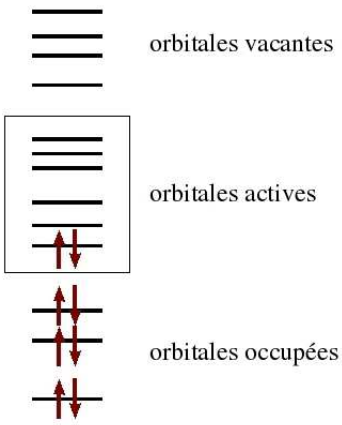


FIG. B.1: Représentation schématique d'un espace CASSCF

Pour des systèmes présentant à la fois des effets de corrélation dynamique et de corrélation non-dynamique, il est possible de cumuler les propriétés de l'ICSD et du CASSCF en utilisant des méthodes « mixtes » (CAS+S, CASDI...) qui comprennent la définition d'un espace actif et y ajoutent des excitations des orbitales inactives ou des orbitales ac-

tives vers les orbitales vacantes [21]. Certaines méthodes, comme le CASPT2, proposent également de traiter la corrélation dynamique comme une un effet perturbatif [22].

B.2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [23], [24] selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris cette théorie et démontré qu'il existe une correspondance biunivoque entre l'énergie d'un système E et sa densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ [25]. L'énergie peut donc être calculée comme une fonctionnelle de la densité : $E = F[\rho(\overrightarrow{r})]$. Dans un second théorème, Hohenberg et Kohn ont établi le principe variationnel pour l'énergie, en montrant que la densité électronique du système à l'état fondamental ρ_0 est celle qui minimise l'énergie calculée grâce à cette même fonctionnelle, c'est-à-dire que $\left(\frac{\delta F}{\delta \rho}\right)_{\rho=\rho_0} = 0$. Ce théorème a été par la suite généralisé à l'état de plus basse énergie d'une symétrie donnée, à condition qu'il soit non dégénéré.

Pour un système constitué de N noyaux et n électrons, l'énergie peut donc s'écrire :

$$E = T[\rho] + \int_{esp} v_{Ne}(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r})d\overrightarrow{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \tag{B.24}$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique du système

$v_{Ne}(\overrightarrow{r})$ est l'énergie d'interaction d'un électron avec les N noyaux

$J[\rho]$ est l'intégrale biélectronique décrivant l'interaction coulombienne entre les électrons, qui s'exprime simplement en fonction de la densité $\rho(\overrightarrow{r})$.

$Exc[\rho]$ est une intégrale non classique, appelée « énergie d'échange et de corrélation », et qui ne possède pas d'expression analytique connue. Elle permet d'assurer l'exclusion de deux électrons de même spin (partie d'échange) et de spin opposé (partie de corrélation). L'expression de cette intégrale doit donc être approchée par des modèles physiques, qui seront détaillés ultérieurement.

Méthodologie de Kohn et Sham

La méthodologie de Kohn et Sham [26] permet de se ramener à un système d'équations monoélectroniques, que l'on peut ensuite résoudre grâce aux mêmes algorithmes que la méthode Hartree-Fock. Elle consiste à imaginer un système d'électrons sans interactions, qui aurait la même densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$ que le système réel. Dans le cas d'un système à couches fermées, la fonction d'onde du système peut alors être construite comme le

déterminant de Slater de n orbitales monoélectroniques φ_i. La densité électronique du système s'écrit alors : $\rho(\overrightarrow{r}) = \sum_i 2\varphi_i^\star(\overrightarrow{r})\varphi_i(\overrightarrow{r})$. L'énergie cinétique du système fictif est : $T_S[\rho] = \sum_i \langle\varphi_i| \frac{\nabla^2}{2} |\varphi_i\rangle$, et l'énergie du système réel peut être exprimée de la façon suivante (équation B.25), où $\tilde{E}_{XC}[\rho] = E_{XC}[\rho]+T[\rho]-T_S[\rho]$. Le plus souvent, la différence $T[\rho] - T_S[\rho]$ est négligeable et $\tilde{E}_{XC}[\rho]$ peut être assimilée à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$.

$$E = T_S[\rho] + \int_{esp} v_{Ne}(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r})d\overrightarrow{r} + J[\rho] + \tilde{E}_{XC}[\rho] \tag{B.25}$$

En utilisant le principe variationnel, on montre alors que l'équation B.25 peut être transformée en un système d'équations couplées dont les inconnues sont les orbitales monoélectroniques φ_i :

$$f^{KS}[\rho]\varphi_i(\overrightarrow{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\overrightarrow{r}) \tag{B.26}$$

L'opérateur de Kohn-Sham f^{KS} s'exprimant en fonction de la densité électronique ρ, qui est elle-même calculée à partir des orbitales φ_i, ces équations doivent être résolues de manière itérative, comme l'équation de Hartree-Fock. On procède donc de la même façon en introduisant des bases d'orbitales atomiques. La résolution fournit un jeu d'orbitales monoélectroniques dites « orbitales Kohn-Sham », à partir desquelles on calcule la densité électronique du système $\rho(\overrightarrow{r})$, puis l'énergie du système réel grâce à l'équation B.25. Dans le cas d'un système présentant des couches ouvertes, le formalisme UDFT permet d'appliquer la méthode Kohn-Sham en définissant les densités de spin $\rho^\alpha(\overrightarrow{r})$ et $\rho^\beta(\overrightarrow{r})$.

Il est indispensable de se rappeler que les orbitales monoélectroniques Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires mathématiques décrivant un système fictif. Toutefois, elles possèdent souvent de nombreuses similitudes avec les orbitales obtenues par des méthodes Hartree-Fock ou post-Hartree-Fock et sont à ce titre parfois utilisées pour des interprétations qualitatives.

Différentes fonctionnelles

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$, qui peut être considérée comme la somme d'une énergie d'échange $E_X[\rho]$ et d'une énergie de corrélation $E_C[\rho]$.

Dans le modèle le plus simple, appelé LDA (« Local Density Approximation »), le système est assimilé à un gaz d'électrons homogènes [26]. L'énergie d'échange est donnée par la formule de Dirac : $E_X^{LDA}[\rho] = -C_X \int \rho(\overrightarrow{r})^{4/3}d\overrightarrow{r}$. L'énergie de corrélation est calculée numériquement [27]. Cependant, ce modèle s'est révélé insuffisant pour décrire des systèmes possédant d'importantes inhomogénéités de la densité électronique, comme

les systèmes moléculaires.

L'approximation LDA a donc été perfectionnée en faisant apparaître le gradient de la densité électronique $\bigtriangledown\rho$. L'énergie d'échange est alors exprimée en fonction de ρ et de $\bigtriangledown\rho$: $E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] - \int F^{GGA}[\rho(\overrightarrow{r}), \bigtriangledown\rho(\overrightarrow{r})]d\overrightarrow{r}$. Le terme F^{GGA} contient un ou plusieurs paramètres, qui sont ajustés sur des résultats expérimentaux pour la série des gaz nobles [28]. Certaines fonctionnelles proposent de plus une amélioration dans le calcul de l'énergie de corrélation, en y ajoutant un paramètre ajusté sur l'expérience [29–31]. Les fonctionnelles de deuxième génération ainsi construites, ou fonctionnelles GGA (« Generalized Gradient Approximation »), donnent de meilleurs résultats dans le calcul des énergies totales et des observables RMN.

Afin d'augmenter encore les performances de la DFT, une troisième génération de fonctionnelles, qui incluent une partie de l'échange non local Hartree-Fock, ont été définies. Par exemple, pour les fonctionnelles B3LYP [29, 32] et B3PW91 [31, 32], l'énergie d'échange et de corrélation s'écrit $E_{XC}^{3G} = (1-a)E_X^{LDA} + a.E_X^{HF} + b.E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + c.E_C^{GGA}$, où E_X^{HF} est l'énergie d'échange Hartree-Fock. Les paramètres a, b et c sont ajustés à l'aide de données expérimentales ou *ab initio* sur un groupe de molécules organiques. Ces fonctionnelles, appelées également fonctionnelles hybrides, permettent de calculer l'énergie de systèmes moléculaires avec une grande précision, pour un coût computationnel équivalent à celui d'un calcul Hartree-Fock. Elles donnent en particulier d'excellents résultats dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [33]. Cependant, la DFT ne peut être en principe utilisée que pour les systèmes possédant un état fondamental monoréférentiel, et doit donc être employée avec précaution dans le cas de complexes organométalliques possédant des orbitales d ou f quasiment dégénérées.

B.3 Relativité et pseudopotentiels atomiques

B.3.1 Equation de Dirac

Dans les paragraphes précédents, nous avons considéré qu'un système d'intérêt chimique pouvait être décrit par une fonction d'onde non relativiste, solution de l'équation de Schrödinger non relativiste. Cependant, il a été montré que pour les éléments lourds à partir du potassium, les électrons de coeur, très contraints spatialement, atteignent des vitesses proches de la vitesse de la lumière. Pour ces atomes, les effets de la relativité doivent donc être pris en compte dans le calcul des observables physico-chimiques. Il est alors nécessaire d'appliquer le formalisme de la relativité restreinte. Le système (toujours constitué de N noyaux et de n électrons) peut alors être décrit par l'hamiltonien électronique relativiste :

$$\hat{H}_{rel}^{el} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{B.27}$$

où $\hat{h}_D$ est l'hamitonien monoélectronique de Dirac [34] :

$$\hat{h}_D(i) = -c\hat{\overrightarrow{\alpha}}(\hat{\overrightarrow{p}} - q\overrightarrow{A}) - \beta mc^2 + qV \tag{B.28}$$

Dans le cas de systèmes faiblement relativistes, l'hamiltonien de Dirac peut être développé au second ordre par rapport au terme v/c, où v est la vitesse de l'électron et c la vitesse de la lumière [35]. On parle alors d'hamiltonien de Pauli (B.29)

$$\hat{h}_{Pauli}(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A}{\left\| \overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_A} \right\|} + \hat{w}_{mv}(i) + \hat{w}_D(i) + \hat{w}_{SO}(i) + \hat{w}_S(i) \tag{B.29}$$

A l'hamiltonien monoélectronique non relativiste s'ajoutent donc une série de termes correctifs qui peuvent être classés en deux catégories [36] :

Les termes $\hat{w}_{mv}$ et $\hat{w}_D$, appelées corrections scalaires, conservent les symétries non relativistes. Ils ont pour effet de modifier les énergies et les formes des orbitales électroniques données par le calcul non relativiste. On parle alors d'effets relativistes scalaires. Ces effets sont prépondérants dans le coeur.

Les termes $\hat{w}_{SO}$ et $\hat{w}_S$, dont le second est nul en l'absence de champ magnétique, brisent les symétries relativistes. Ils sont à l'origine de l'éclatement des niveaux électroniques non relativistes par couplage spin-orbite ($\hat{w}_{SO}$) ou par interaction entre le spin électronique et un champ magnétique extérieur ($\hat{w}_S$). Ces termes non-scalaires, qui doivent être pris en compte dans le calcul d'observables spectroscopiques, seront omis dans cette thèse. En effet, toutes les réactions considérées se produisent sans changement de degré d'oxydation du métal. En première approximation, nous considérerons donc que les corrections relativistes non scalaires sont identiques pour tous les points singuliers de la surface de potentiel (réactif, adduits, état de transition, produit), et peuvent donc être négligées par effet différentiel dans le calcul des grandeurs énergétiques de réaction.

B.3.2 Effets relativistes scalaires

Les effets directs de la relativité scalaire s'appliquent principalement sur les électrons de coeur de l'atome, surtout sur les électrons $1s$, et entraînent une stabilisation énergétique et une contraction spatiale importante des orbitales les plus internes, qui peut atteindre les 15% pour les métaux nobles (Cu, Ag, Au) [37, 38]. Cependant, la relativité scalaire se traduit également par des effets indirects sur les électrons de valence, dus à

l'écrantage accru du noyau par les électrons de coeur. On observe en particulier une stabilisation énergétique et une contraction spatiale des orbitales de valence s et p et une dilatation spatiale des orbitales d et f. Cette dilatation peut dépasser les 10%, en particulier pour les orbitales de type f. De plus, la relativité scalaire est à l'origine d'une partie de la contraction des lanthanides (cf. paragraphe B.4). Au niveau moléculaire, la relativité scalaire peut avoir un effet important sur les longueurs de liaison, les énergies de dissociation, et influe donc sur la structure et la réactivité des molécules.

B.3.3 Potentiels effectifs atomiques

Le principe des potentiels effectifs atomiques repose sur l'hypothèse qu'il existe une séparation spatiale et énergétique nette entre les électrons de coeur et les électrons de valence. Les premiers, très internes et stabilisés énergétiquement, ne participent alors que très peu aux liaisons chimiques. Par conséquent, la configuration électronique de coeur peut être considérée comme invariante dans l'environnement moléculaire. De plus, comme nous l'avons mentionné précédemment, les effets directs de la relativité scalaire s'appliquent principalement sur les électrons de coeur. Il est donc pertinent de chercher à séparer les électrons de valence et les électrons de coeur soit en gelant ces derniers, soit en les remplaçant par un potentiel effectif, et de restreindre le calcul moléculaire à la seule optimisation de la configuration électronique de valence. Cette approche, qui permet d'inclure les effets relativistes scalaires à l'intérieur du potentiel effectif, offre en outre l'avantage certain de diminuer le nombre d'électrons explicites et donc d'alléger considérablement les calculs théoriques.

Approximation à coeur gelé

Considérons un atome possédant n électrons, dont n_c électrons de coeur. L'approximation à coeur gelé est fondée sur l'hypothèse que la fonction d'onde du système $\Phi(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_n})$ peut être décomposée en une partie de coeur $\Phi_C(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_{n_c}})$ et une partie de valence $\Phi_V(\overrightarrow{r_{n_c}}, ..., \overrightarrow{r_n})$, ce qui est le cas dans le formalisme Hartree-Fock mais pas dans les méthodes corrélées. L'hamiltonien du système peut alors être divisé en deux termes $\hat{H}_C^{rel}$ et $\hat{H}_V^{rel}$ (équations B.30 et B.31) et l'énergie de l'atome est la somme des deux énergies de coeur et de valence, telles que $\hat{H}_C^{rel}\Phi_C(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_{n_c}}) = E_C\Phi_C(\overrightarrow{r_1}, ..., \overrightarrow{r_{n_c}})$ et $\hat{H}_V^{rel}\Phi_V(\overrightarrow{r_{n_c}}, ..., \overrightarrow{r_n}) = E_V\Phi_V(\overrightarrow{r_{n_c}}, ..., \overrightarrow{r_n})$.

$$\hat{H}_C^{rel} = \sum_{i=1}^{n_c} \hat{h}_D(i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \tag{B.30}$$

$$\hat{H}_V^{rel} = \sum_{i=n_c}^{n} \left[\hat{h}_D(i) + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=n_c+1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{B.31}$$

Un calcul tous électrons relativiste effectué sur l'atome seul permet de déterminer Φ_C et E_C, qui seront ensuite fixés. Pour obtenir les propriétés de l'atome dans un environnement moléculaire, il suffit donc de résoudre l'équation « de valence » $\hat{H}_V^{rel}\Phi_V(\overrightarrow{r_{n_c}}, ..., \overrightarrow{r_n}) = E_V\Phi_V(\overrightarrow{r_{n_c}}, ..., \overrightarrow{r_n})$. Or, l'hamiltonien de valence $\hat{H}_V^{rel}$ contient un terme d'interaction coeur-valence $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$ incluant l'interaction coulombienne entre chaque électron de coeur et chaque électron de valence. La résolution de l'équation « de valence » implique donc le calcul explicite de toutes les interactions biélectroniques coeur-valence. L'approximation à coeur gelé ne permet donc pas de diminuer de manière appréciable le coût des calculs théoriques. Afin de pallier ce problème, des potentiels effectifs simulant l'effet des électrons de coeur sur la valence ont été introduits.

Potentiels modèles

Le formalisme des potentiels modèles ab initio (AIMP) [39, 40] consiste à remplacer l'interaction coeur-valence par un potentiel effectif paramétré monoélectronique $\hat{W}_{eff}$ (B.32)

$$\hat{W}_{eff}(i) = -\frac{Z - n_c}{r_i} - \sum_I A_I \frac{e^{-\alpha_I r_i^2}}{r_i} + \sum_C B_C \left|\varphi_C\right\rangle \left\langle\varphi_C\right| \tag{B.32}$$

Le potentiel statique $\sum_I A_I \frac{e^{-\alpha_I r_i^2}}{r_i}$ permet de simuler la répulsion et l'échange avec les électrons de coeur et le projecteur $\sum_C B_C \left|\varphi_C\right\rangle \left\langle\varphi_C\right|$ permet d'éviter l'effondrement des électrons de coeur sur le noyau en assurant l'orthogonalisation des orbitales de coeur φ_C et des orbitales de valence. Les paramètres A_I, α_I et B_C sont ajustés de sorte à retrouver la structure exacte des orbitales de valence en présence du potentiel effectif. Cette méthode conserve la structure nodale des orbitales, et nécessite donc l'emploi d'une base adaptée au coeur ainsi qu'à la valence, ce qui entraîne des coûts calculatoires importants.

Pseudopotentiels

La méthode des pseudopotentiels consiste à remplacer les orbitales de valence réelles φ_V, obtenues par un calcul relativiste tous électrons, par des pseudo-orbitales χ_V et l'interaction coeur-électron par un potentiel effectif $\hat{W}_{ps}$, appelé dans ce cas pseudopotentiel atomique relativiste de coeur (RECP) [41]. La forme la plus courante de pseudopotentiel est semi-locale (B.33). En effet, comme nous l'avons précédemment indiqué, les électrons dans des orbitales atomiques de symétrie différentes subissent les effets indirects de la

relativité de façon différente. Le projecteur $|\ell\rangle\langle\ell|$ permet donc d'assurer la dépendance en symétrie du pseudopotentiel.

$$\hat{W}_{ps}(i) = -\frac{Z - n_c}{r_i} - \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \hat{W}_{ps}^{\ell}(i) \, |\ell\rangle\langle\ell| \tag{B.33}$$

$$\text{avec } \hat{W}_{ps}^{\ell}(i) = \sum_k C_{k,\ell} e^{-\alpha_{k,\ell} r_i^2} r_i^{n_{k,\ell}} \tag{B.34}$$

Dans l'approche « shape-consistent » [42,43], les pseudo-orbitales reproduisent la structure des orbitales réelles dans la région de valence mais ont une forme polynomiale sans noeud dans la région de coeur (cf. figure B.2) . Le pseudopotentiel est ensuite extrait en minimisant à l'aide des moindres carrés les termes $\langle\chi_V| V_{eff} |\chi_V\rangle - \epsilon_V$, où ϵ_V est l'énergie orbitalaire de l'orbitale φ_V. Dans l'approche « energy-consistent » [44], l'information orbitalaire est totalement ignorée et le pseudopotentiel est extrait en reproduisant des observables telles que l'énergie totale de l'atome, son potentiel d'ionisation, son affinité électronique, les énergies de transition électroniques... En pratique, on remarque que les deux procédures conduisent souvent à des résultats proches, ce qui permet de confirmer leur validité.

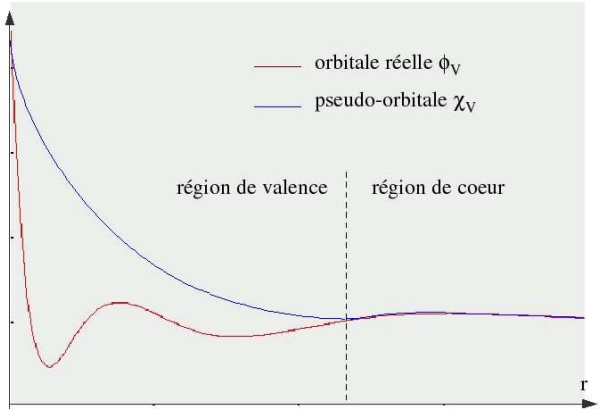


FIG. B.2: Pseudo-orbitale de valence dans la procédure « shape-consistent »

B.4 Choix d'une méthode de calcul adaptée aux éléments lourds

Parmi les méthodes de calcul présentées dans les paragraphes précédents, il nous faut à présent définir la mieux adaptée à l'étude de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides. Les composés étudiés dans le cadre de nos travaux comportant au minimum

une vingtaine d'atomes, la méthode choisie doit être capable de traiter des systèmes de taille importante avec précision. De plus, il sera nécessaire non seulement d'accéder à l'énergie d'un complexe, mais également de pouvoir optimiser sa géométrie sans contrainte de symétrie et calculer son spectre vibrationnel. Le calcul du gradient et du hessien de l'énergie par rapport aux coordonnées atomiques doit donc être accessible. C'est pourquoi nous avons opté pour la DFT, dont l'utilisation pour l'étude de complexes de métaux de transition a été largement validée [33]. Les calculs seront effectués avec le logiciel Gaussian (version 98 [45] ou 03 [46]), qui utilise des bases gaussiennes. Afin de décrire les interactions atomiques de façon pertinente, les atomes légers seront traités avec une base de type 6-31G(d,p) [15], qui contient des fonctions de polarisation. Pour les éléments de la troisième période (Si, Cl), des pseudopotentiels relativistes seront utilisés [47], en association avec leur base de pseudo-orbitales augmentée d'une fonction de polarisation de type d [48, 49]. Il nous reste donc à choisir la méthode la plus adaptée au traitement des atomes lourds : lanthanides et actinides.

B.4.1 Traitement des lanthanides

Les lanthanides, ou terres rares, sont les éléments de la classification possédant une couche $4f$ incomplète. Parmi ceux-ci, nous nous intéresserons en particulier au lanthane, au samarium, à l'europium et au lutécium, dont les configurations électroniques sont rassemblées en table B.1 [50]. En chimie organométallique, le lanthane et le lutécium, comme la plupart des lanthanides, n'existent qu'au degré d'oxydation III. Dans le cas du samarium et de l'europium, les potentiels d'oxydoréduction des couples Ln^{3+}/Ln^{2+} (Ln=lanthanide) sont très négatifs [51], de telle sorte que les complexes comportant ces éléments au degré d'oxydation II sont instables. Dans cette thèse, nous ne considérerons donc que des complexes de lanthanides au degré d'oxydation III. Ainsi qu'il peut être observé dans la table B.1, une des propriétés spécifiques des lanthanides est la diminution du rayon ionique le long de la série, appelée « contraction des lanthanides ». L'explication « classique » de ce phénomène est la suivante : lorsque l'on passe d'un lanthanide donné à son successeur dans la série, la charge nucléaire augmente et les électrons de valence sont plus attirés vers le noyau. Contrairement aux séries des métaux de transition d, cet effet n'est pas compensé par l'écrantage de l'électron $4f$ supplémentaire [50]. Cependant, il est prouvé que 10 à 15% de la contraction sont dus à des effets de relativité scalaire [52, 53].

Les lanthanides au degré d'oxydation III, à l'exception du lanthane, présentent des électrons $4f$ non appariés et devraient donc en toute rigueur être traités avec des méthodes multiréférentielles. Cependant, étant donné la taille des systèmes étudiés, il est impossible d'employer des méthodes post-Hartree-Fock multiréférentielles comme le DDCI ou le CASPT2, qui prennent en compte la corrélation dynamique et non dynamique. Pour

Elément	Configuration électronique	Degré(s) d'oxydation	Rayon ionique [54]
La	[Xe]$6s^2 5d^1 4f^0$	III	1.160
Sm	[Xe]$6s^2 5d^0 4f^6$	II, III	1.079
Eu	[Xe]$6s^2 5d^0 4f^7$	II, III	1.066
Lu	[Xe]$6s^2 5d^1 4f^{14}$	III	0.977

TAB. B.1: Configuration électronique des lanthanides. Les degrés d'oxydation indiqués sont les seuls accessibles en chimie organométallique. Les rayons ioniques sont donnés pour le degré d'oxydation III, pour une coordination de 8.

l'étude de ces systèmes, l'utilisation de la DFT a donc été proposée. De plus, afin que la méthode de calcul employée reproduise correctement la contraction des lanthanides, elle doit donc prendre en compte les effets relativistes. Ainsi qu'il a été montré dans la littérature, la fonctionnelle hybride B3PW91 [31, 32], couplée à l'utilisation de pseudopotentiels relativistes « petit coeur » [55] (n'incluant pas les électrons $4f$ dans le coeur), donne d'excellents résultats [56].

Selon de nombreuses études expérimentales et théoriques [50, 57], les électrons $4f$ sont très internes et semblent ne participer que très peu aux liaisons chimiques. De plus, des analyses de liaison par la méthode NBO (cf. paragraphe C.2.2) de complexes organolanthanides montrent que la donation des ligands vers les orbitales $4f$ des lanthanides est très faible et la rétrodonation des électrons $4f$ est négligeable. Afin de vérifier la non participation des électrons $4f$ aux liaisons chimiques, des calculs avec un pseudopotentiel « grand coeur » [58, 59], incluant ces derniers dans le coeur, ont été effectués pour la série des complexes $Ln(NH_2)_3$ (Ln=La à Lu) [56]. Les résultats montrent que les géométries optimisées avec le pseudopotentiel « grand coeur » sont très proches de celle obtenues avec le pseudopotentiel « petit coeur ». La participation des électrons $4f$ aux liaisons chimiques est bien donc négligeable. L'utilisation des pseudopotentiels « grand coeur » a été validée ultérieurement pour un grand nombre de complexes de lanthanides, en comparant avec l'expérience non seulement des données structurales [60, 61], mais aussi des grandeurs spectroscopiques [62] et énergétiques [63, 64]. Ce type de pseudopotentiel offre un double avantage : d'une part, il permet d'alléger considérablement les calculs ; d'autre part, les complexes organométalliques peuvent alors être considérés comme des pseudo-couches fermées, si bien que l'utilisation d'une méthode monoréférentielle comme la DFT est pleinement justifiée.

Dans cette thèse, nous utiliserons donc pour décrire les lanthanides des pseudopotentiels relativistes « grand coeur » à 11 électrons explicites (correspondant aux niveaux électroniques $5s$, $5p$ et $5d$). Les bases d'orbitales associées seront augmentées par une fonction de polarisation de type f. La version 03 de Gaussian ne permettant pas l'emploi de pseudopotentiels contenant un nombre impair d'électrons, pour les complexes de sama-

rium (chapitre C) nous avons utilisé la version 98 [1]. Dans le cas des complexes d'europium et de lutécium (chapitres B et D), la version 03 de Gaussian a pu être employée.

B.4.2 Traitement des actinides

Les actinides sont les éléments de la classification comportant une couche $5f$ incomplète. Contrairement aux lanthanides, ils peuvent exister en chimie organométallique à différents degrés d'oxydation [65]. Dans cette thèse, nous nous intéresserons principalement à des complexes d'uranium aux degrés d'oxydation III à VI. La configuration électronique de l'uranium à l'état fondamental est [Rn]$7s^2 6d^1 5f^3$ [51]. Aux degrés d'oxydation III à V, il possède donc des électrons $5f$ non appariés et peut donc présenter un caractère multiréférentiel. Toutefois, la taille des systèmes considérés nous interdisant l'utilisation des méthodes post-Hartree-Fock multiréférentielles, nous avons opté pour l'emploi de la DFT, qui permet d'obtenir des géométries en bon accord avec l'expérience [66–69]. De plus, l'utilisation de la fonctionnelle B3PW91 permet d'obtenir des précisions sur les géométries et sur les spectres électroniques comparables à des méthodes post-Hartree-Fock multiréférentielles [70, 71]. La validité de l'approche DFT sera discutée dans le chapitre C.

En ce qui concerne le choix du pseudopotentiel, il est observé expérimentalement que, contrairement aux électrons $4f$ des lanthanides, les électrons $5f$ de l'uranium participent aux liaisons chimiques [72, 73], ce qui a été confirmé par de nombreuses études théoriques [74–78]. Par conséquent, ces électrons doivent être traités explicitement. Nous utiliserons donc un pseudopotentiel relativiste « petit coeur » à 14 électrons explicites [79] (correspondant aux niveaux d'énergie $5f$, $6s$, $6p$, $6d$ et $7s$). La base d'orbitales associée sera augmentée par une fonction de polarisation de type g.

[1] Note technique : L'emploi de pseudopotentiels de type « grand coeur » comportant un nombre impair d'électrons 4f est incompatible avec la fonction d'essai de Harris, proposé par défaut par la version 03 de Gaussian. Par conséquent, pour effectuer une optimisation de géométrie avec un pseudopotentiel « grand coeur », il est nécessaire d'effectuer un premier calcul « simple point » avec le mot clé « guess=core », suivi d'une optimisation de géométrie avec les mots clés « guess=read » et « iop(4/5=1, 4/16=1) ». Cependant, nous n'avons réussi à résoudre ce problème qu'à la fin de la thèse...

Chapitre C

Outils théoriques d'analyse de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques

C.1 Choix d'un modèle chimique

Les composés organométalliques de lanthanides et d'actinides sont des systèmes complexes, comportant le plus souvent des ligands très volumineux et ayant tendance à s'agréger. De plus, hormis certains cas particuliers, les réactions chimiques ont lieu en solution. Une traitement rigoureux du système expérimental exigerait donc une prise en compte explicite du complexe dans son intégralité ainsi qu'une évaluation de ses interactions avec les molécules de solvant. Cependant, les limitations des méthodes théoriques et des ressources informatiques ne permettent pas de tels calculs. Par conséquent, l'étape préliminaire à toute étude théorique consiste à réduire la taille du système à traiter explicitement en introduisant différentes approximations. Cette modélisation doit être effectuée de manière judicieuse en fonction de la nature du système étudié, des propriétés physico-chimiques calculées, de la précision désirée et de la puissance de calcul disponible.

C.1.1 Prise en compte du solvant

La modélisation d'un solvant peut s'effectuer de plusieurs manières, en fonction de son interaction avec le complexe organométallique étudié. Lorsque des molécules de solvant sont directement liées au centre métallique, il est nécessaire de les traiter de manière explicite (cf. par exemple [78]). En effet, la coordination du solvant entraîne alors des modifications des propriétés électroniques du métal ainsi que de son environnement stérique.

Si le solvant est non coordinant, ou facilement déplacé par la coordination d'un sub-

strat, il est possible de ne considérer que son effet électrostatique sur le complexe organométallique. Il peut alors être modélisé comme un milieu diélectrique homogène et isotrope. Dans le modèle de continuum polarisable (PCM) [80] le solvant est représenté par un continuum de constante diélectrique ε, et le complexe inclus dans une cavité créée à l'intérieur du solvant. L'enthalpie libre de solvatation du complexe est alors calculée de la façon suivante : $\Delta G_{solv} = \Delta G_{cav} + \Delta G_{disp} + \Delta G_{elec}$. Le premier terme correspond au travail nécessaire à la formation de la cavité à l'intérieur du solvant ; le second résulte des interactions instantanées entre le moment dipolaire du solvant et du complexe ; le troisième provient de l'interaction électrostatique entre le complexe et le solvant. La difficulté de ce type de modèle réside principalement dans la définition correcte de la cavité.

Enfin, dans le cas de solvants apolaires et faiblement coordinants, l'interaction entre le solvant et le complexe peut donc en première approximation être négligée dans la modélisation théorique. Les calculs seront alors effectués pour des molécules isolées en phase gazeuse. C'est le cas le plus fréquent en chimie organométallique des éléments f. En effet, les complexes de lanthanides et d'actinides sont solubles et stables dans des solvants apolaires ou faiblement polaires. De plus, dans le cadre d'études expérimentales de réactivité, le choix du solvant doit obéir aux conditions suivantes : d'une part, le solvant doit pouvoir être déplacé facilement par la coordination de substrats et ne doit pas donc pas être trop coordinant ; d'autre part, afin de minimiser les réactions d'activation du solvant par le complexe métallique, les solvants protiques doivent être évités ; enfin, il ne doit pas se développer d'interactions solvant-substrat. Les expérimentateurs se tournent donc la plupart du temps vers des solvants aprotiques et faiblement coordinants, comme le cyclohexane ou le toluène.

C.1.2 Agrégation des complexes organométalliques

La plupart des complexes de lanthanides et d'actinides comportent moins de 18 électrons de valence et ont tendance à s'agréger. C'est le cas en particulier pour les hydrures de lanthanides ou d'actinides Cp'_2MH ($Cp' = \eta^5 - C_5H_5$ ou $\eta^5 - C_5(CH_3)_5$, M =lanthanide ou actinide), qui sont observés à l'état solide uniquement sous la forme dimérique $[Cp'_2MH]_2$, où les deux centres métalliques sont liés par deux hydrogènes pontants [81]. Un traitement rigoureux de la réactivité de ces complexes exigerait donc la prise en compte explicite du dimère, ce qui conduirait à des temps de calcul prohibitifs.

Cependant, plusieurs études cinétiques expérimentales [81, 82] ont prouvé qu'en solution, les deux formes monomérique et dimérique sont en équilibre, et que l'espèce active est monomérique. Dans le cas par exemple de la réaction d'hydrogénation catalytique des alcènes par les hydrures de lanthanides, la loi de vitesse expérimentale est : $v = k[cat]^{1/2}[alcene]$,où $[cat]$ est la concentration initiale en dimère $[Cp'_2MH]_2$. Ce résul-

tat est compatible avec une dissociation rapide du dimère, suivie d'un mécanisme en deux étapes catalysé par la forme monomérique. Cette hypothèse a été étayée par la suite grâce à la synthèse de complexes biscyclopentadiényle substitués très encombrés, stables sous forme monomérique, et dont la réactivité est similaire à celle des composés $[Cp'_2MH]_2$ [64].

Dans cette thèse, seule la forme monomérique des complexes organolanthanides et organoactinides sera donc considérée.

C.1.3 Modélisation des ligands expérimentaux

Les complexes expérimentaux de lanthanides et d'actinides comportent souvent des ligands volumineux, qui évitent leur agrégation ou la coordination de molécules de solvant. Il est donc nécessaire de réduire la taille explicite du système en choisissant un modèle adapté pour la description du ligand. Afin de diminuer le coût calculatoire, le ligand expérimental peut être modélisé par un ligand simplifié reproduisant ses propriétés électroniques, ou remplacé partiellement par un potentiel effectif ; une autre approche consiste à traiter une partie du ligand à un niveau de calcul inférieur (par un champ de force ou une méthode semi-empirique).

Simplification du ligand réel

Une première approximation consiste à remplacer le ligand expérimental par un ligand modèle de taille réduite, supposé reproduire au mieux les propriétés électroniques du ligand réel. L'analogie isolobale [83], basée sur la théorie des orbitales frontières, permet de modéliser un ligand par un fragment de taille réduite possédant des propriétés électroniques similaires. Deux fragments sont dits isolobaux si le nombre, les propriétés de symétrie, les énergies et les formes approximatives de leurs orbitales frontières ainsi que le nombre d'électrons les peuplant sont similaires. Cette approche permet d'accéder à une description qualitative de la structure et de la réactivité des complexes. Toutefois, pour traiter des problèmes de sélectivité, une détermination quantitative de grandeurs de réaction est nécessaire et l'analogie isolobale se révèle alors souvent insuffisante. Il est alors nécessaire d'augmenter la taille du ligand modèle, en introduisant progressivement des groupes fonctionnels supplémentaires, jusqu'à obtenir la précision désirée.

Pseudopotentiels de groupe

La méthode des pseudopotentiels de groupe (EGP) [84] repose sur l'observation que les propriétés chimiques d'un groupe fonctionnel sont principalement gouvernées par un petit nombre d'électrons. Elle propose donc de substituer un ligand complexe par un pseudo-système, comportant un nombre d'électrons réduit, qui simule les propriétés électroniques

du ligand réel. La première étape est la détermination des orbitales moléculaires de liaison métal-ligand et des électrons du ligand impliqués dans ces liaisons. Les pseudos-ligands sont ensuite construits comme la somme de pseudos-atomes et d'un potentiel effectif. Le potentiel effectif est ensuite optimisé de manière à reproduire au mieux les orbitales moléculaires réelles, en se basant sur des critères de forme, d'énergie, de symétrie et d'occupation. On peut remarquer que ces critères sont similaires à ceux de l'analogie isolobale.

La méthode des EGP a permis de mettre au point un certain nombre de pseudo-ligands dont le comportement a été testé dans le cas de molécules organiques et inorganiques [85]. Cependant, elle présente plusieurs difficultés : d'une part, l'extraction des EGP se révèle souvent fastidieuse et les pseudo-systèmes extraits ne sont pas toujours transférables. D'autre part, les EGP ne comportent pas de terme répulsif, et ne permettent donc pas une optimisation de la distance pseudo-ligand - métal. Cette approche ne sera donc pas employée dans cette thèse.

Méthodes hybrides QM/MM

Dans les approches précédemment citées, les ligands expérimentaux sont remplacés par des groupements permettant de reproduire leurs propriétés électroniques. Cependant, dans les études de sélectivité, la prise en compte des effets stériques se révèle souvent indispensable. Les méthodes hybrides QM/MM [86, 87] consistent à diviser un ligand en une partie dite « actrice », qui sera traitée en mécanique quantique, et une partie dite « spectatrice », ne participant pas à la liaison chimique avec le métal, et qui sera traitée en mécanique classique par des méthodes de champs de force. L'hamiltonien du système est alors la somme de trois termes (C.1), qui décrivent respectivement la partie quantique, la partie classique et l'interaction entre ces deux parties.

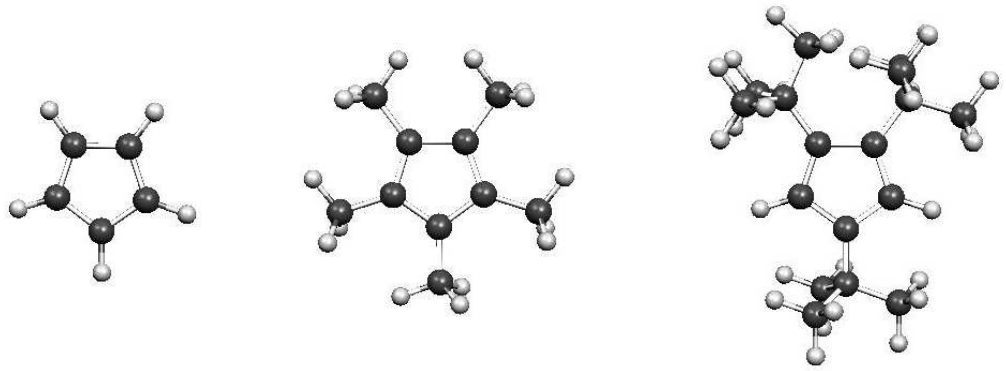
$$\hat{H} = \hat{H}_{QM/QM} + \hat{H}_{MM/MM} + \hat{H}_{QM/MM} \tag{C.1}$$

Les approches de type QM/MM permettent donc de traiter de façon plus précise les complexes organométalliques, en incluant les effets stériques des ligands (voir par exemple [88]). Cependant, ces méthodes sont à manier avec précaution, car les résultats peuvent varier de façon non négligeable en changeant la nature du champ de force utilisé ou l'hamiltonien d'interaction entre la partie quantique et la partie classique [89]. De plus, certains champs de force n'incluent pas de terme de polarisation, ce qui entraîne des erreurs importantes dans la description des interactions entre molécules polaires.

Cas des ligands cyclopentadiényles substitués

Les ligands cyclopentadiényles substitués $\eta^5 - C_5R_5$ ($R = H$, CH_3, $C(CH_3)_3$, ...) sont omniprésents en chimie organométallique des lanthanides et des actinides (cf. figure C.1). Historiquement, ces ligands, de type L_2X, ont été modélisés par H ou leur analogue isolobal Cl. Ces approches, qui permettent de reproduire certaines tendances expérimentales dans le cas des métaux d^0 et d^0f^n [63,90–92], se sont toutefois révélés insuffisants pour traiter des problèmes de sélectivité de façon quantitative [93–95]. Ceci est dû principalement au fait que les ligands de type cyclopentadiényle sont plus donneurs que Cl.

Une modélisation plus acceptable des ligands cyclopentadiényles substitués consiste à les remplacer par leur analogue perhydrogéné $\eta^5 - C_5H_5$, noté Cp. Cette approche, fréquemment utilisée avec succès en chimie théorique organométallique des métaux d^0 et d^0f^n [64,68,76,91,96,97], a été validée dans le cas des complexes $Cp^\star_2Ln{-}R$ ($Cp^\star = \eta^5{-}C_5Me_5$, Ln=lanthanide, R=groupe alkyle) [95]. En effet, la comparaison des structures, charges et grandeurs réactionnelles obtenues avec les ligands $Cp^\star$ explicites, $Cp^\star$ traités en QM/MM et Cp a permis de montrer que Cp reproduit de manière acceptable les caractéristiques électroniques de $Cp^\star$, l'effet de la substitution étant principalement stérique. Dans la suite de cette thèse, les ligands cyclopentadiényles substitués seront donc modélisés par Cp. Toutefois, nous garderons à l'esprit que ce modèle peut être insuffisant dans le cas de systèmes présentant un encombrement stérique important [94, 98].



Cp ($\eta^5 - C_5H_5$) $Cp^\star$ ($\eta^5 - C_5Me_5$) Cp'($\eta^5 - 1,2,4 - (Me_3C)_3C_5H_2$)

FIG. C.1: Ligands de type cyclopentadiényle employés expérimentalement et modélisés par Cp dans cette thèse.

C.2 Analyse de la liaison chimique

Afin de comprendre les propriétés physico-chimiques d'un système, il est indispensable d'appréhender les interactions qui le régissent. C'est pourquoi la chimie théorique propose un grand nombre d'outils permettant, à partir de la structure géométrique et électronique d'un système, d'analyser les différentes interactions qui peuvent apparaître entre les atomes ou les molécules, au moyen de grandeurs telles que les charges électroniques, les indices de liaison, les énergies d'interaction... Dans un premier temps, nous récapitulerons brièvement les différentes interactions rencontrées dans le domaine de la chimie organométallique, puis nous décrirons quelques-uns des outils théoriques permettant d'accéder à une description de la liaison chimique.

C.2.1 Les différentes interactions en chimie organométallique

Modèle de Lewis

Dans le modèle proposé par Lewis [99], une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule.

Modèle orbitalaire

Dans le modèle orbitalaire [100–102], la liaison résulte d'une interaction à deux électrons entre deux orbitales atomiques de deux atomes différents, qui conduit à la formation d'une orbitale liante occupée et d'une orbitale antiliante vacante (cf. C.2). Contrairement au modèle de Lewis, les électrons peuvent provenir des deux atomes ou d'un seul atome. Certaines liaisons, provenant d'une interaction orbitalaire entre plus de deux atomes, sont dites « délocalisées ». La délocalisation électronique conduit alors à une stabilisation énergétique, comme dans les composés aromatiques [103, 104].

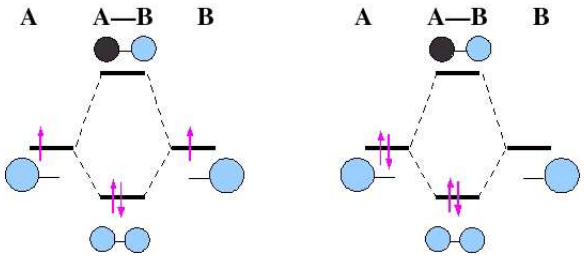


Fig. C.2: Formation d'une liaison covalente dans le modèle orbitalaire

L'interaction, et donc la stabilisation énergétique de l'orbitale liante, est proportionnelle à $S^2/\Delta E$, où S est le recouvrement spatial des orbitales atomiques et ΔE leur écart énergétique. Dans le cas d'un recouvrement optimal ($S = 1$), l'intensité de l'interaction sera donc directement liée à l'écart énergétique entre les deux orbitales atomiques (cf. figure C.3). Si celles-ci sont dégénérées, la liaison est symétrique. La densité électronique présente alors un maximum de probabilité à mi-distance des deux atomes. Lorsque l'orbitale atomique de A est plus stable que celle de B, l'orbitale liante résultante est principalement développée sur l'atome A. Le maximum de la densité électronique se rapproche alors de l'atome A : la liaison est dite polarisée vers A. Si ΔE devient trop important, l'interaction est trop faible pour donner naissance à une liaison covalente.

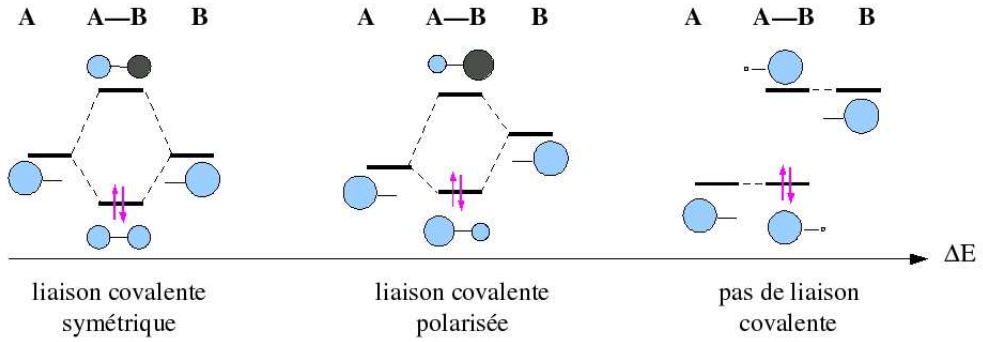


FIG. C.3: Interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

Autres interactions

L'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en terme de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle prédominant en chimie organométallique [105–107] :

- L'interaction électrostatique (attraction ou répulsion coulombienne) entre deux atomes chargés.

- L'interaction donneur-accepteur, qui apparaît lorsqu'une orbitale doublement occupée de A et une orbitale vacante de B sont éloignées énergétiquement mais présentent un bon recouvrement spatial (cf. C.3). Dans ce cas, le doublet électronique reste localisé sur l'atome A, mais l'interaction engendre une perturbation stabilisante au second ordre.

- L' interaction agostique à trois centres [108], qui peut se créer entre une liaison covalente A-B et une orbitale vacante d'un métal, et résulte comme la précédente d'une perturbation au second ordre.

- Les interactions de Van der Waals, parmi lesquelles on retrouve les interactions

entre deux molécules polaires, les interactions dipole-dipole induit et les interactions de dispersion.

C.2.2 Quelques outils d'analyse de liaison

Analyse de population de Mulliken

A partir de la fonction d'onde $\Phi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}..., \overrightarrow{r_n})$ décrivant le système, l'opérateur densité à une particule s'écrit (C.2) :

$$\rho_1(1,1') = n \int_{esp} \Phi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}..., \overrightarrow{r_n})\Phi^\star(\overrightarrow{r_1'}, \overrightarrow{r_2}..., \overrightarrow{r_n})d\overrightarrow{r_2}...d\overrightarrow{r_n} \tag{C.2}$$

La matrice densité est alors définie de la manière suivante (C.3), où les ϕ_μ sont les orbitales atomiques :

$$\mathbf{P} = \{P_{\mu\nu}\} \text{ avec } P_{\mu\nu} = \int_{esp} \phi_\mu^\star(\overrightarrow{r_1})\rho_1(1,1')\phi_\nu(\overrightarrow{r_1'})d\overrightarrow{r_1}d\overrightarrow{r_1'} \tag{C.3}$$

Mulliken [109] propose alors de calculer la population d'un atome donné A, c'est à dire le nombre d'électrons appartenant en propre à A, par la formule : $n_A^{(Mull)} = \sum_{\mu\in A} P_{\mu\mu}$. La charge de cet atome est alors : $q_A^{(Mull)} = Z_A - n_A^{(Mull)}$. Cette analyse permet d'accéder à une description qualitative de la répartition électronique, mais donne parfois des résultats aberrants : populations négatives sur un atome, ou charge négative sur un métal... De plus, cette méthode est très sensible à la base atomique utilisée [110]. Une manière d'améliorer la description est de partir d'une base d'orbitales atomiques orthonormées [111].

Orbitales naturelles atomiques (NAO)

La matrice densité $\mathbf{P}$ peut être scindée en plusieurs blocs, comme le schématise l'équation C.4. Les blocs « diagonaux » de type $\mathbf{P}_I$ contiennent exclusivement des éléments $P_{\mu\nu}$ construits à partir d'orbitales ϕ_μ et ϕ_ν du même atome I. Les blocs « extra-diagonaux » de type $\mathbf{P}_{IJ}$ contiennent des termes croisés $P_{\mu\nu}$ où les orbitales ϕ_μ appartiennent à l'atome I et les ϕ_ν à l'atome J.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} & \cdots & \mathbf{P}_{AL} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B & \cdots & \mathbf{P}_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{P}_{LA} & \mathbf{P}_{LB} & \cdots & \mathbf{P}_L \end{bmatrix} \tag{C.4}$$

Considérons le bloc $\mathbf{P}_A$ séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres $\gamma_\mu^A(\overrightarrow{r})$, associés aux valeurs propres n_μ^A. Les vecteurs propres sont appelés « orbitales naturelles atomiques » (NAO), et les valeurs propres associées « occu-

pations » [112]. Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premières, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales « minimales » ; les orbitales restantes sont dites orbitales « de Rydberg ». La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales : $n_A^{(NPA)} = \sum_{\mu \in min} n_\mu^A$. Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural Population Analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques [110].

Orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. A partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposé [113] :

- Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A
- Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes
- Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes

Considérons maintenant un bloc « quadruple » formé des quatre blocs $\mathbf{P}_A$, $\mathbf{P}_{AB}$, $\mathbf{P}_{BA}$ et $\mathbf{P}_B$, noté $\mathbf{P}^{(AB)}$(cf. équation C.5), associé aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres $\gamma_\mu^{(AB)}(\overrightarrow{r})$ construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres n_μ^A. Les orbitales doublement occupées peuvent alors être soit des paires libres de A ou de B, soit des liaisons A-B, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice densité $\tilde{\mathbf{P}}^{(AB)}$ (cf. équation C.6). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de $\tilde{\mathbf{P}}^{(AB)}$ suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublement occupées sont associées aux liaisons covalentes A-B. Dans le cas de liaisons de type σ, on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe A-B, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$\mathbf{P}^{(AB)} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B \end{bmatrix} \tag{C.5}$$

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(AB)} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A - \sum n_\mu^A \left|\gamma_\mu^A(\overrightarrow{r})\right\rangle \left\langle\gamma_\mu^A(\overrightarrow{r})\right| & \mathbf{P}_{AB} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B - \sum n_\mu^B \left|\gamma_\mu^B(\overrightarrow{r})\right\rangle \left\langle\gamma_\mu^B(\overrightarrow{r})\right| \end{bmatrix} \tag{C.6}$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis. A partir de la fonction d'onde du système, on peut donc

construire des « orbitales naturelles de liaison » (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie « de Lewis » E_{Lewis}, correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{Lewis}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur et agostiques participant à la stabilisation énergétique du système [107].

Il est à noter que la méthode NBO n'étant pas adaptée au traitement des lanthanides par un pseudopotentiel « grand coeur », dans cette thèse les analyses de liaison ont été effectuées selon la technique proposée par Brady et al. [114], qui consiste à remplacer formellement le lanthanide considéré par un atome de lanthane.

Méthode NOSCF

La méthode NOSCF [115] permet d'obtenir des orbitales naturelles locales à un niveau de calcul corrélé (CAS+S). Ces orbitales peuvent être employées pour décrire la structure moléculaire, ou comme orbitales d'essai pour un calcul multiréférentiel.

C.3 Etude théorique de la réactivité chimique

C.3.1 Approche statique de la réactivité

L'approche statique de la réactivité chimique consiste à déterminer, sur la surface d'énergie potentielle, le chemin d'énergie minimale conduisant des réactifs aux produits, appelé coordonnée réactionnelle. Les points d'énergie minimale le long de la coordonnée correspondent aux réactifs, intermédiaires réactionnels et produits, et les points d'énergie maximale aux états de transition. La nature des *extrema* est vérifiée par un calcul des fréquences de vibration. Dans le cas d'un état de transition, correspondant à un point selle d'ordre 1 sur la surface de potentiel, le spectre vibrationnel présente une fréquence imaginaire. En suivant le vecteur propre associé à cette fréquence imaginaire (méthode de la coordonnée intrinsèque de réaction), on peut alors confirmer la connectivité de l'état de transition.

Les grandeurs thermodynamiques sont calculées grâce au formalisme de la thermodynamique statistique [116, 117] :

1. Pour chaque point stationnaire de la surface d'énergie potentielle, la fonction de partition moléculaire $q(V, T)$ est calculée comme le produit des contributions translationnelle, rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Notons que la fonction de

partition vibrationnelle s'écrit de la façon suivante (équation C.7) où ν_K est la fréquence du mode de vibration K, k_B la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin. Pour les états de transition, seules les fréquences réelles sont considérées.

$$q_{vib}(V,T) = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-h\nu_K/k_B T}} \tag{C.7}$$

2. L'enthalpie et l'entropie du système dans les conditions standard sont alors évaluées (équations C.8 et C.9)

$$H^0(T) = E(0K) + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln(q(V,T))}{\partial T} \right)_V + k_B T \tag{C.8}$$

$$S^0(T) = R(1 + \ln(q(V,T)) + T \left(\frac{\partial \ln(q(V,T))}{\partial T} \right)_V \tag{C.9}$$

3. L'enthalpie libre standard est ensuite être déduite : $G^0(T) = H^0(T) - TS^0(T)$

Une réaction chimique élémentaire ne faisant pas intervenir d'intermédiaire réactionnel peut être caractérisée par deux grandeurs thermodynamiques : l'enthalpie libre de réaction ΔG^0, calculée comme la différence d'enthalpie libre standard entre les produits et les réactifs, et l'énergie d'activation $\Delta G^\ddagger$, définie comme la différence entre l'enthalpie libre standard de l'état de transition et des réactifs. Pour qu'une réaction chimique soit possible, il faut qu'elle soit thermodynamiquement favorable (ou exergonique), ce qui correspond à $\Delta G^0 < 0$, et cinétiquement accessible, ce qui correspond pour une température de 298 K à une barrière d'environ 30 kcal.mol^{-1}.

Dans le cas d'une réaction bimoléculaire débutant par la coordination des deux espèces, on peut également définir l'enthalpie libre de coordination ΔG_c^0, calculée comme la différence d'enthalpie libre standard entre l'adduit résultant et les réactifs libres. Or, l'étape de coordination des deux molécules s'accompagne d'une perte d'entropie translationnelle. Pour des calculs en phase gazeuse, il a été montré que la contribution correspondante à l'enthalpie libre de coordination est d'environ 8-10 kcal.mol^{-1} [118]. Les enthalpies libres standard de coordination calculées sont donc généralement supérieures de 8-10 kcal.mol^{-1} aux énergies de coordination, et peuvent être positives. L'adduit obtenu théoriquement correspond alors à un minimum sur la surface d'énergie potentielle, mais ne sera pas observé expérimentalement. Notons qu'en raison de la non prise en compte explicite des effets de solvant, cette valeur est légèrement surestimée par rapport à l'expérience.

En pratique, les fréquences de vibration sont calculées dans l'approximation harmonique, en assimilant les surfaces d'énergie potentielles à des paraboles. Cette approximation, valide pour la plupart des surfaces, est insuffisante dans le cas de potentiels fortement anharmoniques ou de surfaces très plates, et conduit alors à une mauvaise estimation des

grandeurs réactionnelles [119]. Il est possible de calculer explicitement les corrections anharmoniques aux troisième et quatrième ordre, mais le coût calculatoire devient alors très élevé. Une alternative consiste alors à effectuer une étude dynamique de la réaction chimique.

C.3.2 Approche dynamique de la réactivité

La dynamique moléculaire *ab initio* est basée sur la réintroduction de la dimension temporelle, éludée dans l'équation de Schrödinger. Elle consiste à calculer explicitement la trajectoire des noyaux et l'évolution de la fonction d'onde au cours du temps, en résolvant le système d'équations couplées :

$$M_A \ddot{\overrightarrow{R}}_A = \bigtriangledown_A \int \Psi^\star \hat{H}_{el} \Psi d\overrightarrow{r} \text{ pour les noyaux} \tag{C.10}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_{el}(\{\overrightarrow{r}_i\}, \{\overrightarrow{R}_A(t)\})\Psi(\{\overrightarrow{r}_i\}, \{\overrightarrow{R}_A(t)\}) \text{ pour les électrons} \tag{C.11}$$

L'une des approches les plus employées en chimie moléculaire est la dynamique moléculaire « Car-Parrinello » , qui permet la propagation classique simultanée des noyaux et des orbitales utilisées pour décrire la fonction d'onde électronique [120]. Cette méthode, initialement conçue pour la description en dynamique *ab initio* des solides, utilise des fonctions de base de type ondes planes pour décrire la structure électronique.

Afin d'étudier la réactivité chimique pour des systèmes moléculaires, des méthodes similaires incluant des fonctions de base gaussiennes sont apparues au cours de la dernière décennie [121, 122]. L'effet de la température peut être simulé par l'ajout de thermostats. Enfin, grâce à l'introduction de contraintes géométriques, la différence d'énergie libre le long d'une coordonnée réactionnelle peut être calculée.

Cette méthode a été testée pour la réaction d'activation du dihydrogène par les complexes modèles Cl_2LaH et Cl_2LaCH_3 [119]. Selon cette étude, l'approche statique peut dans ce cas conduire à des erreurs dans l'évaluation de l'énergie libre de transition $\Delta_r F^\ddagger$ d'environ 3 kcal.mol^{-1}, probablement liées à la faible courbure de la surface de potentiel aux environs de l'état de transition.

L'approche dynamique en base locale permet donc de calculer des grandeurs thermodynamiques au-delà de l'approximation harmonique. Cependant, elle reste globalement coûteuse car il est nécessaire de recalculer les gradients en chaque point de la trajectoire. Par conséquent, cette approche est restreinte à des composés simples, comportant un nombre limité d'atomes. Elle n'est donc pas applicable actuellement à des complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides réalistes. Elle a toutefois permis de démontrer les limites de l'approche statique dans l'étude théorique de la réactivité chimique.

Deuxième partie

Réactivité catalytique des complexes organométalliques de lanthanides

Chapitre A

Introduction

A.1 Contexte expérimental et théorique

Les complexes organométalliques de lanthanides ont une réactivité proche de celle des complexes de métaux du groupe III (Sc,Y). Cependant les lanthanides et les métaux du groupe III diffèrent par leur rayon ionique et par leur électronégativité. Les études expérimentales montrent que les complexes possédant la fonction $Ln(III)-R$ (Ln =lanthanide, R= hydrocarbyl) réagissent avec les liaisons $C-H$, $Si-H$ ou $C-F$. Ils peuvent également insérer des alcènes par la rupture de la liaison $\pi(C = C)$. Par conséquent, ces composés sont des catalyseurs de choix et sont employés industriellement pour les réactions de polymérisation et de fonctionnalisation des alcènes [50]. Notons que dans la suite de ce travail, nous désignerons par « activation » d'une liaison chimique la rupture de celle-ci.

En chimie organométallique, la plupart des lanthanides ne sont stables qu'au degré d'oxydation +III. Par conséquent, l'activation de liaisons chimiques par un mécanisme classique d'addition oxydante/élimination réductrice (qui nécessiterait l'existence du degré d'oxydation +V) ne peut pas être envisagée. Les complexes organolanthanides ne peuvent donc réagir que par des mécanismes de métathèse de liaison, qui interviennent sans changement de degré d'oxydation du métal. La métathèse de liaison σ conduit à l'activation de liaisons simples ; la métathèse de liaison π permet l'insertion des alcènes (cf. figure A.1). Dans les deux cas, la réaction passe par un état de transition concerté à quatre centres.

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, dans les complexes organométalliques de lanthanides, les électrons $4f$ ne participent que très peu aux liaisons chimiques. Par conséquent, ces électrons peuvent être inclus dans le coeur [56]. Les complexes organolanthanides sont donc souvent assimilés à des complexes de métaux de transition d^0. Cependant, les lanthanides conduisent à des liaisons plus ioniques que les métaux d^0 [98] : l'interaction entre le centre métallique et les ligands organiques est alors principalement

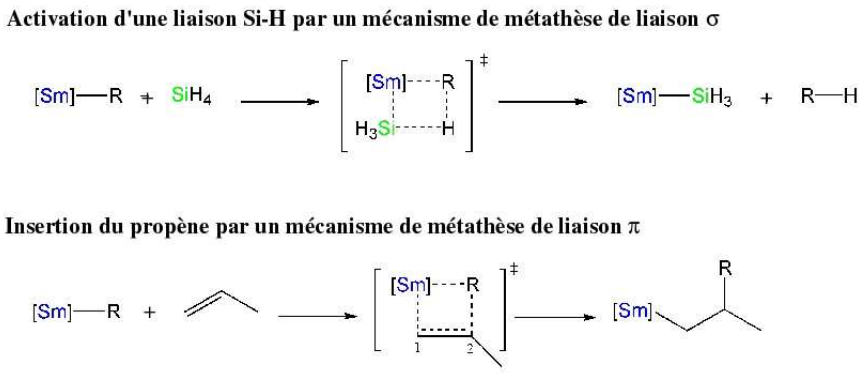


FIG. A.1: Exemples de réactions de métathèse à partir d'un complexe organolanthanide $[Sm]-R$ ($[Sm]$ représente un fragment métallique contenant du samarium, R un ligand.).

électrostatique. Celle-ci sera donc d'autant plus forte que le ligand est électroattracteur. Ainsi, il a été montré expérimentalement et théoriquement que la formation des liaisons $Ln-F$ et $Ln-O$ est très favorable thermodynamiquement (voir par exemple [64]).

La réactivité stoechiométrique des complexes organométalliques de lanthanides a fait l'objet de nombreuses études théoriques [62, 64, 94, 98, 123–125]. Ces études ont permis de valider l'utilsation de la méthode théorique proposée dans le chapitre B. Selon les résultats obtenus, les grandeurs énergétiques de réactions peuvent être calculées avec une précision inférieure à 5 kcal.mol^{-1}, et l'ordre réactionnel expérimental est reproduit avec une précision relative de l'ordre de 1 kcal.mol^{-1} entre deux barrières successives.

En outre, il été montré que la barrière d'activation d'une liaison par le mécanisme de métathèse de liaison σ ne dépend pas de la force de la liaison, mais de sa polarisabilité. La figure A.2 schématise la répartition de charges optimale lors d'un état de transition de métathèse. L'état de transition correspondant à l'activation d'une liaison $A-B$ sera d'autant plus stabilisé que la répartition réelle des charges à l'état de transition est proche de la répartition optimale, c'est-à-dire que A stabilise la charge négative et que B stabilise la charge positive [123]. Par exemple, dans le cas de l'activation d'une liaison $C-H$, l'orientation la plus favorable cinétiquement est celle qui place le carbone en position α à l'état de transition.

La méthode théorique ayant été définie et validée dans le cas des réactions stoechiométriques, il est à présent possible de l'appliquer à l'étude de propriétés catalytiques des complexes organolanthanides. Cette section sera donc consacrée à la détermination des mécanismes de réactions catalysées par des complexes organolanthanides. Notons que dans la littérature, les études théoriques concernant la réactivité catalytique des organolanthanides sont relativement rares et concernent principalement la polymérisation des alcènes [97, 126–128]. Récemment, et en parallèle de nos travaux, les mécanismes cataly-

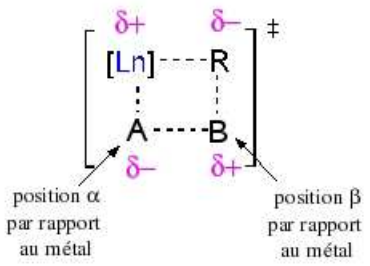


FIG. A.2: Répartition de charges optimales lors d'un état de transition de métathèse. $[Ln]$ représente le centre métallique contenant le lanthanide, R un ligand, $A-B$ une molécule organique.

tiques de l'hydroboration [129], de l'hydroamination [130] et de l'hydrophosphination [131] catalytiques des alcènes ont également été déterminés.

A.2 Choix d'une stratégie théorique

La première étape dans l'étude théorique d'une réaction catalytique est la détermination et la validation du ou des cycle(s) catalytique(s) permettant de décrire la réaction. A l'aide des données expérimentales, un premier mécanisme est postulé et décomposé en réactions élémentaires. Pour chacune, le chemin réactionnel complet est déterminé, ce qui permet de calculer l'enthalpie libre de réaction ΔG^0 et la barrière d'activation $\Delta G^\ddagger$. La réaction est alors dite favorable si :

- elle est exergonique ($\Delta G^0 < 0$ kcal.mol^{-1}) ou faiblement endergonique ($\Delta G^0 < 5$ kcal.mol^{-1}). Ceci correspond à la précision de la méthode employée.

- elle est accessible cinétiquement ($\Delta G^\ddagger < 30$ kcal.mol^{-1}).

Dans le cas où toutes les réactions élémentaires du mécanisme postulé sont favorables thermodynamiquement et cinétiquement, celui-ci est alors considéré comme valide.

La seconde étape consiste à explorer les différentes possibilités de réactions parasites non productives, pouvant conduire à la formation de produits secondaires ou à l'apparition de nouveaux cycles catalytiques. Nous supposerons qu'une réaction parasite peut entrer en compétition avec une réaction élémentaire du cycle si l'écart entre les deux barrières d'activation est inférieur à 5 kcal.mol^{-1}.

Enfin, dans l'hypothèse de la formation de produits secondaires, il est judicieux de déterminer si une réaction permet de revenir à l'intérieur du cycle catalytique initialement postulé. Un nouveau mécanisme catalytique, prenant en compte le passage par les produits secondaires, peut alors être proposé.

A.3 Objectifs de l'étude

Dans cette section, nous nous sommes tout d'abord intéressés à deux réactions de fonctionnalisation des alcènes : l'hydrométhylation et l'hydrosilylation.

Dans le premier cas, un seul mécanisme catalytique possible a pu être déterminé et validé. L'étude comparée de deux catalyseurs à base de scandium et de lutécium nous a permis d'analyser la différence de réactivité entre les métaux de transition d^0 et les lanthanides. Nous avons également pu comprendre l'effet de la substitution du ligand biscyclopentadiényle $Cp_2^\star$ par un ligand ponté de type *ansa*. Ces travaux, effectués en collaboration avec l'équipe expérimentale de T. D. Tilley (Berkeley), ont fait l'objet de deux publications qui seront commentées dans le chapitre 1.

En ce qui concerne l'hydrosilylation catalytique des alcènes, présentée dans le chapitre 2, l'étude est plus complexe car deux cycles catalytiques différents ont été proposés. Après avoir comparé l'efficacité des deux mécanismes postulés dans le cas d'un système modèle, nous avons analysé l'influence de la substitution de l'alcène et du silane sur l'efficacité catalytique et la régiosélectivité de la réaction.

Enfin, le chapitre 3 est consacré à l'étude de la polymérisation de monomères polaires par les complexes borohydrures de lanthanide. En collaboration avec le groupe expérimental de S. Guillaume (Rennes), nous nous sommes intéressés à la polymérisation du métacrylate de méthyle et à la polymérisation par ouverture de cycle de la $\varepsilon-$caprolactone. L'objectif étant de déterminer les spécificités des borohydrures de lanthanides, en particulier par rapport aux complexes hydrures, nous nous sommes focalisés sur la phase d'initiation des réactions de polymérisation.

Chapitre B

Hydrométhylation des alcènes catalysée par des complexes de scandium et lutécium

B.1 Résumé des articles

L'hydrométhylation d'une α-oléfine de type $CH_2 = CR_1R_2$ par le méthane permet de transformer cette dernière en un alcane substitué (cf. figure B.1). Récemment, des travaux de l'équipe expérimentale de T. Don Tilley [132] ont montré que des complexes organométalliques à base de scandium permettent de catalyser cette réaction. Selon leurs résultats, l'hydrométhylation du propène peut être catalysée par le complexe $Cp_2^\star ScCH_3$. Les rendements restent toutefois modestes ; en outre, la formation de produits secondaires est observée. Dans le cas d'alcènes plus substitués comme l'isobutène, l'hydrométhylation ne se produit pas.

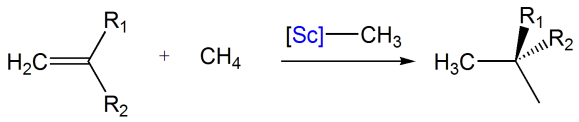


FIG. B.1: Bilan de l'hydrométhylation d'une α-oléfine $CH_2 = CR_1R_2$. Cas d'un catalyseur à base de scandium.

Afin d'améliorer l'efficacité du catalyseur, deux stratégies ont été employées. Tout d'abord, la réaction d'hydrométhylation du propène a été testée avec le complexe de lutécium $Cp_2^\star LuCH_3$, réputé plus réactif que le complexe de scandium. Cependant, contrairement aux attentes expérimentales, aucune formation d'isobutane n'a alors été observée [133]. Les expérimentateurs se sont alors tournés vers des complexe de type *ansa*,

dans lesquels les deux ligands cyclopentadiényles sont reliés par un pont à un ou deux atomes. L'idée sous-jacente est que le ligand « $ansa - Cp_2^\star$ » obtenu est alors moins encombrant que le ligand biscyclopentadiényle $Cp_2^\star$; le métal est alors plus accessible et la réactivité du complexe devrait être accrue. Dans le cas du complexe *ansa* de scandium Op_2ScCH_3 (cf. figure B.2), il a été montré que l'hydrométhylation catalytique du propène ne se produit pas. En revanche, l'hydrométhylation de l'isobutène $CH_2 = C(CH_3)_2$ devient alors possible [134] ; cependant, le rendement obtenu est faible. Enfin, l'hydrométhylation d'alcènes plus encombrés n'est pas observée.

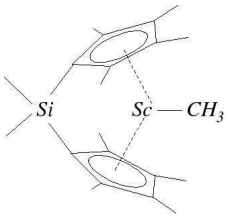


FIG. B.2: Schéma du complexe *ansa* Op_2ScCH_3

Afin de comprendre les résultats obtenus, la première étape a tout d'abord consisté en une validation théorique du mécanisme postulé expérimentalement, dans le cas de l'hydrométhylation du propène en présence de $Cp_2^\star ScCH_3$. Le cycle proposé est constitué de deux étapes élémentaires (figure B.3) : dans un premier temps, le complexe $Cp_2^\star ScCH_3$ insère une molécule de propène, avec l'orientation 1,2, pour donner le complexe isobutyle $Cp_2^\star ScCH_2 - CH(CH_3)_2$; une activation du méthane conduit ensuite à la régénération du catalyseur et libère l'isobutane.

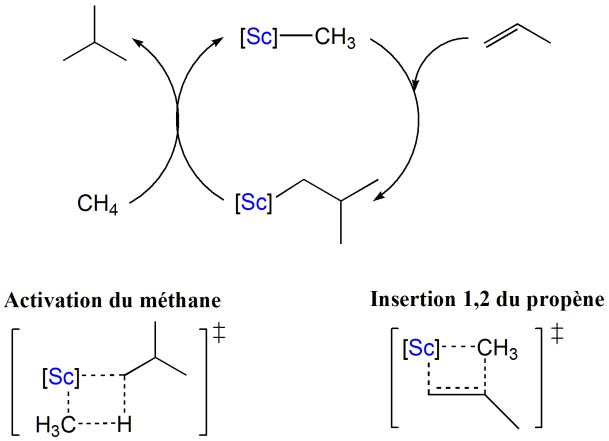


FIG. B.3: Cycle catalytique postulé expérimentalement et validé théoriquement pour l'hydrométhylation du propène par $Cp_2^\star ScCH_3$. $[Sc]$ représente le fragment métallique $Cp_2^\star Sc$.

Selon nos résultats, le mécanisme proposé est favorable thermodynamiquement et cinétiquement. Cependant, la régénération du catalyseur par l'activation du méthane est en

compétition avec l'activation vinylique du propène, qui forme le complexe $Cp_2^\star ScCH = CH - CH_3$ (cf. figure B.4). Cette réaction conduit à une désactivation du catalyseur ; par conséquent le rendement catalytique reste modeste.

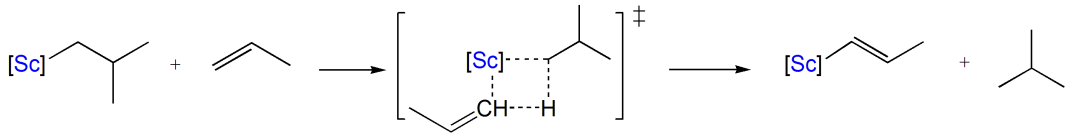


FIG. B.4: Activation vinylique du propène par $Cp_2^\star ScCH_2 - CH(CH_3)_2$. $[Sc]$ représente le fragment métallique $Cp_2^\star Sc$.

Dans le cas du complexe de lutécium $Cp_2^\star LuCH_3$, nous avons pu montrer que la première insertion de propène est favorisée thermodynamiquement et cinétiquement, par conséquent le complexe $Cp_2^\star LuCH_2 - CH(CH_3)_2$ devrait être formé quantitativement ; ce composé devrait ensuite réagir avec le propène pour donner un complexe $\pi-$allyle très stable (cf. figure B.5). Cette réaction permet de libérer une molécule d'isobutène, mais désactive le catalyseur. En revanche, l'activation du méthane n'est pas compétitive. Le catalyseur $Cp_2^\star LuCH_3$ ne devrait donc pas être régénéré, et au maximum un équivalent d'isobutane devrait être formé.

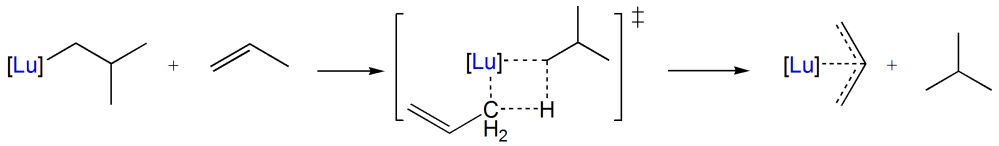


FIG. B.5: Activation allylique du propène par $Cp_2^\star LuCH_2 - CH(CH_3)_2$. $[Lu]$ représente le fragment métallique $Cp_2^\star Lu$.

Selon nos résultats, la différence de réactivité entre $Cp_2^\star ScCH_3$ et $Cp_2^\star LuCH_3$ n'est pas liée au rayon ionique du métal, mais à des facteurs électroniques. En effet, le lutécium, plus ionique, conduit à des interactions fortes avec la liaison $\pi(C = C)$ du propène, qui induisent une stabilisation des adduits précurseurs de propène. Ainsi que nous pouvons l'observer sur la figure B.6, à l'état de transition d'activation allylique du propène par $Cp_2^\star LuCH_2 - CH(CH_3)_2$, cette interaction est maintenue, ce qui explique que la barrière d'activation correspondante est basse.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'hydrométhylation du propène et de l'isobutène par le complexe Op_2ScCH_3. D'après notre étude, et conformément aux résultats expérimentaux, ce composé ne permet pas de catalyser l'hydrométhylation du propène ; en effet, si le complexe $Op_2ScCH_2 - CH(CH_3)_2$ est bien le produit majoritaire de la première étape élémentaire, ensuite la régénération de Op_2ScCH_3 par l'activation du méthane n'est pas

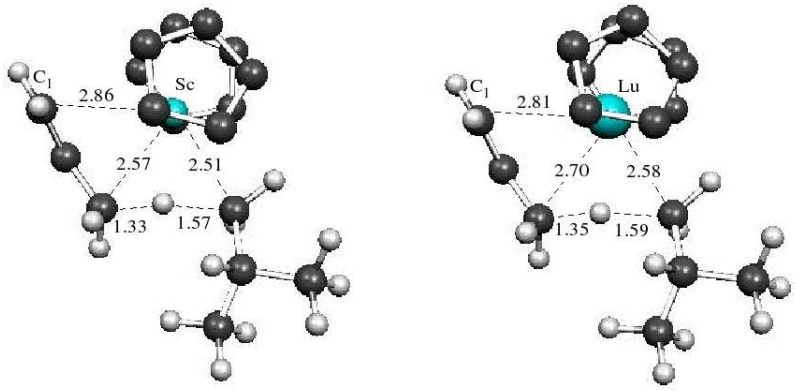


FIG. B.6: Géométries des états de transitition d'activation allylique du propène par $Cp_2^\star ScCH_2 - CH(CH_3)_2$ (gauche) et $Cp_2^\star LuCH_2 - CH(CH_3)_2$ (droite). La distance $Lu...C_1$ est plus faible que la distance $Sc...C_1$, alors que le rayon ionique du lutécium est supérieur de 0.10 Å : ceci indique que l'interaction métal - allyle est supérieure dans le cas du lutécium.

compétitive, et l'intégralité du catalyseur devrait être désactivé par l'activation vinylique ou allylique du propène. Cette différence est principalement due à des effets électroniques. En effet, l'utilisation du ligand Op_2 augmente l'acidité du fragment métallique, si bien que le complexe Op_2ScCH_3 conduit à une meilleure interaction avec le propène que le complexe $Cp_2^\star ScCH_3$.

Le composé *ansa* est toutefois efficace pour l'hydrométhylation catalytique de l'isobutène. En effet, à la seconde étape élémentaire du cycle, les activations vinylique et allylique de l'isobutène par le complexe $Op_2LuCH_2 - C(CH_3)_3$ sont défavorisées pour des raisons stériques. Par conséquent, l'activation du méthane devient la réaction la plus favorable cinétiquement : le complexe Op_2ScCH_3 peut être régénéré et le néopentane libéré. Dans le cas d'alcènes plus encombrés, nous pouvons supposer que l'insertion de l'alcène devient défavorable pour des raisons stériques.

En conclusion, le complexe $Cp_2^\star ScCH_3$ est le meilleur catalyseur pour l'hydrométhylation du propène, car son interaction avec la liaison $\pi(C = C)$ est peu stabilisante. La substitution du scandium par un lutécium ou l'utilisation de ligands pontés *ansa* entraînent une diminution des barrières d'activation vinylique et allylique du propène. Par conséquent, à la seconde étape élémentaire du cycle, la régénération du catalyseur par la réaction d'activation du méthane n'est plus compétitive. Afin de rendre l'hydrométhylation possible, il est alors nécessaire de jouer sur les effets stériques en augmentant l'encombrement de l'alcène

B.2 Article : Différence entre le scandium et le lutécium pour l'hydrométhylation du propène

B.3 Article : Influence du ligand *ansa* sur l'hydrométhylation du propène et de l'isobutène

Articles

DFT Investigation of the Catalytic Hydromethylation of α-Olefins by Metallocenes. 1. Differences between Scandium and Lutetium in Propene Hydromethylation

Noémi Barros,[†,‡,§] Odile Eisenstein,*[,‡] Laurent Maron,*[,†] and T. Don Tilley*[,⊥]

Laboratoire de Physique Quantique (UMR 5626 CNRS-UPS), IRSAMC, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France, Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaires et Solides (UMR 5636 CNRS-UM2), Institut Gerhardt, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 05, France, DEN/DRCP/SCPS/LCAM, CEA Valrhô, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France, and Department of Chemistry, University of California, Berkeley, Berkeley, California 94720-1460

Received June 6, 2006

A DFT study of the catalytic properties of Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 in the hydromethylation of propene has been performed. The catalytic behavior of Cp_2ScCH_3 is confirmed, and the formation of secondary products is rationalized. It is shown that Cp_2LuCH_3 cannot exhibit catalytic behavior and that only stoichiometric conversion of propene to isobutane could be observed. The difference in reactivities between the two metallocenes has been investigated, and an electronic explanation is given based on differences in the coordination of propene. However, the intrinsic reactivities of the two metallocenes is proposed to be driven by both electronic and steric effects.

Introduction

The problem of functionalizing olefins via selective reactions with saturated hydrocarbons is still an important research area.[1−12] Some stoichiometric reactions have been proposed, but the number of catalytic processes are rather limited.[5−12] Recently, a study by Sadow and Tilley[13] reported the possibility of the catalytic hydromethylation of propene by a permethylscandocene methyl complex. Indeed, at room temperature and after 3 days of reaction, a mixture of propene and methane (9 and 10 equiv, respectively) was transformed to isobutane in the presence of $Cp^*_2ScCH_3$ ($Cp^* = C_5Me_5$). The yield was 3 equiv of isobutane for 1 equiv of catalyst. However, a part of the catalyst was transformed into [Sc]-CH_2CHMe_2 (isobutyl complex; [Sc] = Cp^*_2Sc) and [Sc]-CH═CHMe (vinyl complex). Heating the mixture led to decomposition of the catalyst to unknown products and a yield of 4 equiv of isobutane. Moreover, the authors found that there is no evidence for Cp^*_2ScH formation and, thus, have concluded that the methyl complex is the active species. In addition, the lack of detected isobutene implies that β-hydride elimination does not represent a major decomposition pathway. Thus, the catalytic cycle given in Figure 1 is favored. However, experimental observations suggested the occurrence of several secondary processes that are competitive with this cycle, including degradation of the catalyst.

The permethylscandocene methyl complex was previously used by Thompson et al.[14] for a stoichiometric reaction with propene. The main products of reaction were isobutane and the vinyl complex, also observed by Sadow and Tilley.[13] Since the lanthanide complexes are very often observed to exhibit the same reactivity as the corresponding group III complexes, a related study by Watson and Parshall should be mentioned.[15] In a study of propene polymerization in the presence of the lutetium complex $Cp^*_2LuCH_3$, the authors speculated on the possibility of observing the allylic and vinylic activation of propene. Thus, it seems that a difference in reactivity between scandocene and lutenocene might be expected.

In the last few years, theoretical investigations of chemical reactivity involving lanthanide centers have been of increasing interest. Indeed, the use of relativistic effective core potentials

* Corresponding author. E-mail: odile.eisenstein@univ-montp2.fr.
† Université Paul Sabatier.
‡ Université Montpellier 2.
§ DEN/DRCP/SCPS/LCAM.
⊥ University of California, Berkeley.

(1) Davies, J. A.; Watson, P. L.; Liebman, J. F.; Greenberg, A. *Selective Hydrocarbon Activation*; VCH Publishers: Weinheim, 1990.
(2) Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154.
(3) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879.
(4) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.
(5) Chen, H. Y.; Schlecht, S.; Semple, T. C.; Hartwig, J. F. *Science* **2000**, *287*, 1995.
(6) Cho, J. Y.; Tse, M. K.; Holmes, D.; Maleczka, R. E.; Smith, M. R. *Science* **2002**, *295*, 305.
(7) Jia, C. G.; Piao, D. G.; Oyamada, J. Z.; Lu, W. J.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Science* **2000**, *287*, 1992.
(8) Aoki, T.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 294.
(9) Xu, W. W.; Rosini, G. P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 2273.
(10) Liu, F. C; Pak, E. B.; Singh, B. ; Jensen, C. M.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086.
(11) Liu, F. C.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **1999**, 655.
(12) Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H. J.; Hall, M. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3596.
(13) Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7971.
(14) Thompson, M. E.; Baxter, S. M.; Bulls, A. R.; Burger, B. J.; Nolan, M. C.; Santarsiero, B. D.; Schaefer, W. P.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203.
(15) Watson, P. L.; Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.

10.1021/om060498z CCC: $33.50 © 2006 American Chemical Society
Publication on Web 10/27/2006

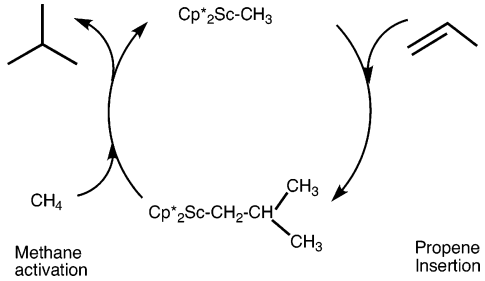


Figure 1. Experimentally postulated mechanism for the hydromethylation of propene.

(RECPs) that include the 4f electrons in the core[16] allowed systematic studies of bond activations[17−20] and bond insertions.[21] Investigation of catalytic hydromethylation by theoretical methods appears to be an interesting problem since a number of competitive reactions should be considered and compared. Moreover, on the basis of analysis of electron densities, such as with the natural bonding orbital (NBO) analysis,[22] the origin of the difference between scandium and lutetium can be addressed. Differences in reactivities between complexes of scandium and lutetium are usually attributed to steric effects steming from the difference in ionic radius between these two metals.

In this paper, the productive and competing reactions of the proposed catalytic cycle have been investigated by DFT methods, for both Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 (Cp = C_5H_5). In particular, the potential catalytic behavior of Cp_2ScCH_3 is predicted, and the formation of side products is rationalized. In the case of Cp_2LuCH_3, it will be argued that hydromethylation cannot be catalytic and that the reaction can only release 1 equiv of isobutane per equiv of catalyst. The formation of allyl and vinyl complexes appears to be the most likely competing reactions. Moreover, the differences in reactivities between Sc and Lu will be addressed.

Computational Details

In previous studies[16−18] we have shown that large core relativistic effective core potentials (RECPs) optimized by the Stuttgart−Dresden group[23−25] are well adapted to the calculation of geometries of lanthanide complexes, as 4f electrons do not participate in a lanthanide−ligand bond. A basis set adapted to the RECP augmented by a polarization f function was used for lutetium. Similarly, the scandium atom has been treated with a RECP optimized by the Stuttgart group[23] and the corresponding optimized basis set, augmented by a set of f polarization functions. Carbon and hydrogen have been treated with an all-electron 6-31G(d,p) basis set.[26] Calculations were carried out at the DFT level using the hybrid functional B3PW91[27,28] with the Gaussian 98 suite of programs.[29]

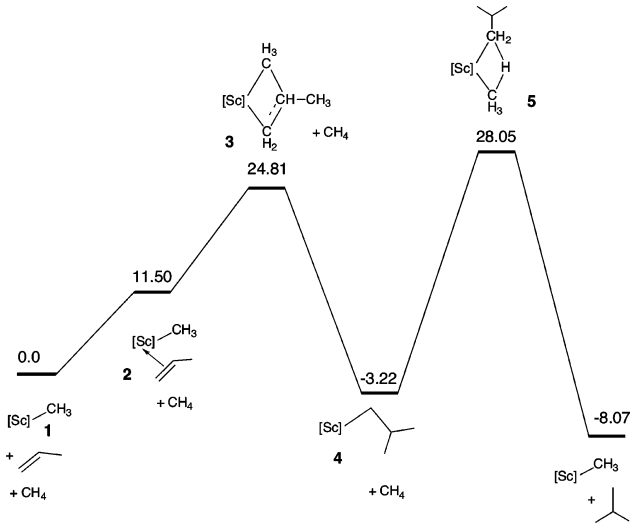


Figure 2. Free energy profile (ΔG) in kcal mol^{-1} for the hydromethylation of propene with Cp_2Sc-CH_3; [Sc] = Cp_2Sc.

Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions. The nature of the extrema (minimum or transition state) was verified with analytical frequency calculations. ZPE and entropic contributions were calculated using the approximation of harmonic frequencies. The free energies G are given for $T = 298.15$ K. All of the calculations have been carried out with the Cp (C_5H_5) ligands.

Results and Discussion

Validation of the Experimentally Proposed Mechanism. (a) Energetic Profile. The experimentally proposed mechanism for propene hydromethylation was first investigated for the scandium-based compound Cp_2ScCH_3. The assumed mechanism consists of two elementary reactions. In the first one, the propene inserts into the Sc−C bond of Cp_2ScCH_3, to give the isobutyl complex $Cp_2ScCH_2CH(CH_3)_2$. The second step is the activation of methane by σ-bond metathesis with the isobutyl complex, to regenerate Cp_2ScCH_3 and release isobutane. The computed free energy profile (ΔG), relative to the separated reactants Cp_2ScCH_3 and propene, is shown in Figure 2.

Propene insertion is exergonic ($\Delta G^0 = -3.22$ kcal mol^{-1}). It begins with the formation of a π-bonded adduct of propene with the scandium center **2**. This adduct has a free energy of formation of 11.50 kcal mol^{-1}, which is principally caused by the loss of entropy associated with coordination of free propene. The adduct then proceeds to a four-membered transition state for insertion, **3**. The latter is 13.31 kcal mol^{-1} above the adduct. The activation energy for insertion is calculated to be 24.81 kcal mol^{-1} above the separated reactants, which corresponds to a kinetically accessible process.

The second step in the catalytic cycle (methane activation) is exergonic with a free energy of reaction of −4.85 kcal mol^{-1}

(16) Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7140.
(17) Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1036.
(18) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4355.
(19) (a) Sherer, E. C.; Cramer, C. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 1682. (b) Woodrum, N. L.; Cramer, C. J. *Organometallics* **2006**, *25*, 68.
(20) Maron, L.; Werkema, E. L.; Perrin, L.; Eisenstein, O.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 279.
(21) Perrin, L.; Maron, L.; Eisenstein, O. *New J. Chem.* **2004**, *10*, 1255.
(22) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
(23) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173.
(24) Dolg, M.; Fulde, P.; Kuchle, W.; Neumann, C. S.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3011.
(25) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *85*, 441.
(26) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
(27) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
(28) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev.* **1992**, *45*, 13244.
(29) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, G.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

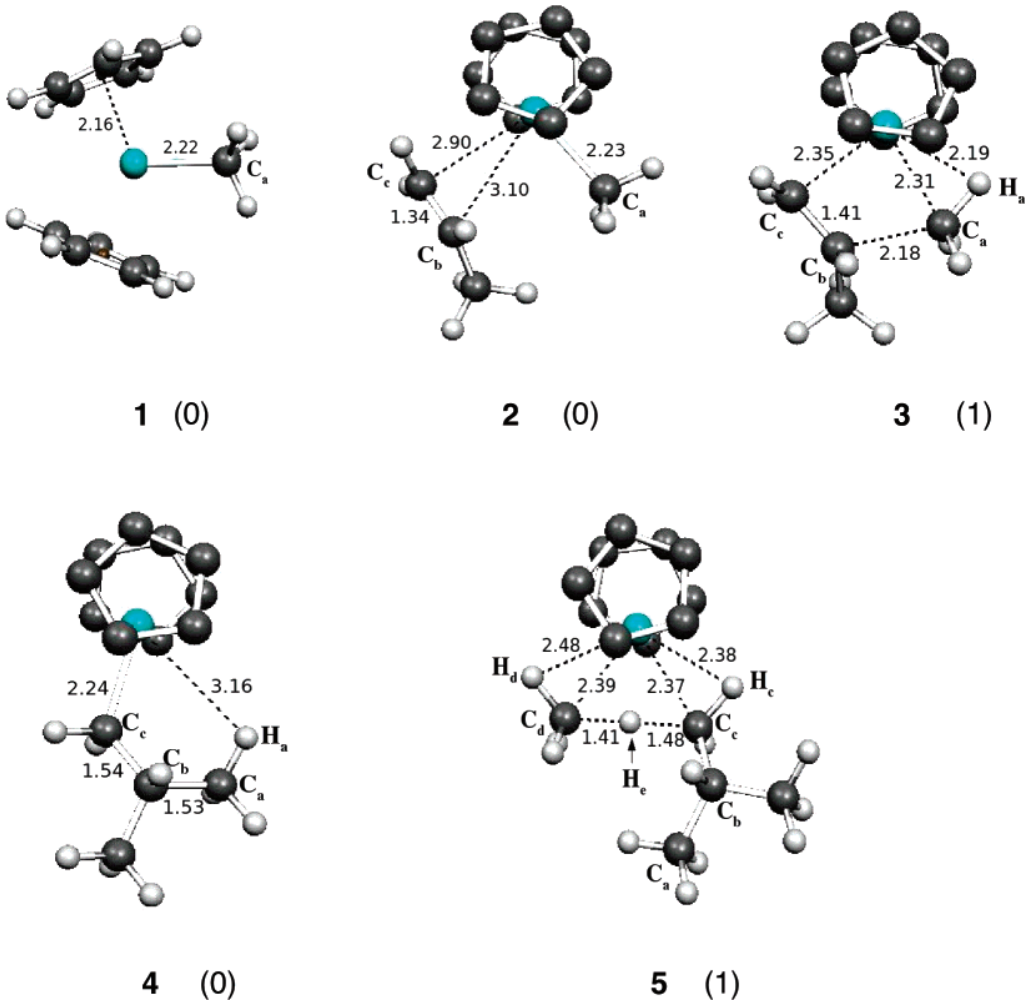


Figure 3. Optimized geometries (distances in Å) of the extrema for the hydromethylation of propene with Cp_2Sc-CH_3. The number of imaginary frequencies is given in parenthesis (0 for a minium and 1 for a transition state). The hydrogen atoms have been omitted from the C_5H_5 ligands for all structures except **1**.

with respect to the separated isobutyl complex and methane. Despite a considerable computational search, no CH_4 adduct was located as a minimum on the potential energy surface. The transition state **5** leads directly to Cp_2ScCH_3 and isobutane. No isobutane adduct was located as a minimum. Since the activation energy, relative to the separated isobutyl complex **4** and methane, for this reaction is 31.27 kcal mol^{-1}, this process is also kinetically accessible. The σ-bond metathesis process appears to be the rate-determining step. The two-step mechanism proposed for the hydromethylation of propene with Cp_2ScCH_3 catalyst is therefore calculated to have accessible transition states and could be catalytic since the initial complex is regenerated. However these activation energies are not negligible and other reactions can compete with any of these two elementary steps. Thus, the possibility of competing reactions should be investigated for both steps in the catalytic cycle.

(b) Geometries. The geometries of the minima and transition states are presented in Figure 3. For the catalyst **1**, the Sc−C distance is 2.22 Å. The C_3 axis of the methyl group, corresponding to the direction of the sp^3 orbital involved in bonding to the metal, points toward the metal center. The C═C double bond distance is equal to 1.33 Å for free propene.

In the precursor adduct **2**, the π orbital of the propene is oriented toward the scandium center. The Sc−C_c distance (2.90 Å) is shorter than the Sc−C_b distance (3.10 Å), which is due to a slight charge difference between the two carbons (a NBO analysis gives charges of −0.03 on C_cH_2 and +0.07 on $C_bH(CH_3)$). However, the propene molecule is little affected by the coordination: the C═C double bond distance is hardly modified (C_c-C_b length = 1.34 Å) and no pyramidalization is observed at C_c or C_b. In the same way, the methyl group coordinated to Sc is not distorted. The Sc−methyl distance is equal to 2.23 Å, and the C_3 axis is still pointing toward scandium. In the adduct **2**, the geometry of the metal moieties and of the coordinated propene is essentially that of the separated reactants, and the geometry of **2** is therefore far from that of the transition state. In other words, the coordination of the propene to Sc does not prepare the two species to cross the transition state. The higher energy of the adduct compared to the separated reactant is essentially associated with the loss of entropy upon the formation of one molecule from the union of two molecules.

Adduct **2** leads to the transition state **3**, in which the scandium and the three carbon atoms are coplanar in a four-membered-ring transition state. The Sc−C_c distance is equal to 2.35 Å, and the double bond of propene is elongated to 1.41 Å. Both olefinic carbons are slightly pyramidalized. The Sc−C_a bond, which is to be cleaved, is equal to 2.31 Å (0.09 Å longer than in the reactant **1**). The methyl group, now interacting with the propene, has tilted so that its C_3 axis (and thus its sp^3 orbital) is oriented toward C_b. The distance between C_b (propene) and

Table 1. Geometric Data for the Transition State 5[a]

$[Sc]CH_2CH(CH_3)_2$ part		$[Sc]CH_3$ part	
$Sc-C_c$	2.37	$Sc-C_d$	2.39
C_c-H_e	1.48	C_d-H_e	1.41
$Sc-H_c$	2.38	$Sc-H_d$	2.48
C_c-H_c	1.10	C_d-H_d	1.10
$Sc-C_c-H_e$	76.6	$Sc-C_d-H_e$	81.5

[a] Distances are in Å and angles in deg. The $[Sc]CH_2CH(CH_3)_2$ and $[Sc]CH_3$ parts refer to the right- and left-hand sides of species **5**, respectively, as shown in Figure 3, where the atomic labels are given.

C_a (methyl) is 2.18 Å. A consequence of the tilt of the methyl group is that one of its hydrogens is closer to the metal (2.19 Å) and the $Sc-C_a-H_a$ angle is close to 70°. The slight elongation of C_a-H_a indicates a weak agostic interaction. The NBO analysis of **3** showed that H_a carries the same charge as the other hydrogen atoms of the methyl group. However, at the level of second-order perturbation theory, there is a charge delocalization between the σ_{CH} bond and an empty d orbital of the metal center, which indicates a stabilizing interaction. To go from the propene adduct **2** to the transition state **3**, it is necessary to pyramidalize the propene carbons and change the orientation of the methyl group's C_3 axis. These two distorsions are energy-demanding, which explains the high activation energy from **2** to **3**.

The transition state **3** gives the isobutyl compound Cp_2ScCH_2-$CH(CH_3)_2$, **4**, in which the C_b-C_a bond distance is equal to 1.53 Å. The $Sc-C_c$ distance is 2.26 Å (0.04 Å longer than the $Sc-C_a$ bond) in reactant **1**, and the $Sc-C_c-C_b$ angle is about 127°. The hydrogen H_a is far from scandium, the $Sc-C_a-H_a$ angle is equal to 103°, and there is no evidence for a γ-agostic interaction, which is consistent with the absence of α-agostic assistance in the transition state.

In the second step of the catalytic cycle, the C_d-H_e bond of methane is broken in a σ-bond metathesis process. The transition state **5** has the four-membered-ring geometry formed by Sc, C_c, H_e, and C_d, with the three atoms $C_c-H_e-C_d$ nearly collinear ($C_c-H_e-C_d = 179.1°$). Similar geometrical features have been found in many σ-bond metathesis reactions with early and lanthanide metals.[17,18] This transition state, with a $Sc-H_e$ distance of 1.88 Å, can be viewed as involving a proton transfer between the methyl and isobutyl groups, as it was found for related σ-bond metathesis reactions with lanthanide metals.[17,18] Other geometric features are summarized in Table 1. The C_3 axes of both alkyl groups are directed toward H_e, so that H_c and H_d are close to scandium. The C_c-H_c and C_d-H_d bonds are not significantly elongated and the NBO charges of the hydrogens on C_c and C_b are not significantly modified, although second-order perturbation theory indicates some charge delocalization between the two σ CH bonds and empty Sc d orbitals. This is indicative of weak α-agostic interactions. Comparing **5** with the perfectly symmetric transition state for Watson's methyl-exchange reaction,[30] it appears that **5** is similar to the latter but is slightly less symmetric due to the difference in the nature of the two organic groups involved in the proton transfer reactions.

During the reaction, the distance between the metal and the centroids of the Cp groups (X) is little affected (ranging from 2.17 to 2.20 Å). The X−Sc−X angle decreases slightly from the reactant **1** (137.4°) to the more crowded isobutyl compound **4** (134.7°). This could be explained by either electronic or steric effects. Indeed, the decrease of the X−Sc−X angle would increase the permanent dipole moment of the Cp_2Sc^+ fragment and provide a stronger interaction with the alkyl group. However, an NBO analysis indicated that the ionic character of the Sc−C bond remains constant. Thus, the variation in X−Sc−X angles for the two alkyl complexes is principally caused by the steric hindrance of the alkyl group.

Investigation of Possible Competing Reactions. Apart from the productive steps described in the previous section, a number of competing secondary reactions may occur for the species involved in the catalytic cycle of Figure 1. The aim of this section is to determine which of these might compete with the catalytic process and potentially prevent the formation of isobutane and/or lead to the experimentally observed secondary products. In the following, two thermodynamically favored reactions will be considered to be kinetically competitive if the difference between their activation energies is less than 5 kcal mol^{-1}. This corresponds to the precision of the computing method.

Among all possible reactions, some can be easily eliminated, such as activation of the σ_{C-C} bond of propene, which is unlikely to occur for steric reasons. Consequently, this reaction has not been considered. The σ-bond metathesis reactions that would involve a four-electron, four-center transition state with carbon at the β-position are known to have a high activation energy.[30] This has been confirmed in the case of methane activation by Cp_2ScCH_3 (forming Cp_2ScH and releasing ethane); the calculated activation energy is over 90 kcal mol^{-1}. These types of reactions have therefore not been considered. Finally, β-hydrogen elimination has been experimentally and theoretically found to be strongly disfavored as a termination process in polymerization (energy barriers around 70 kcal mol^{-1}),[31] which is consistent with the observation by Sadow and Tilley[13] that neither Cp^*_2ScH nor isobutene was observed during hydromethylation. The β-hydrogen elimination from the isobutyl complex was, however, calculated as a benchmark test for the calculations. An endergonic formation of Cp_2Sc-H and isobutene definitely rules out this reaction, which will not be considered further in the following discussion.

Reactions that may compete with the first catalytic step (propene insertion) include activations of the vinylic or allylic C−H bonds of propene and the 2,1-insertion of propene into the M−C bond of **1**. Figure 4 provides a schematic representation of these reactions. Reactions that may compete with the second catalytic step (σ-bond metathesis between methane and **4**) also include activations of vinylic or allylic C−H bonds of propene as well as 1,2- and 2,1-insertions of propene, and β-hydrogen and β-methyl transfers (see Figure 6). In addition, methyl exchange between Cp_2ScCH_3 and CH_4 (methane activation) was also studied.

As the geometries are very similar to those described in the previous section, we will focus on the energetics of the reactions. For all reactions, the entire pathways have been computed. However, to simplify the analysis, only the free energy of reaction (ΔG^0) and the activation energies ($\Delta G^{\ddagger}$), using the separated Cp_2ScCH_3 and propene as reference, are presented for each reaction considered. The results are summarized in Tables 2 and 3.

All reactions are nearly thermoneutral except for the allylic activation of propene, which is significantly exergonic. This reaction leads to a π-allyl compound, which is very stable because of electronic delocalization (cf. Figure 5). Since all reactions are thermodynamically favorable or almost thermoneutral (2,1 propene insertion), the selectivities must be under kinetic control. The 1,2 propene insertion has the lowest barrier,

(30) Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 534.

(31) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *121*, 154.

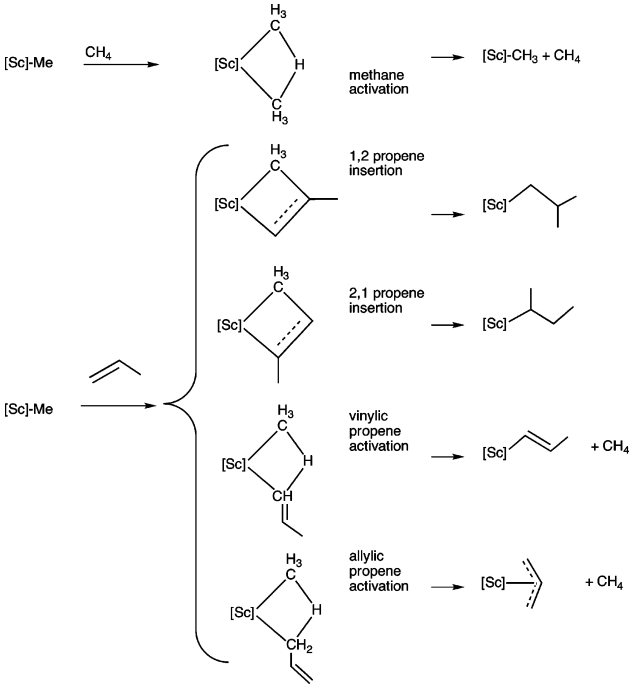


Figure 4. Reactions competing with propene insertion with a schematic representation of the transition states; [Sc] = Cp_2Sc.

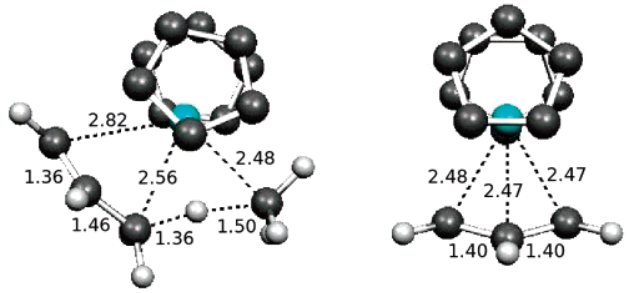


Figure 5. Optimized geometries (distances in Å) of the transition state (left) for allylic propene activation with Cp_2ScCH_3 and the corresponding π-allyl complex (right). The hydrogen atoms have been omitted from the C_5H_5 ligands.

but the vinylic activation of propene is also competitive with an activation energy of 27.94 kcal mol^{-1}. Insertion errors could also occur, as the 2,1-insertion activiation energy is only 28.81 kcal mol^{-1}. Other reactions, i.e., the allylic activation of propene and methane activation, have higher activation energies and are less likely to occur. In the case of the allylic activation, the geometry of the transition state is presented in Figure 5. The π-allyl group is nearly formed, corresponding to a late transition state. However the activation energy is rather high, which may be due to the considerable geometrical and electronic reorganization from reactants to transition state. Thus, according to the calculations, the isobutyl complex is the major product of the reaction of **1** with propene. This is in agreement with the experimental data for the Cp^*_2Sc system.[13] However, two minor products may be formed with comparable activation energies, namely, the propenyl complex, resulting from vinylic activation, and the 1-methylpropyl complex, resulting from 2,1-insertion.

For the processes competing with the second catalytic step (methane activation), only reactions starting from the isobutyl complex, which is the major product of the reaction of **1** with propene, have been investigated. These are listed in Table 3, along with values for the reaction of methane with the isobutyl complex for comparison. All energy values are given relative to the separated $Cp_2ScCH_2CH(CH_3)_2$ and organic molecules.

All reactions are exergonic. The vinylic activation is the most kinetically favored, with an activation energy of only 26.50 kcal mol^{-1}. The productive methane activation is nevertheless competitive ($\Delta G^{\ddagger}$ = 31.26 kcal mol^{-1}). Consequently, the hydromethylation of propene is among the most favorable pathways with the postulated catalytic mechanism. It is important to note that, if both competing reactions release isobutane, only the methane activation regenerates the catalyst. Indeed, the vinylic activation destroys the catalyst, as the latter cannot be regenerated by C−H activation of methane, since this reaction is found to be endergonic by 3.72 kcal mol^{-1} with an activation energy of 32.02 kcal mol^{-1}. This result may explain the relatively low turnover that is experimentally observed.

It should also be noted that on the basis of these calculations, insertion reactions involving the isopropyl complex are not competitive. This is also in agreement with the fact that group III metallocene complexes do not efficiently polymerize propene; the main secondary products were vinyl and allyl complexes, and poly(propene)s were not observed.[13] Our calculations agree with this observation. Moreover, the theoretical data are in line with experimental observations of Thompson et al.,[14] that, in the absence of methane, the vinylic product Cp^*_2-ScCH=CH−CH_3 is preferentially formed from reaction of the isobutyl complex with propene.

Results with the Lutetium Complex Cp_2LuCH_3. (a) Energetic Profile. A similar theoretical study was carried out with the lutetium-based catalyst Cp_2LuCH_3, **6**. The free energy profile of the catalytic cycle, which could form isobutane, is given in Figure 7. Propene insertion is slightly exergonic ($\Delta G^0 = -3.84$ kcal mol^{-1}). This reaction begins with the coordination of propene to form a π-adduct of propene, **7**. Structure **7** is calculated to be 7.05 kcal mol^{-1} above the separated reactants, which is roughly 4 kcal mol^{-1} less than for Sc. As the loss of entropy is similar, it means that propene interacts more strongly with Lu than with Sc. The subsequent propene insertion has an activation energy of 22.66 kcal mol^{-1} (transition state **8**) with respect to the separated reactants. Thus, this reaction, **6** to **9** via **8**, has an accessible activation energy. As for Sc, the π-adduct does not adequately prepare the transition state, and the activation energy relative to the propene adducts is found to be similar for Sc and Lu (around 13.5 kcal mol^{-1}).

The second catalytic step (methane activation) is exergonic ($\Delta G^0 = -4.22$ kcal mol^{-1}). In contrast to scandium, this process begins by coordination of methane to the lutetium center. The free energy of formation of the resulting σ-adduct, **10**, is 12.13 kcal mol^{-1} above the separated isobutyl complex and methane. It is followed by the four-membered-ring transition state **11**, which is 19.01 kcal mol^{-1} above the adduct. The total activation energy for the reaction from **9** to **11** is thus 31.14 kcal mol^{-1}. The released isobutane then stays in the coordination sphere of the metal to form the σ-adduct **12**, which is 7.49 kcal mol^{-1} (in free energy) above the separated isobutyl complex and methane. This is also a difference between the Lu and Sc systems, since no alkane adducts were identified for the Sc reactions.

(b) Geometries. The geometries of Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 are very similar. In the latter, the Lu−C bond distance is 2.35 Å, which is 0.13 Å longer than that in the scandium compound. This difference is comparable to the difference of ionic radii between the two metals (0.11 Å). The same conclusion can be drawn for the distance between the lutetium and the centroids

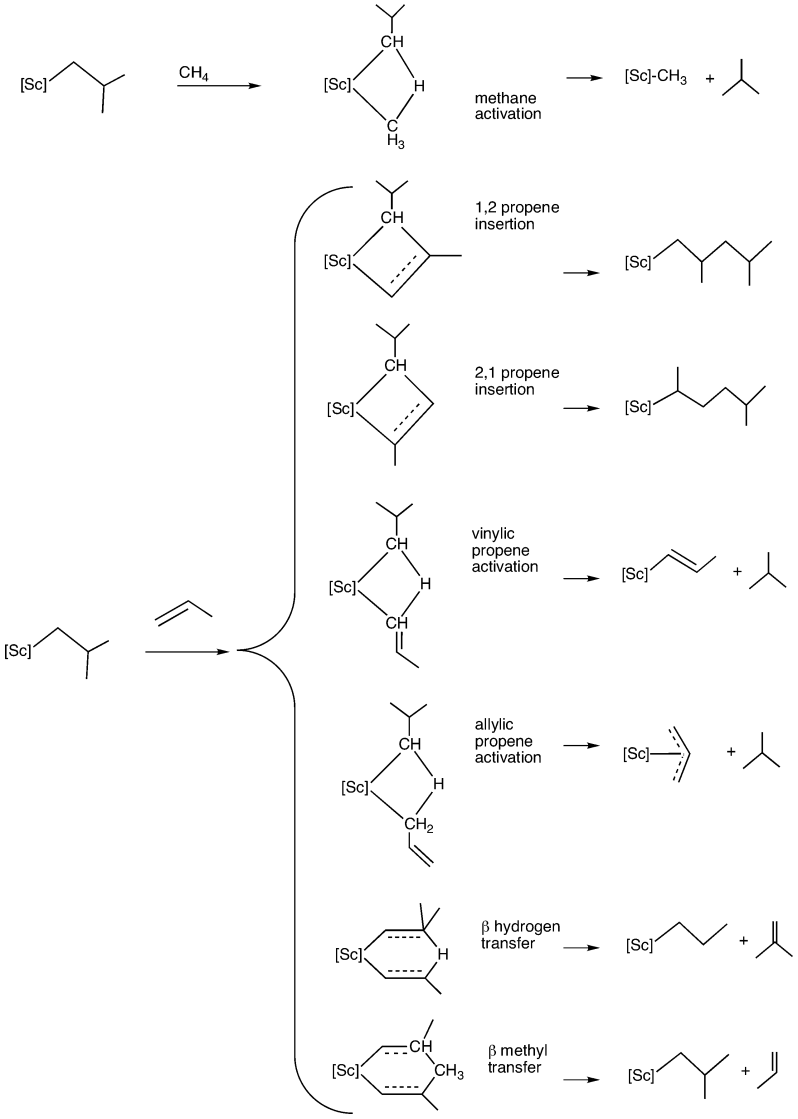


Figure 6. Representation of the reactions competing with methane activation with schematic representation of the transition states; [Sc] = Cp_2Sc.

Table 2. Free Energies (in kcal mol^{-1}) for Reactions with Cp_2ScCH_3 Described in Figure 4[a]

reaction	ΔG^0	$\Delta G^{\ddagger}$
1,2 propene insertion	−3.22	24.81
2,1 propene insertion	3.64	28.81
methane activation	0.00	32.49
vinylic propene activation	−3.72	27.94
allylic propene activation	−12.72	31.69

[a] All energies are given relative to the separated Cp_2ScCH_3 and propene.

Table 3. Free Energies (kcal mol^{-1}) for Reactions with $Cp_2ScCH_2CH(CH_3)_2$ Described in Figure 6[a]

reaction	ΔG^0	$\Delta G^{\ddagger}$
methane activation	−4.85	31.26
1,2 propene insertion	−6.50	35.59
2,1 propene insertion	−4.67	40.69
vinylic propene activation	−8.57	26.50
allylic propene activation	−17.57	32.51
β-hydrogen transfer	−1.61	43.26
β-methyl transfer	0.00	88.32

[a] All energies are given relative to the separated $Cp_2ScCH_2CH(CH_3)_2$ and organic molecules.

X of the Cp rings (2.35 Å), which is about 0.15 Å longer than for the scandium coumpound. The X−Lu−X angle is equal to 136.2°.

In the propene π-adduct **7**, the Lu−C_c and Lu−C_b distances are equal to 2.93 and 3.10 Å, respectively, which are similar to corresponding distances for the scandium adduct. As in the case of Sc, the metal−C(propene) bond distance is shorter with the methylene carbon, which has the higher negative charge (NBO charges are equal to −0.04 on C_cH_2 and equal to +0.06 on C_bHCH_3). The larger ionic radius for Lu compared to Sc should have led to longer metal−propene distances in the case of Cp_2-$LuCH_3(\eta^2$-$CH_3CH{=}CH_2)$. As this is not the case, this suggests that lutetium interacts more strongly with propene. This is in agreement with the lower free energy of the π-adduct for Lu vs Sc (by roughly 4 kcal mol^{-1}) compared to corresponding separated reactants. This stronger interaction is also confirmed by an NBO analysis. The interaction between the π-system of propene and the lowest vacant orbital of the metal (mainly d), evaluated by second-order perturbation theory, is stronger by 2.5 kcal mol^{-1} for Lu. However, this stronger interaction does not significantly modify the geometry of the propene, which is planar with a C−C double bond equal to 1.34 Å in Cp_2-$LuCH_3(\eta^2$-$CH_3CH{=}CH_2)$.

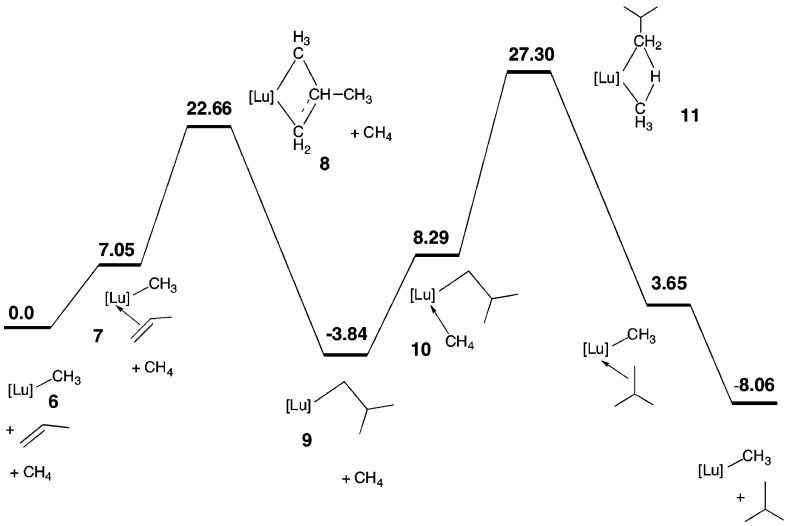


Figure 7. Free energy profile (ΔG), in kcal mol^{-1}, for the hydromethylation of propene with Cp_2LuCH_3; [Lu] = Cp_2Lu.

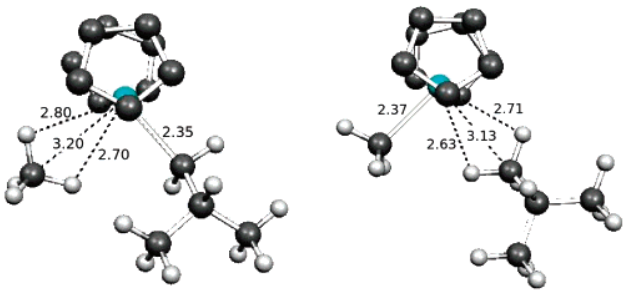


Figure 8. Optimized geometries (distances in Å) of the Cp_2Lu-isobutyl-methane complex (left) and the Cp_2Lu-methyl-isobutane complex (right). The hydrogen atoms have been omitted from the C_5H_5 ligands.

The geometries of the transition state for 1,2 propene insertion (**8**) to yield the isobutyl compound **9** and of the transition state for methane metathesis (**11**) are essentially equal for scandium and lutetium. The Lu−C and Lu−H distances are about 0.12 Å longer than the corresponding Sc−C and Sc−H distances, and the C−C and C−H distances are very similar. The difference in stabilization energies for the π-adducts for Sc (**2**) and Lu (**7**) is translated to the transition states **3** vs **8**. The transition state **8** is calculated to be more stable for Lu than for Sc by approximately 2.5 kcal mol^{-1}, showing that the interaction between the metal and propene is stronger for Lu than for Sc. Consequently, as the free energy necessary to go from the π-adduct to the transition state is the same for both metals, the more stable adduct leads to a lower activation energy for the propene insertion step.

For the activation of CH_4, going through transition state **11**, the activation energies relative to the isobutyl compound are similar for Sc (27.93 kcal mol^{-1}) and Lu (28.61 kcal mol^{-1}). The presence of a σ-adduct between $Cp_2M(CH_2\text{-}CH(CH_3)_2)$ and CH_4, in the case of Lu only, does not lower the activation energy because the bonding interaction between the Lu fragment and methane is weak, as evidenced by the high free energy of the methane σ-adduct, which is 12 kcal mol^{-1} above the separated reactants. The bonding energy between these two species being small, the free energy of the CH_4 adduct is mostly controlled by the entropy. In other words, the energy of the σ-adduct is not low enough to pull down the energy of the transition state.

In the adducts of $Cp_2Lu(CH_2\text{-}CH(CH_3)_2)$ with methane (**10**) and isobutane (**12**), the Lu−C distances are 3.20 and 3.13 Å, respectively. In both cases, two hydrogens of the coordinated alkane are oriented toward the metal, such that the Lu···H distances are around 2.70 Å. The relatively short Lu···H distances do not result in elongated C−H bonds. To determine the nature of these adducts, NBO analyses were performed. The interacting carbon is negatively charged (−0.96), whereas the hydrogens are positively charged (+0.23 to +0.26). Therefore, in these adducts, the lutetium interacts only with the carbon.

Table 4. Energetics for Reactions of the Lu-Based Catalyst[a]

Lu reactant	reaction	ΔG^0	$\Delta G^{\ddagger}$
Cp_2LuCH_3	1,2 propene insertion	−3.84	22.66
	2,1 propene insertion	0.58	26.16
	methane activation	0.00	33.11
	vinylic propene activation	−4.67	26.21
	allylic propene activation	−15.82	24.07
$Cp_2LuCH_2CH(CH_3)_2$	methane activation	−4.22	31.14
	1,2 propene insertion	−4.42	29.41
	vinylic propene activation	−8.01	24.98
	allylic propene activation	−19.80	25.39
	β-hydrogen transfer	−2.17	34.72

[a] Free energies (kcal mol^{-1}) are given relative to the separated reactants. See Figures 4 and 6 for definition of the reactions.

(c) Competing Reactions. The calculations show that the hydromethylation of propene is thermodynamically accessible because the free energies of the products ($Cp_2Lu{-}CH_3$ + isobutane) are lower than those of the reactants ($Cp_2Lu{-}CH_3$ + propene + CH_4) by 8 kcal mol^{-1}, and the activation energies along the postulated pathways are not too high. However, to determine if this reaction may occur, it is necessary to compare the energy profiles of competing reactions to that of the hydromethylation of propene. The reactions that have been considered for scandium have also been considered for Lu. Only the β-methyl transfer, which has been shown to have a very high activation energy, has been ignored. The free energies of reaction and the activation energies are shown in Table 4.

For Cp_2LuCH_3, all reactions are nearly thermoneutral or exergonic. The vinylic and allylic activations of propene have similar activations energies (26.21 and 24.07 kcal mol^{-1}, respectively) and are therefore competitive. The 2,1-insertion of propene has an activation energy of 26.16 kcal mol^{-1}. The 1,2-insertion of propene, which has the lowest activation energy (22.66 kcal mol^{-1}), still corresponds to the favored path. All of the reactions involving propene are competitive. The calculations show that the π-propene adduct **7** is the starting reactant for all reactions (the 1,2 and 2,1 propene insertions, the vinylic and

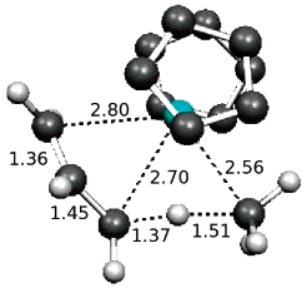


Figure 9. Optimized geometry (distances in Å) of the transition state for allylic activation with Cp_2LuCH_3. The hydrogen atoms have been omitted from the C_5H_5 ligands.

the allylic propene activations) and that all reactions involving propene have lower activation energies for Lu than for Sc. In particular, the more stable π-propene adduct in the case of Lu lowers the activation energies associated with propene reactions. The interaction of the metal center with the π-system of the olefin is thus a key factor for determining the reactivity of the lutetium complex. Other reactions such as methane activation (Table 4) are less favorable.

The transition state for allylic propene activation is shown in Figure 9. Its geometry is very close to that found for the Sc case. Thus, the difference in activation energies between Sc and Lu (7 kcal mol^{-1} lower for Lu) is in large part due to the difference in energy of the precursor π-adducts (4 kcal mol^{-1} lower for Lu). As in the Sc case, the isobutyl complex is the major product of the interaction of Cp_2LuCH_3 with propene, since it is associated with a lower activation energy. However, three minor products should also be observed, namely, the propenyl, the π-allyl, and the 1-methylpropyl complexes.

Similar reactions involving $Cp_2LuCH_2CH(CH_3)_2$ in place of Cp_2LuCH_3 have been considered. All reactions are exergonic (Table 4). The two reactions with the lowest activation energies are the vinylic ($\Delta G^{\ddagger} = 24.98$ kcal mol^{-1}) and allylic ($\Delta G^{\ddagger} = 25.39$ kcal mol^{-1}) activations of propene. Both reactions yield isobutane but destroy the catalyst by forming $CpLuCH{=}CHCH_3$ and the π-allyl complex, respectively. The methane activation has a higher activation energy ($\Delta G^{\ddagger} = 31.14$ kcal mol^{-1}). Thus, as in the reactions with Cp_2LuCH_3, processes initiated by formation of a propene adduct have lower activation energies. As a consequence, the favored first step for reaction of Cp_2LuCH_3 in the presence of a mixture of propene and CH_4 is the insertion of propene. This yields the isobutyl complex, which also prefers to react with propene. The catalyst Cp_2LuCH_3 cannot be regenerated and, consequently, the hydromethylation reaction cannot be a catalytic reaction with the lutetium complexes. In contrast, it can produce a stoichiometric amount of isobutane from the reaction of Cp_2LuCH_3 and one molecule of propene.

Influence of the Nature of the Cyclopentadienyl Ligand. A few comments should be made concerning use of the Cp ligand (Cp = C_5H_5) as a model for the Cp* ligand (Cp* = C_5Me_5), which was employed in the experimental studies on the hydromethylation reaction. This is particularly relevant given the small differences in activation energies (ca. 5 kcal mol^{-1}) for competitive reactions examined in this study (e.g., methane, vinylic, and allylic activations). Calculations with Cp* ligands are computationaly demanding, and only a few examples can be found in the literature.[19,31−34] Indeed, the influence of modeling Cp* with Cp has been considered for the activation of methane by $Cp^*_2MCH_3$ complexes[19,32] and for the polymerization of ethylene by $Cp^*_2NdCH_2CH_3$.[21] Calculations show that methane activation has a higher activation energy with Cp* (vs Cp) ligands,[19,32] but the replacement of Cp by Cp* increases the activation energy for Sc (4 kcal mol^{-1}) more than for Lu (~1.5−2 kcal mol^{-1}), since a reaction at the smaller Sc atom is more sensitive to the steric influence. Related results obtained by Perrin et al. reveal that the increase in the activation energy to ethylene insertion into the $Nd{-}CH_2CH_3$ bond is attributed to the steric influence of the cyclopentadienyl methyl groups and not to an electronic factor.[21] On the basis of these results, it is expected that all the activation energies calculated in this study should be higher with Cp* than with Cp. In the case of Lu, the methyl cyclopentadienyl groups should have only moderate influence because of the large ionic radius of the metal and the relative activation energies of all reactions should be similar for Cp and Cp*. For the scandium systems, the replacement of Cp by Cp* should increase relatively more the activation energies for the reaction involving the propene compared to those involving the small CH_4 molecule. Notably, the vinylic activation of propene should still be competitive with methane activations because the activation energies involving Cp complexes are lower by around 5 kcal mol^{-1}. Therefore, all activation energies should be higher with Cp* (vs Cp), but the relative results found for propene and methane should be similar for these two cases. We believe that the trend calculated with the Cp ligand should also apply in the case of Cp*.

Comparison of Reactivities for Scandium and Lutetium Complexes. The activation energies for the C−H bond activation of several alkanes (methane, propane, isobutane) by σ-bond metathesis with Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 are shown in Figure 10. The vinylic and allylic activations for propene are included for comparison. The lutetium catalyst favors the activation of a C−H bond of propene over that of any alkane since the activation energies with propene are lower by at least 6 kcal mol^{-1}. On the contrary, for Cp_2ScCH_3, the preference for activation of a C−H bond of propene is less pronounced since this difference in activation energy is smaller than 4 kcal mol^{-1}. We also note that the activation energies increase for a given metal with the size of the alkane and that the activation energies for a given alkane are close for Sc and Lu. We discuss first the relative activation energies for alkanes, and second, we discuss the propene.

(a) Influence of the Alkane. As can be seen from Figure 10, for a given metal, the activation energies for alkyl group exchange between Cp_2MCH_3 and HR to give Cp_2MR and CH_4 depend on the size of the alkane. Larger alkanes give higher activation energies. It has been shown that the activation energies of these σ-bond metathesis reactions can be related to the charge redistribution that occurs from reactant to product.[32] Two parameters have been used: Δq (charge difference for the metallic fragment between the reactant and the TS) and "pol" (the polarization of the incoming alkane molecule). The values for these parameters are identical for propane and isobutane for a given metal fragment (Table 5). Therefore, the higher activation energies for isobutane relative to propane (Table 5) do not originate from different charge redistributions during the reaction. The larger size of the isobutane is most likely responsible for the higher activation energies.

The activation energies for alkyl group exchange in the reaction of propane with Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 are similar

(32) Barros, N.; Maron, L.; Eisenstein, O. *Dalton Trans.* **2006**, 3052.
(33) Burckhardt, U.; Casty, G. L.; Tilley, T. D.; Woo, T. K.; Rothlisberger, U. *Organometallics* **2000**, *19*, 3830.
(34) Zachmanoglo, C. E.; Docrat, A.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G.; Brandow, C. G.; Bercaw, J. E.; Jardine, C. N.; Lyall, M.; Green, J. C.; Keister, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525.

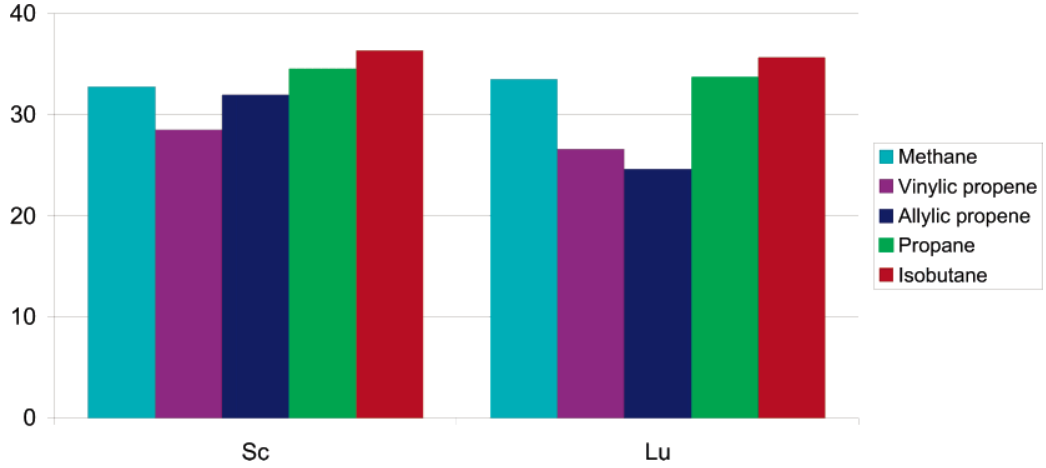


Figure 10. Activation energies (ΔG), in kcal mol^{-1}, for the C−H activation of alkanes and alkenes with Cp_2MCH_3 (M = Sc, Lu).

Table 5. Calculated Activation Energies and Parameters Δq and "pol" for Alkane Activation in the Reaction Cp_2M-CH_3 + HR to Give Cp_2MR + CH_4[a]

	reaction	$\Delta G^{\ddagger}$	Δq	"pol"
Cp_2ScCH_3	propane activation	34.35	−0.20	−0.06
	isobutane activation	36.12	−0.21	−0.05
Cp_2LuCH_3	propane activation	33.38	−0.09	−0.17
	isobutane activation	35.36	−0.10	−0.19

[a] See ref 32 for definitions.

(34.35 kcal mol^{-1} for scandium and 33.38 kcal mol^{-1} for lutetium), as shown in Figure 10. Earlier studies have shown that the smaller ionic radius of Sc (75 pm) compared to Lu (86 pm) makes a reaction at Sc more sensitive to steric effects.[32] Therefore the activation energies will increase more for Sc (vs Lu) with the Cp-to-Cp* replacement. The relative activation energy for the alkyl exchange reaction between the scandocene reactant and HR′ is therefore under significant steric control. The reaction is hampered for large alkanes and probably more for Sc than Lu.

(b) Reactions with Propene. The main difference between Sc and Lu is the stability of the π-adduct of propene. The π-complex is more stable with Lu, although it has not been isolated. In the absence of back-donation, the alkene ligand is only weakly bonded to the metal and the interaction between the metal and the propene is essentially electrostatic, as shown by the NBO analysis in the case of $Cp_2LuCH_3(\eta^2\text{-}CH_2{=}HCH_3)$, **7**. The electrostatic interaction between the metal and propene is most conveniently analyzed in terms of the charge on the entire metallocene fragment. The charge on the Cp_2Lu fragment in Cp_2LuCH_3 is equal to +0.69. In Cp_2ScCH_3, the bonds between Sc and the ligand have a stronger covalent character, which decreases the positive charge on the metal; the charge on the Cp_2Sc fragment is equal to +0.56. In Cp_2YCH_3, the charge on the Cp_2Y fragment is +0.68 and the ionic radius is larger than that of Lu (1.019 vs 0.977).[32] This is consistent with the alkene adducts observed for Cp^*_2YR (R = primary alkyl)[35] and the absence of an observable propene adduct in the case of Cp_2ScCH_3. The propene adduct should be even less favored in $Cp^*_2ScCH_3$ because of the larger steric hindrance between the metal fragment and the olefin.

Although the geometry of the propene is hardly modified by coordination to the metal, the π-electron density is slightly stabilized by the electron-deficient metal center, as shown by the second-order perturbation theory in the NBO analysis. This stabilizing interaction does not exist with an alkane because the electron density of a C−H bond is significantly less perturbed by the metal even in an agostic interaction. There is therefore no methane adduct for Sc and no significant ones for Lu. Thus, in the case of Cp_2ScR, there is no preference for the propene (vs methane) to interact with the metal. In contrast, Cp_2LuR prefers to interact with propene when R is either methyl or isobutyl. These stabilizing interactions between the Lu fragment and the propene are maintained in the transition states, which results in Cp_2LuR having lower activation energies for all reactions involving propene. Therefore, Cp_2LuR reacts preferentially with alkene over alkane. It also accounts for the lower activation energy for the allylic propene activation compared to the vinylic activation because the interaction between the π orbital of propene and Lu is more efficiently maintained at the transition state for the former. Thus, the successive reactions of propene and alkane in the hydromethylation of the propene are possible for Sc but less favored for Lu. The reactivities of Cp_2ScR and Cp_2LuR are determined by the relative coordination energies of σ- and π-bonded substrates, which are partly determined by electronic factors reinforced by steric effects.

Conclusion and Perspectives

In this paper, it has been possible to rationalize some experimental observations on the catalytic properties of a scandocene complex. In particular, in agreement with the observations of Sadow and Tilley[13] and Thompson et al.,[14] it has been possible to demonstrate that, in the presence of scandocene, propene can be converted into isobutane, with a relatively good yield, in the presence of CH_4. Moreover, it has been shown that, mainly for the second step of the catalytic cycle, vinylic and allylic activations of propene become competitive, which accounts for the secondary products. These reactions, although releasing isobutane, destroy the catalyst since no regeneration, from C−H activation of methane, is possible.

In the case of the lutenocene catalyst, even though propene insertion is the major reaction for the methyl complex, all reactions involving propene are possible, which is disfavorable for selectivity. The reactivity pattern is even less favorable for the second catalytic step, since methane activation is not competitive with the vinylic and allylic activation of propene. Thus, the reaction cannot be catalytic and the highest possible

(35) Casey, C. P.; Tunge, J. A.; Lee, T. Y.; Fagan, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2641.

yield of isobutane would correspond to one molecule of isobutene for one molecule of catalyst.

The difference in reactivity between the scandocene and lutenocene complexes has been investigated. Rather than the classical steric explanation, based on the differences in sizes of the two metals, we have proposed an electronic argument. This is based on a difference in the stabilities of propene π-adducts for the two metals. This difference, which is found to be around 4 kcal mol^{-1} in favor of lutenocene, is also observed in the activation energies. This stronger interaction with the π-system is more stabilizing for the more electron-deficient Lu center. Thus, the lutenocene favors all reactions with propene over reactions with alkanes, since σ-adducts of alkane are not so stabilizing. Steric factors cannot be neglected, however, and it was found that they mostly influence the relative reactivity of alkanes. In order to gain more insight into the influence of electronic and steric factors, similar studies with the *ansa*-(silylene)metallocenes are being carried out. In this system, both electronic and steric effects change relative to the $Cp^*_2MCH_3$ analogues. Indeed, the metal should be more electron deficient and the coordination site less crowded than in Cp_2MCH_3. These effects have in fact been observed in recent studies of $[Me_2Si(C_5Me_4)_2]ScR$ *ansa* complexes.[37]

Acknowledgment. N.B. thanks the CEA for a Ph.D. fellowship. The authors thank the CALMIP for generous donations of computational time. The authors thank the PICS 3442 for collaboration with Berkeley for financial support. T.D.T. acknowledges support from the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Sciences, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF000098.

Supporting Information Available: The Cartesian coordinates, the electronic energy, and free energies of all the optimized structures are available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

OM060498Z

(36) Perrin, L; Maron, L.; Eisenstein, O. *Faraday Discuss.* **2003**, *124*, 27.

(37) Fontaine, F. G.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2005**, *24*, 4340.

A DFT investigation of the catalytic hydromethylation of α-olefin by Scandocene – Part II : Influence of the ansa ligand on propene and isobutylene hydromethylation

Noémi Barros[a,b,c], Odile Eisenstein[b,*], Laurent Maron[a,*] and T. Don Tilley[d,*]

a) LPCNO, CNRS, UPS, INSA, 135 avenue de Rangueil, 31077, Toulouse cedex, France.
b) Institut Charles Gerhardt, CNRS, Université Montpellier 2 Case Courrier 1501, 34095 Montpellier Cedex 05, France.
c) ICSM, CEA Valrhô, BP 17171, 30207 Bagnols sur Cèze cedex, France.
d) Department of Chemistry, University of California, Berkeley, California 94720-1460.

Abstract

DFT(B3PW91) calculations have been carried out for the hydromethylation of propene and isobutylene in presence of *ansa*-$Me_2Si(C_5Me_4)_2ScCH_3$, modelled by $H_2Si(C_5H_4)_2ScCH_3$. The calculations show that the hydromethylation of isobutene could be catalytic, but not that for propene, because of a proper combination of electronic and steric factors. Several side-reactions have also been considered. Calculations show that the ansa complex favors the coordination of an olefin over that of methane, because of its exalted Lewis acidity, which disfavors catalysis. In the case of the more bulky isobutylene, the coordinated olefin complex is less energetically favored, allowing the alkane to approach the metal and thus favoring the catalytic reaction.

Introduction

The functionalization of single bond and notably of carbon-hydrogen bonds has been a long-term goal for its potential applications in the selective synthesis of fine chemical. Transition metal complexes have had a key role to play in the crucial C-H activation step.[1] The functionalization of olefins by lanthanide or related metal complexes has been widely studied. While stoichiometric reactions have been well established, catalytic reactions are considerably more scarce,[2,3] especially in the case of hydromethylation.[4,5]

We have been interested in the hydromethylation reaction of olefin catalyzed by $(C_5Me_5)_2ScCH_3$, $Cp^*_2ScCH_3$. Experimental results suggest that the reaction of hydromethylation occurs by insertion of the olefin into the Sc-methyl bond, followed by the activation of methane in a concerted metathesis step (Figure 1). This last step regenerates the catalyst $Cp^*_2ScCH_3$ and releases the product of addition of methane across the olefin.[4] The challenge in this reaction is to avoid the unwanted side-reactions and in particular the olefin polymerization. Experimental results have shown that the ansa complex $Me_2Si(C_5Me_4)ScMe$, **1**, reacts twice as fast with methane than Cp^*_2ScMe, **2**, and is an efficient catalyst for the addition of methane across the double bond of secondary terminal olefins.[5] In contrast, the same catalyst is inefficient for primary terminal olefins such as propene. For instance, **1** exhibits far less selectivity for isobutane formation as compared to **2**.[4] Furthermore it has been shown that that propene inserts into the Sc-Me bond of **1** to produce the isobutyl complex but the catalytic transformation of the methane does not occur.

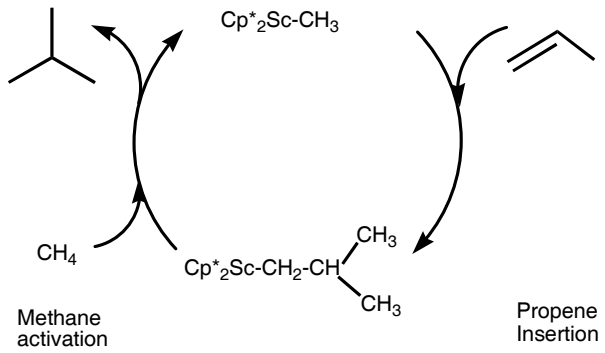


Figure 1. Postulated mechanism for the hydromethylation of propene

Computational studies can be useful to get further insight in these questions. Earlier computational studies on closely related complexes have shown that the energy profiles of the hydromethylation of propene by Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3 ($Cp = C_5H_5$) results from a subtle balance between the Lewis acidity of the metal fragment and steric factors.[6] Metal Lewis acidity favors the coordination of the olefin, which is a better Lewis base than methane. However steric factors, directly related to the ion size, disfavor the coordination of the olefin for metals with a small ion radius and thus favors the hydromethylation reaction. We want to extend our studies to ansa complexes and show that similar arguments account for the catalytic hydromethylation in the case of secondary terminal olefins but not in the case primary terminal olefins. Related computational studies, have shown the importance of the steric factors and the role of the ansa ligand on σ bond metathesis.[7] The effect influence of ansa bridge has been probed by a combination of IR spectroscopy, electrochemistry and computational studies in the case of zirconocene.[8]

We use DFT calculations to analyze the energy profiles for the hydromethylation of olefins (propene and isobutylene) with the ansa complex $Me_2Si(C_5Me_4)_2ScCH_3$, **1**, modelled by $H_2Si(C_5H_4)ScCH_3$, named Op_2ScCH_3, $\mathbf{1_H}$. The present results are compared with those obtained previously on a non-ansa complex, Cp_2ScCH_3, for a better understanding of the role of the ansa ligand.

Computational details.

Calculations were carried out at the DFT level using the hybrid functional B3PW91[8] with the Gaussian 98 suite of programs.[9] Scandium has been treated with a RECP from the Stuttgart group[10] and the corresponding optimized basis set, augmented by a set of f polarization function. Si was also treated with a large core RECP in combination with the adapted basis set, augmented by a polarization d function (exp = 0.284). An all-electron 6-31G(d,p) basis set is used for C and H.[11] Geometry optimizations were carried out without any symmetry restriction. The nature of the extrema (minimum or transition state) was verified with analytical frequency calculations. ZPE and entropic contributions were calculated using the approximation of harmonic frequencies. The results are discussed in term of Gibbs free energies G, calculated for T = 298.15K but it has been verified that using G, E and E+ZPE gives similar results. The population analysis was carried out using the NBO method.[12]

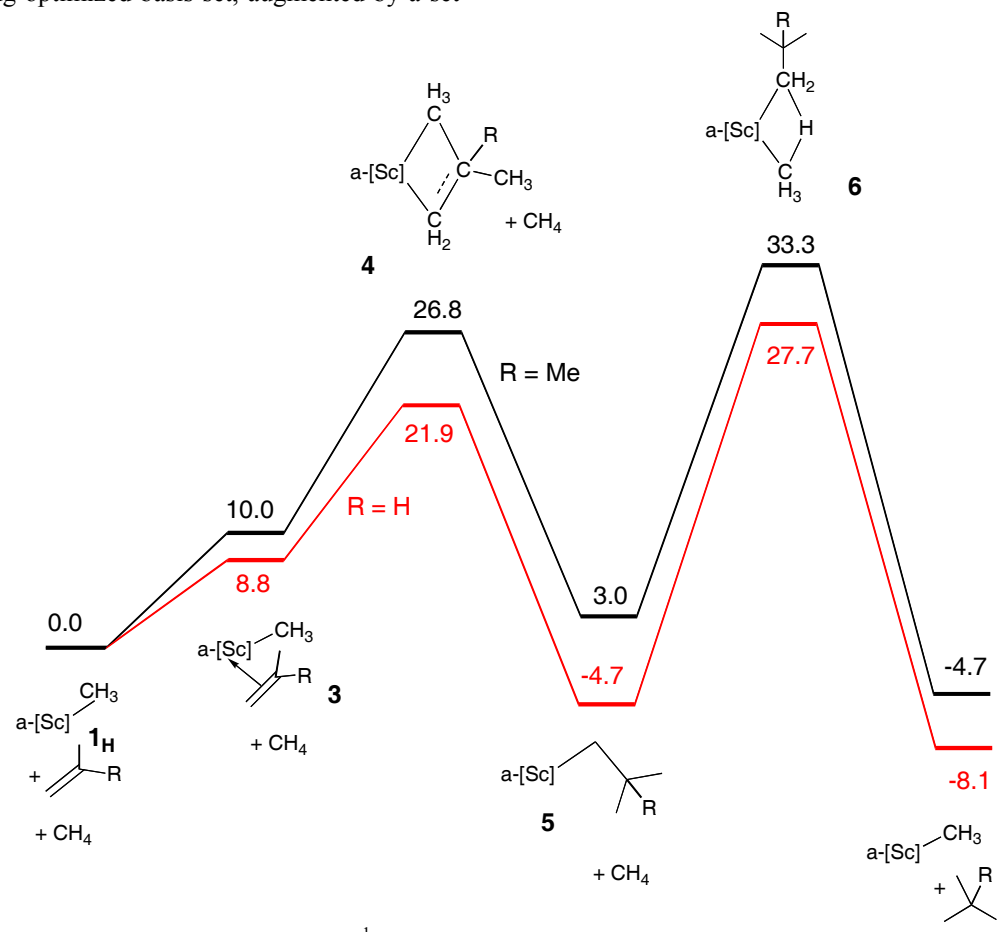


Figure 2. Gibbs free energy profile (kcal mol^{-1}) of the hydromethylation of propene (red) and isobutylene (black) with Op_2ScCH_3. a-[Sc] = Op_2Sc.

Results

Hydromethylation of propene by Op_2ScCH_3.

a) The hydromethylation pathway

The Gibbs free energy profile of the two-step reaction presented in Figure 2 is similar to that found for the reaction with Cp_2Sc-CH_3 and only a brief description is necessary.[6] The propene binds only weakly to Sc via its π- bond to form, **3**, because of the lack of backbonding interaction. The Gibbs free energy of coordination of the propene is thus dominated by the entropic term and the coordination of propene is endergonic by 8.8 kcal mol^{-1}. The insertion of the propene occurs via a 4-center transition state, **4**, with a free energy of 13.1 kcal mol^{-1} above the propene adduct. The overall activation energy for the propene insertion is 21.9 kcal mol^{-1}and the resulting isobutyl complex $Op_2ScCH_2CH(CH_3)$, **5**, is formed in an exergonic manner (ΔG_0 = -4.7 kcal mol^{-1}).

The reaction of methane with the isobutyl complex releases isobutane and regenerates the catalyst. This step is also exergonic with a ΔG_0 of -3.4 kcal mol^{-1} relative to the isobutyl compound and of -8.1 kcal mol^{-1} relative to the separated reactants, Op_2ScCH_3 and propene. No adduct of methane is found as an intermediate before the 4-member transition state of the σ-bond metathesis, **6**. The activation energy of this elementary step is 32.4 kcal mol^{-1} (27.7 kcal mol^{-1} above the separated reactants). The transition state yields directly separated Op_2ScCH_3 and isobutane.

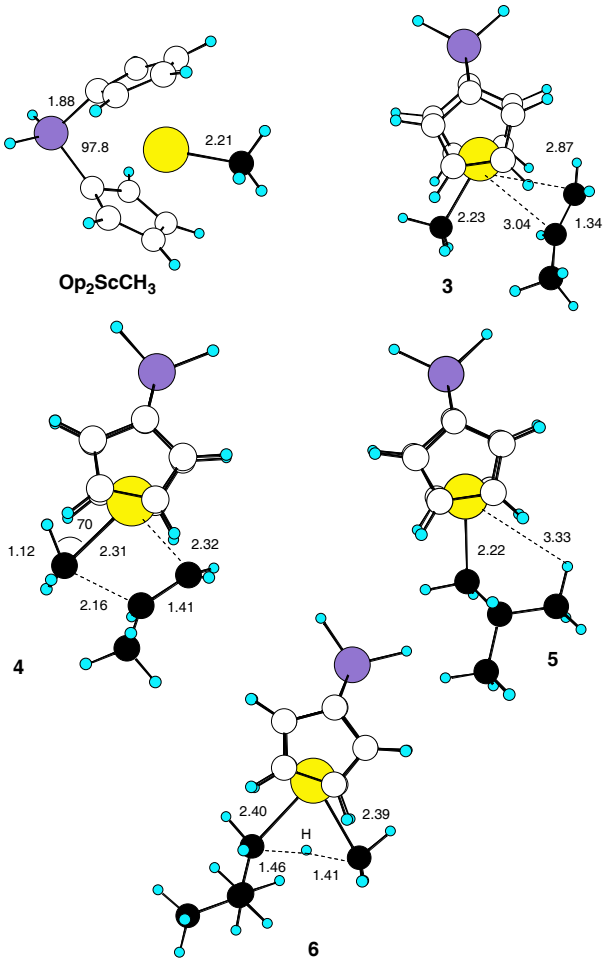


Figure 3. Optimized structures (distances in Å, angles in degrees) of the extrema for the hydromethylation of propene by Op_2ScCH_3.

The optimized geometries of the minima and transition states are shown in Figure 3. In Op_2ScCH_3, the Sc-C bond length is 2.21 Å and the absence of agostic interaction is indicated by the direction of the C_3 axis of the methyl group, which is aligned with the Sc-C_a axis. The Sc-Cp_{ct} (ct = cyclopentadienyl center) distance is 2.17 Å and the angle between the two Sc-Cp_{ct} directions is 130°, which is 7° less than in Op_2ScCH_3.

In the adduct **3**, the propene is almost planar with a C=C distance equal to that of free propene (1.34 Å). The propene is η^2-bonded with a slight shift of Sc towards the less substituted carbon (2.87 Å versus 3.04 Å for the substituted carbon), which is associated with the higher electron density on the less substituted propene carbon. The geometry of the metal fragment, which is essentially not affected by coordinated propene, resembles that of Op_2ScCH_3; for instance the Sc-C(Me) distance is lengthened by only 0.02 Å. These geometrical features are indicative a weak bonding interaction between propene and Op_2ScCH_3 and account for the endergonic formation of this complex.

The transition state, **4**, for the insertion of propene into the Sc-CH_3 bond has a planar 4-member ring formed by Sc, the carbon of the methyl group and the two carbons of the propene π-bond. The two Sc-C bond lengths are essentially equal (2.31 and 2.32 Å) and the C-C distance is equal to 1.41 Å. The C_3 axis of the methyl group points towards the closer carbon of propene. As a result, one of the hydrogens of the methyl group is pushed towards Sc. This lengthens the corresponding C-H bond to 1.12 Å, indicating the formation of an agostic interaction. This is further supported by the second order pertubation analysis from the NBO analysis, which confirms that the $\sigma_{C\text{-}H}$ orbital interacts with an empty Sc d orbital.

The isobutyl complex $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$, **5**, yield by the insertion of propene into the Sc-Me bond, has no remarkable structural features. The Sc-C bond length is equal to that in the methyl complex and all hydrogens are far from the metal showing the absence of agostic interaction. The transition state, **6**, for the reaction of the isobutyl complex with CH_4 to form $Op_2Sc\text{-}CH_3$ and isobutane has the geometrical features previously noted for σ bond metathesis reaction. The squashed Sc-C-H-C rhombus with a C-H-C angle of 180° is characteristic of a proton transfer between the two alkyl groups (the NBO charge of the transferring H is +0.26). The proton is closer to the methyl (1.41 Å) than to the isobutyl group (1.46 Å) in agreement with the Hammond postulate. At the transition state, the sp^3 lone pairs of the carbon nearer to the metal are significantly oriented towards the transfering proton, in order to optimize the interaction with the latter. The loss of interaction between the alkyl groups and the scandium is partially compensated by the agostic interactions at the α-carbons of the methyl and isobutyl groups. These features (free energy profiles and geometries of extrema) are very similar to those found in the study of the hydromethylation of propene with $Cp_2Sc\text{-}CH_3$ and subtle differences will be discussed later.

b) The side-reactions

The main reaction path, which gives the expected isobutane, has two individual steps with relatively large activation energies. Other reactions could lead to by-products and/or prevent the regeneration of the catalyst. In the following, the free energy of reactions and activation energies of several plausible reactions described in Figure 4, are shown in Table 1. Exergonic reactions whose activation energies differ by less than 5 kcal mol^{-1} will be considered as able to give side-products, in parallel to the main hydromethylation reaction (this value stems from the currently recognized accuracy of computations).

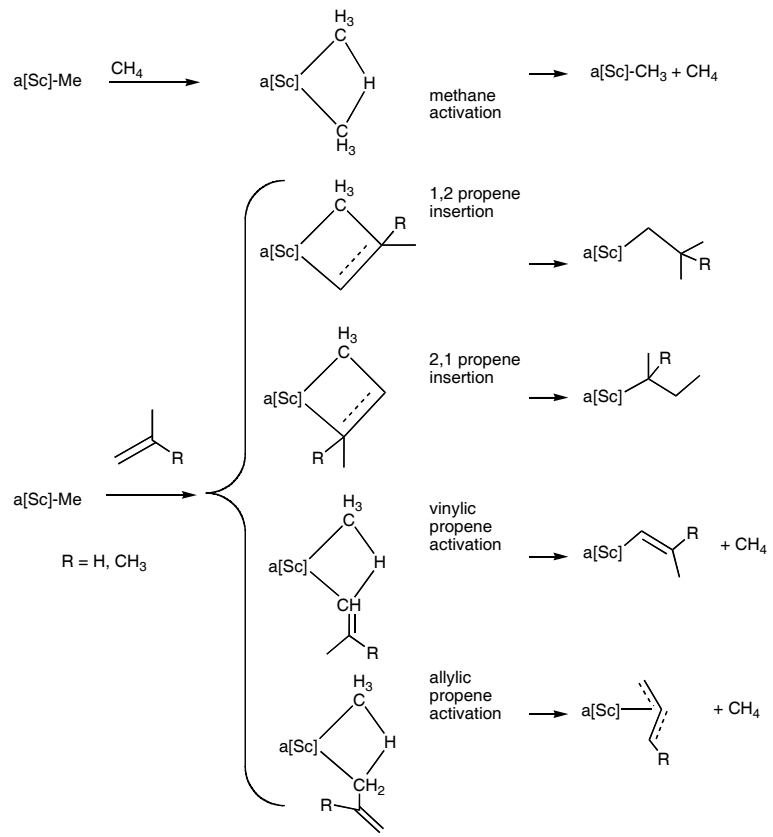


Figure 4. Schematic representation of possible reactions forming an alkane derivative between Op_2ScCH_3, CH_4 and propene , a[Sc] = ansa-Cp_2Sc.

Reactant	Reaction	ΔG_0	$\Delta G^{\ddagger}$
	1,2 Propene insertion	-4.7	21.9
	2,1 Propene insertion	2.2	26.2
Op_2ScCH_3	Methane activation	0.0	30.6
	Allylic Propene activation	-15.3	28.5
	Vinylic Propene activation	-4.5	26.6
$Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$	1,2 Propene insertion	-4.8	32.3
	Methane activation	-3.4	32.4
	Allylic Propene activation	-18.7	30.7
	Vinylic Propene activation	-7.9	26.1

Table 1. Energetics for reactions involving propene with Op_2ScCH_3 and $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$. Gibbs free energies, ΔG, are given in kcal mol^{-1} relative to the associated reactants. See Figure 4 for definition of the reactions.

In our previous study of the hydromethylation of propene with Cp_2ScCH_3,[6] it has been established that only the reactions shown on Figure 4 had activation energies sufficiently close to those involved in the hydromethylation process to yield side-products. Since one should not expect major changes in the reactivity pattern between the non-ansa and the ansa species, we have considered the same reactions. In addition, it should be noted that the β-H transfer from the isopropyl group to the coordinated propene, (a type of reaction often considered as mainly responsible for polymerization termination), has been found to have a high activation energy (over 40 kcal mol^{-1}) in our study of hydromethylation with Cp_2ScCH_3.[6] This is in agreement with the computational studies of Ziegler *et al.*[13]: it was noted that the β-H transfer, which is a facile reaction (low energy barrier) in the absence of steric bulk, is strongly disfavored for bulky ligands and substituents. In the systems studied here, the presence of several methyl groups on the alkyl chain and on the olefin should raise sufficiently the energy barrier to make the β-H transfer unlikely. Finally, the β-H elimination was not studied in the present case because we focus on the formation of the alkane with or without regeneration of the catalyst.

The reactions, which have been considered, are the insertion reaction of the propene along the two possible orientations and the C-H activations from the propene. The metal fragment can be Op_2ScCH_3 or the isopropyl intermediate $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$. Table 1 shows that the propene 2,1 insertion in Op_2ScCH_3 is endergonic with a barrier higher than that of the 1,2 insertion of propene. It

was not considered further because we consider only exergonic reactions.

The preferred reaction with Op_2ScCH_3 is the 1,2 insertion and it forms the isobutyl complex. Only the allylic activation of propene would give a significantly more stable product but the associated activation energy is higher by almost 7 kcal mol^{-1}. This difference in activation energy could be sufficient to make the 1,2 insertion the only feasible reaction in the case of Op_2ScCH_3. All activation energies are higher with the $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$ intermediate, as expected from the increased size of the alkyl chain. Two reactions, the vinyl and allylic C-H activations, have barriers lower than the C-H activation of CH_4. These two reactions yield also isobutane but do not regenerate the catalyst. The formation of the allylic complex, which is very thermodynamically favored, (optimized structure shown in Figure 5) would be especially efficient in destroying the catalyst. These results agree with the experimental observations that isobutane is formed in the reaction of $Me_2Si(C_5Me_4)ScCH_3$ with propene, even in the absence of methane, and that the reaction is not catalytic. The reasons for these preferences will be discussed later.

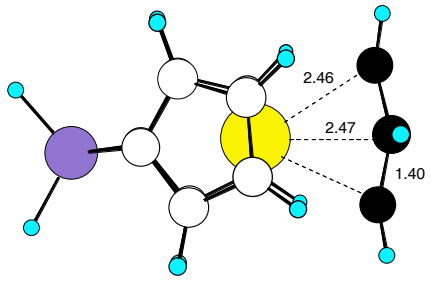


Figure 5. Optimized structure (distances in Å) of $Op_2Sc(\eta^3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2)$.

Hydromethylation of isobutylene by Op_2ScCH_3.

The reaction path for hydromethylation of isobutylene by the ansa complex Op_2ScCH_3 was calculated. The overall features of the extrema are similar to that found for propene: while the distance between Sc and isobutylene is larger than for propene (average 0.2 Å longer), the geometries of the two transition states are very close for isobutylene and propene. The free energy profile from Figure 2 shows that all extrema (intermediates as well as transition states) are at higher energies (4 to 5 kcal mol^{-1}) relative to separated reactants than in the case of propene but the formation of neopentane is still exergonic.

The activation energies for side-reactions shown in Figure 4, are shown in Table 2. The reaction with the lowest activation energy with Op_2ScCH_3 is the 1,2 isobutylene insertion; it forms an intermediate $Op_2ScCH_2C(CH_3)_3$, which is less stable than the separated reactants so that the reverse reaction, the β-Me elimination, has a lower activation energy (23.8 kcal mol^{-1}) and is favored entropically. The vinylic activation of isobutylene has an activation energy only 3 kcal mol^{-1} higher than the 1,2 insertion reaction and lead to more stable products. This could efficiently yield observable species. The allylic activation of isobutene has a high activation energy and should not occur even if it would lead to a stable allylic complex. The 2,1 isobutylene insertion has a significantly higher activation energy, hence isopentyl complex should be formed in negligible quantity resulting in the lack of formation of isopentane in any significant amount. Thus, the steric bulk of the isobutylene raises the activation energy of the reactions, where the two methyl groups have to be near the cyclopentadienyl rings at the transition states. Only the transition state of the vinylic activation of isobutylene is less influenced by these steric interactions since the two methyl groups remain far from the cyclopentadienyl rings.

Reactant	Reaction	ΔG_0	$\Delta G^{\ddagger}$
Op_2ScCH_3	1,2 isobutylene insertion	3.0	26.8
	2,1 isobutylene insertion	7.9	37.0
	Methane activation	0.0	30.6
	Vinylic isobutylene activation	-2.7	29.6
	Allylic isobutylene activation	-12.6	31.3
$Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$	1,2 isobutylene insertion	5.2	37.6
	Methane activation	-7.6	30.3
	Vinylic isobutylene activation	-10.4	30.9
	Allylic isobutylene activation	-20.2	35.7

Table 2. Energetics for reactions involving isobutylene with Op_2ScCH_3 and $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$. Gibbs free energies, ΔG, (kcal mol^{-1}) are given relative the corresponding reactants. See Figures 4 and 6 for definition of the reactions.

These results are in agreement with the experimental observations. The product of vinylic activation of isobutylene, $Me_2Si(C_5Me_4)Sc\text{-}CH{=}C(CH_3)_2$ has been observed but is slowly consumed during the reaction. The intermediate $Me_2Si(C_5Me_4)_2ScCH_2C(CH_3)_3$, resulting from the 1,2 insertion of isobutylene, has not been isolated but has been assigned via incorporation of $^{13}CH_3$. The experiments indicate that the formation of $Me_2Si(C_5Me_4)_2ScCH_2C(CH_3)_3$ is reversible through β-Me elimination, which is well accounted by the endergonic formation of $Me_2Si(C_5Me_4)_2Sc\text{-}CH_2C(CH_3)_3$.

In the case of $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$, the reaction with the lowest activation energy is the C-H activation with methane, which yields the desired neopentane and reforms the catalyst Op_2ScCH_3. The vinylic activation of isobutylene has almost the same activation energy. The other reactions have significantly higher activation energies. These computational results are qualitatively in agreement with the experimental results. It was shown that the

formation of neopentane requires methane and that the reaction is catalytic. No neopentane is formed in absence of CH_4, which suggests that the activation energy of the vinylic activation of isobutylene by $Op_2ScCH_2C(CH_3)_2$ has been underestimated. This is probably due to the lack of methyl groups on the cyclopentadienyl ligands.

Discussion. Comparison between Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3 and between propene and isobutylene.

The activation energies for the reactions studied in this work are given in Figure 6 for Cp_2ScCH_3[6] and Op_2ScCH_3. For sake of discussion, the activation energies for the activation of a primary C-H bond in propane ($\Delta G^{\ddagger}$ = 34.6 and 33.1 kcal mol^{-1} for Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3 respectively) and isobutane ($\Delta G^{\ddagger}$ = 36.1 and 35.8 kcal mol^{-1} for Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3 respectively) have been added.

The activation energies are systematically lower for the ansa Op_2ScCH_3 complex, the difference being larger for reactions involving the propene when it reacts with the π system (insertion and allylic activation) but smaller when it reacts with the vinylic CH bond. The activation energies are similar for Cp_2ScCH_3 and Op_2ScH_3 for alkanes, the difference in activation energies decreasing with the alkane size. There is no marked geometrical difference between the geometries of the transition states for Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3 and in particular the metal-ligand distances are essentially equal. A purely steric interpretation of the difference in activation energies is therefore not sufficient. All reactions with the propene start from the π adduct of propene to the metal. The activation energy $\Delta G^{\ddagger}$ was thus decomposed into two components: the free energy for coordination of the olefin ΔG^{c} and the difference in free energy between the transition state and the π-adduct ΔG^{a}. These values are given for the four reactions studied here between propene and Cp_2ScCH_3 or Op_2ScCH_3

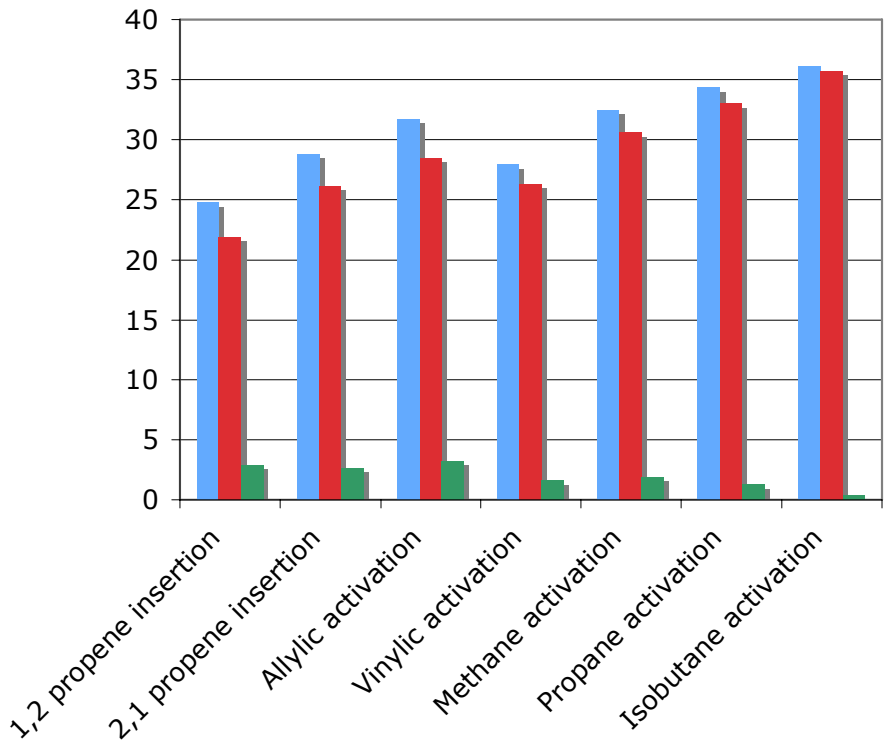


Figure 6. Activation Energies ($\Delta G^{\ddagger}$ in kcal mol^{-1}) with Cp_2ScCH_3 (blue), Op_2ScCH_3 (red) and difference between the two values (green).

Reaction	Cp_2ScCH_3			Op_2ScCH_3		
	ΔG^{c}	ΔG^{a}	$\Delta G^{\ddagger}$	ΔG^{c}	ΔG^{a}	$\Delta G^{\ddagger}$
1,2 propene insertion	11.5	13.3	24.8	8.8	13.1	21.9
2,1 propene insertion	11.6	17.6	28.8	7.7	18.4	26.2
Allylic activation	11.3	20.4	31.7	9.0	19.5	28.5
Vinylic activation	11.5	16.5	27.9	9.7	16.6	26.35

Table 3. Decomposition of the activation energies (kcal mol^{-1}) for the reaction of propene with Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3. See text for definition of terms.

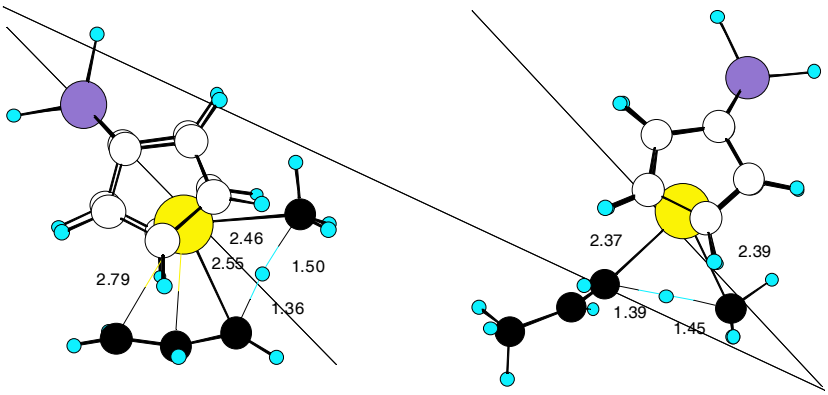


Figure 7. Optimized geometries (distance in Å) of the transition states for allylic (left) and vinylic (right) activation of propene by Op_2ScCH_3.

This analysis shows that the ΔG^a values are similar for Cp_2ScCH_3 and Op_2ScCH_3 and that the lower activation energies for Op_2ScCH_3 originate from a systematically lower (less positive) ΔG^c, indicating a stronger interaction between the olefin π-bond and Sc.

The geometries of the transition states show that the π interactions remain at the transition states (Figure 7). In the case of allylic activation, the propene π-bond of points towards and the allyl ligand is almost formed (Sc-C distances are from 2.8 to 2.55 Å for the two outsides carbons). The transferring proton is closer to the allylic than the isobutyl ligand. In the case of the vinylic addition, the propene π-bond interacts with the metal via one carbon, 2.38 Å from Sc. An NBO analysis confirms this analysis and the second order pertubation term shows that the occupied π orbital of propene interacts with a Sc empty d orbital.

The stronger interaction of the π orbitals of propene with Op_2ScCH_3 than with Cp_2ScCH_3 is due to the smaller angle between the two Cp ligands forced by the ansa group. This smaller angle increases the dipole moment of Op_2ScCH_3 relative to Cp_2ScCH_3. Propene acts as a better coordinating ligand than an alkane, which is a very poor Lewis base. As a consequence, everything being equal, coordination and consequent reactions with propene are preferred over reactions with CH_4. It results that, after propene has inserted into the Sc-CH_3 bond, (the most favorable reaction for Op_2ScCH_3), the following step still involves preferably propene. This preference holds even in the case of $Op_2ScCH_2CH(CH_3)_2$ but the steric effects increase the energies of all intermediates and transition states.

To allow CH_4 to react with the product of olefin insertion, the olefin coordination should be prevented. This can be done by increasing the steric bulk of the olefin, hence a secondary terminal olefin such as isobutylene in place of propene. To analyse further the effect of the replacement of propene by isobutylene, we have carried the energy decomposition scheme as done in the case of propene. The total activation energy has been decomposed in the free energy for coordination of the olefin ΔG^c and remaining ΔG^a in the case of reaction with Op_2ScCH_3.

Reaction	ΔG^c	ΔG^a	$\Delta G^{\ddagger}$
1,2 isobutylene insertion	10.0	16.8	26.8
2,1 isobutylene insertion	10.5	26.5	37.0
Allylic activation	9.3	21.9	29.6
Vinylic activation	10.0	19.7	31.3

Table 4. Decomposition of the activation energies (kcal mol^{-1}) for the reaction of isobutylene with Op_2ScCH_3. See text for details.

Comparing the values of Tables 3 and 4 shows that the coordination energies are weaker for isobutylene (higher free energies of coordination) by as high as 2 kcal mol^{-1}. This has mostly a steric origin because isobutylene is more electron rich than propene. However, the main origin of the higher activation energies for the reactions involving isobutylene compared to propene originate from the other term ΔG^a. Since the geometries of the transition states are essentially the same when the olefin or the alkyl group bonded to Sc change, increasing bulk in the olefin and alkyl group raises the energy of these transition states. The steric effect is maximized in the allylic activation because of the methyl groups of the olefin pointing towards the cyclopentadienyl rings. It is much smaller for the vinylic activation since the two methyl groups remain far from the cyclopentadienyl rings. In total the reaction of the isobutylene is significantly hampered, allowing the methane group to react preferentially with $Op_2ScCH_2C(CH_3)_3$. This favors the catalytic hydromethylation to occur.

Conclusion

The analysis presented here shows how the electronic factors determined by the Lewis acidity of the metal fragment, the Lewis basicity of the organic systems and the steric factors play a role in determining the catalytic properties of metallocene complexes. The key point in this reaction is to manipulate the Lewis acidity/basicity of the metallic and organic species by appropriate steric factors to prevent the metal center to systematically prefer the olefin over the very inert methane. The same argument has been developed in the comparison of Cp_2ScCH_3 and Cp_2LuCH_3. The latter was a stronger Lewis acid and this did not permit the hydromethylation to be catalytic.[6] In the present case, the presence of the ansa group increased the Lewis acidity of the metal fragment which in turn disfavors the catalytic process. The calculations show that the activation energies of all reactions involving the olefin, including the CH vinylic activation are lowered by the interaction between π bond and the metal center. This accounts in particular for the presence of intermediate like $Me_2Si(C_5Me_4)ScCH{=}(CH_3)_2$. These studies illustrate the sensitivity of the catalytic activity to small modifications of the reactants.

Acknowlegement. The French authors thank CALMIP for a generous donation of computational time. NB thanks the CEA for a PhD fellowship. LM thanks the Institut Universitaire de France for funding his junior member position. The French authors thanks the CNRS and the Ministere de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche for funding. They thank also the CNRS for specific financial support of the collaboration with the University of California Berkeley via the PICS 3442.

Supporting Information: List of coordinates, E and G of calculated species. This material is available free of charge via the internet http://pubs.acs.org.

References

1) For reviews, see for instance, Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 113. Crabtree, R. H. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245. Davies J. A.; Watson, P. L.; Greenberg, A.; Liebman, J. F. *Selective Hydrocarbon Activation* VCH Publishers 1990. Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G.; Mobley, T. A.; Peterson, T. H. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154. Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 259. Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879. Guari, Y.; Sabo-Etienne, S.; Chaudret, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1047. Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, *417*, 507.)

2) Molander, G. A.; Romero, J. A. C. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161.

3) For recent papers on hydrosilylation, see for instance Horino, Y.; Livinghouse, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 12. Robert, D.; Trifonov A. A ; Voth, P.; Okuda, J. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 4393. Buch, F.; Brettar, H.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2741. For hydroboration, see for instance Harrison, K. N.; Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9220. For hydroamination, see for instance Gagné, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4108. Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673.

4) Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7971.

5) Fontaine, F. G., Tilley, T. D. *Organometallics* **2005**, *24* 4340.

6) Barros, N.; Maron, L; Eisenstein, O.; Tilley, T. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5699.

7) Woodrum, N. L.; Cramer, C. J. *Organometallics*, **2006**, 25, 68. Lewin, J. L.; Woodrum, N. L.; Cramer, C. J. *Organometallics*, **2006**, *25*, 5906.

8) Zachmanoglou, C. E.; Docrat, A.; Bridgewater, B. M.; Parkin, G.; Brandow, C. G.; Bercaw, J. E.; Jardine, C. N.; Lyall, M.; Green, J. C.; Keister, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9525.

8) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. Perdew, J. P.; Wang, W. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.

9) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, G.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian 98, revision A.9. *Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA*, 1998.

10) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989,** *75*, 173.

11) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.

12) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

13) Margl, P.; Deng, L.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 154.

Chapitre C

Hydrosilylation des alcènes catalysée par des hydrures de lanthanide

C.1 Introduction et données expérimentales

La réaction d'hydrosilylation permet de transformer un alcène en silane selon l'équation suivante (C.1). L'hydrosilylation d'un alcène donné peut conduire à deux isomères différents : le produit dit "linéaire", dans lequel le groupe silyl s'est additionné sur le carbone 1 de la double liaison de l'alcène et l'hydrogène sur le carbone 2, et le produit dit "branché", pour lequel l'addition s'est produite avec la régiosélectivité inverse. Ce dernier présente un grand intérêt car il peut être converti en un alcool secondaire par une oxydation en condition acide ou basique [50].

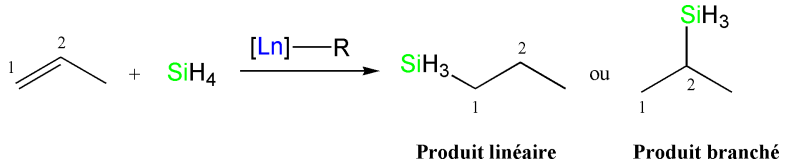


FIG. C.1: Bilan de l'hydrosilylation d'un alcène. Exemple avec SiH_4.

L'utilisation de complexes organométalliques de lanthanides comme catalyseurs d'hydrosilylation a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [82, 135–142]. Les complexes les plus employés sont de type métallocène Cp'_2LnR, avec $Cp' = C_5H_5$ ou C_5Me_5, $Ln = Nd$, Sm, Lu ou Y et $R = H$, CH_3 ou $CH(TMS)_2$. Selon les résultats expérimentaux, ces composés catalysent l'hydrosilylation de divers alcènes avec de bons rendements, souvent supérieurs à 90%. Ainsi que nous le montrerons dans le paragraphe C.1.2, la régiosélectivité de la réaction varie quant à elle en fonction la nature de l'alcène et du silane employés, du catalyseur utilisé et des conditions expérimentales. La plupart des études

sont effectuées avec le phénylsilane $PhSiH_3$, dans un solvant apolaire et aprotique, et à température ambiante ; la réaction est parfois initiée par l'ajout d'une petite quantité de dihydrogène.

C.1.1 Données cinétiques et mécanismes proposés

Nous nous focaliserons à présent la réaction d'hydrosilylation catalysée par les complexes organolanthanides de type métallocène Cp'_2LnR. Selon les études mécanistiques expérimentales, la réaction d'hydrosilylation est d'ordre 0 par rapport à l'alcène et d'ordre 1 par rapport au silane et au catalyseur [82, 137]. Dans le cas de l'hydrosilylation par un catalyseur de type $Cp'_2LnCH(TMS)_2$ ($TMS = SiMe_3$) et en présence de dihydrogène, on observe la formation rapide des composés $CH_2(TMS)_2$ et $PhH_2SiCH(TMS)_2$, ce qui est probablement associé à la formation d'un hydrure de lanthanide Cp'_2LnH par activation du silane ou du dihydrogène. Enfin, la formation d'un disilane, issu d'une réaction de déhydropolymérisation du silane, est parfois observée.

A partir des résultats expérimentaux, deux cycles catalytiques ont été proposés pour décrire le mécanisme d'hydrosilylation catalytique des alcènes par les métallocènes de lanthanides [137, 143] (cf. figure C.2).

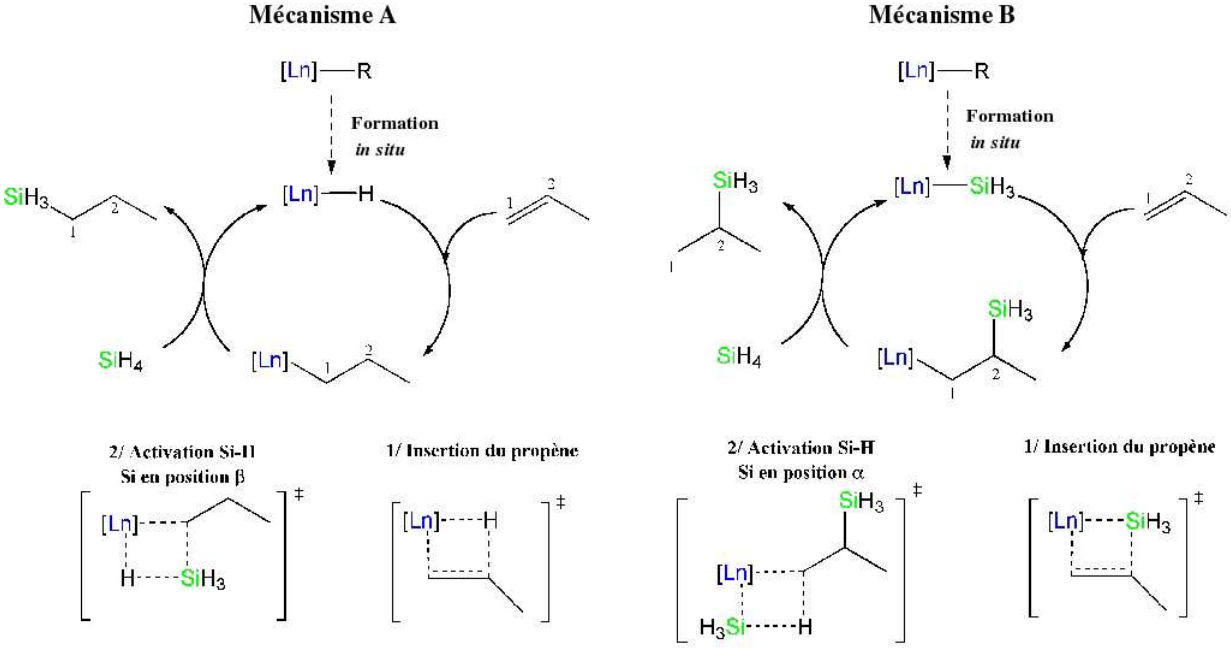


FIG. C.2: Scénarios mécanistiques possibles pour l'hydrosilylation des alcènes catalysée par des complexes organométalliques de lanthanides. Exemple avec le propène et SiH_4. $[Ln]$ représente le fragment métallique Cp'_2Ln

Dans le mécanisme A, l'espèce active est supposée être l'hydrure de lanthanide, généré

in situ par l'activation du silane (ou du dihydrogène s'il est présent) par le complexe organolanthanide, celui-ci tenant alors le rôle de précatalyseur. Ce cycle est constitué de deux réactions élémentaires : la première est l'insertion de l'alcène avec l'orientation 1,2 dans la liaison $Ln - H$ de l'hydrure, pour donner un complexe alkyle ; ce dernier active ensuite une des liaisons $Si - H$ du silane, par un mécanisme de métathèse, avec le silicium en position β par rapport au métal à l'état de transition (cf. figure C.2). Cette réaction libère le produit linéaire d'hydrosilylation et régénère l'hydrure. Un mécanisme analogue a été proposé et validé pour l'hydroboration catalytique des alcènes par des composés de lanthanide [129, 144].

Le mécanisme B implique la formation *in situ* d'un complexe silyle qui constitue alors l'espèce active. Dans ce cas, l'hydrosilylation se produit par une insertion 1,2 de l'alcène dans la liaison $Ln - Si$ du catalyseur, suivie par l'activation d'une liaison $Si - H$ du silane avec le silicium en position α par rapport au métal à l'état de transition, ce qui libère le produit branché d'hydrosilylation et régénère le complexe silyle. Ce mécanisme est similaire à celui des réactions d'hydroamination [131,145], d'hydrophosphination [130,146] et d'hydrométhylation (cf. chapitre B) catalysées par des organolanthanides.

Ainsi qu'il a été montré dans la littérature [124, 125, 147], le silicium peut se trouver aussi bien en position α qu'en position β dans les états de transition de métathèse. Par conséquent, les deux cycles proposés sont pertinents. Toutefois, selon les expérimentateurs, le chemin A, pour lequel l'espèce active est l'hydrure de lanthanide, est prédominant [82, 137, 138]. En effet, les données cinétiques sont compatibles avec une insertion rapide de l'alcène dans la liaison $Ln - H$, et l'étape limitante serait alors l'activation du silane. La formation de l'isomère branché d'hydrosilylation est alors supposée provenir d'erreurs d'insertion de l'alcène. Cependant, ce type d'erreur est rare et ne suffit probablement pas à justifier pourquoi le produit branché est parfois majoritaire (cf. paragraphe C.1.2).

C.1.2 Evolution de l'efficacité catalytique en fonction des réactifs, du catalyseur et de la température

Les règles gouvernant l'efficacité catalytique ainsi que la régiosélectivité de l'hydrosilylation sont difficiles à déterminer. En effet, les résultats expérimentaux semblent varier de façon drastique en fonction non seulement des réactifs employés, mais également du catalyseur choisi et de la température de la réaction.

Influence des réactifs

La table C.1 présente l'évolution des résultats expérimentaux en fonction du silane employé, pour un alcène donné et dans des conditions expérimentales fixées. On observe

une nette diminution du rendement avec la substitution du silane. De plus, les dérivés du phénylsilane semblent être plus efficaces que les silanes n-linéraires. C'est pourquoi le phénylsilane est employé dans la plupart des études expérimentales. L'effet de la substitution du silane sur la régiosélectivité de l'hydrosilylation est quant à lui difficile à analyser.

Silane	Rendement (%)	Isomère linéaire (%)
$PhSiH_3$	87	31
$PhMeSiH_2$	82	13
$PhMe_2SiH$	0	n.d.
$n-C_6H_{13}-SiH_3$	64	23

TAB. C.1: Influence de la substitution du silane sur le rendement et la régiosélectivité de l'hydrosilylation. Conditions expérimentales : catalyseur= $Cp_2^\star NdH$, alcène=styrène, température=80°C, absence H_2, solvant=benzène, temps=2 jours [135]

En ce qui concerne l'évolution du rendement et de la régiosélectivité de l'hydrosilylation en fonction de l'alcène employé, certaines tendances générales peuvent être dégagées (cf. table C.2). Globalement, on peut observer que le rendement et le turn-over de la réaction sont d'autant plus faibles que la double liaison est substituée. La régiosélectivité semble liée au type d'alcène : le styrène et ses dérivés conduisent de préférence au produit branché, alors que les alcènes n-linéaires sont convertis principalement en produit linéaire. Cependant, en raison du grand nombre d'exceptions observées, il est difficile, à partir des seules données expérimentales, de relier de façon systématique la substitution de l'alcène et le rendement ou la régiosélectivité de la réaction d'hydrosilylation.

Influence du catalyseur

Le rendement et surtout la régiosélectivité de l'hydrosilylation sont également influencés par le métallocène employé. La table C.3 présente l'évolution des résultats d'hydrosilylation du 1-décène avec la substitution du lanthanide ou le changement des ligands. Quel que soit le catalyseur, le rendement est élevé, mais fluctue de 83 à 98%. Pour un ligand donné, les lanthanides de la fin de la série (Yb, Lu), qui possèdent le plus petit rayon ionique, conduisent à la formation exclusive du produit linéaire d'hydrosilylation ; au contraire, dans le cas des lanthanides du début de la série (La, Nd, Sm), la formation du produit branché est également observée. De plus, pour un métal donné, l'ouverture de la sphère de coordination par l'utilisation d'un ligand ponté de type *ansa* semble favoriser la formation du produit branché.

Alcène	Réf.	Rendement (%)	T.O.F. (h^{-1})	Isomère linéaire (%)
	a)	87	n.d.	31
	a)	87	n.d.	> 99
	a)	19	n.d.	> 99
H	b)	98	25	< 1
Me	b)	85	12	< 1
Et	b)	98	10	< 1
	b)	74	120	24
	b)	96	10	100
	b)	98	10	100

TAB. C.2: Influence de la substitution de l'alcène sur le rendement et la régiosélectivité de l'hydrosilylation. T.O.F. : fréquence de turn-over. Conditions expérimentales : a) catalyseur= $Cp_2^\star NdH$, silane= $PhSiH_3$, température=80°C, absence H_2, solvant=benzène, temps=2 jours [135] b) catalyseur= $Me_2SiCp"_2SmCH(TMS)_2$, silane = $PhSiH_3$, température=23°C, pression H_2 =1 atm, solvant=benzène-*d6* [137]

Influence de la température

Enfin, la température de réaction semble avoir un effet important aussi bien sur le rendement de l'hydrosilylation que sur sa régiosélectivité. Ainsi que l'indique la table C.4 dans le cas de l'hydrosilylation du 1-hexène, bien que la fréquence de turn-over augmente de façon constante avec la température, le rendement final est maximal pour une température de 23°C. Ceci indique la présence de réactions parasites non productives pouvant entrer en compétition avec la réaction d'hydrosilylation, ce qui entraîne une diminution du rendement pour les hautes températures. Enfin, la régiosélectivité semble être influencée par la température, mais aucune tendance claire ne peut être dégagée.

Catalyseur	Rendement (%)	Isomère linéaire (%)
$Cp^{\star}_2LaCH(TMS)_2$	90	66
$Cp^{\star}_2NdCH(TMS)_2$	85	76
$Cp^{\star}_2SmCH(TMS)_2$	90	92
$Cp^{\star}_2YbCH(TMS)_2$	91	100
$Cp^{\star}_2LuMe(THF)$	98	100
Cp^{TMS}_2SmMe	83	87
$Cp_2SmCH(TMS)_2$	98	99
$Me_2SiCp"_2SmCH(TMS)_2$	98	33

TAB. C.3: Influence du catalyseur sur le rendement et la régiosélectivité de l'hydrosilylation ($Cp^{TMS} = C_5H_4SiMe_3$, $Cp" = C_5Me_4$). Conditions expérimentales : alcène=1-decène, silane $= PhSiH_3$, température ambiante, absence H_2, solvant=cyclohexane, temps=4 jours [138]

Température (°C)	Rendement (%)	T.O.F. (h^{-1})	Isomère linéaire (%)
-30	59	12	39
0	63	35	36
23	74	120	24
60	64	400	33
90	49	> 1000	49

TAB. C.4: Influence de la température sur le rendement et la régiosélectivité de l'hydrosilylation. T.O.F. : fréquence de turn-over. Conditions expérimentales : catalyseur $= Me_2SiCp"_2SmCH(TMS)_2$, silane= $PhSiH_3$, alcène=1-hexène, pression (H_2)=1 atm., solvant=benzene-d6 [137]

C.1.3 Objectifs de l'étude théorique

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, deux cycles catalytiques ont été proposés pour la réaction d'hydrosilylation. Selon les expérimentateurs, le mécanisme faisant intervenir l'hydrure de lanthanide est prépondérant. Cependant, la formation de produits branchés d'hydrosilylation est alors difficile à expliquer. De plus, ces deux mécanismes ne tiennent pas compte des réactions parasites possibles, qui, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, peuvent altérer de façon non négligeable l'efficacité catalytique.

Dans une première section, nous nous intéresserons à l'hydrosilylation du propène par SiH_4 catalysée par l'hydrure de samarocène Cp_2SmH. L'objectif de cette étude est de déterminer le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation pour ce système modèle. La réaction se produit-elle préférentiellement selon le cycle "expérimental" A, pour lequel l'espèce active est l'hydrure de samarium, ou plutôt selon le cycle "alternatif" B, catalysé par le complexe silyle ? Afin de compléter l'étude mécanistique, la possibilité de réactions secondaires, telles l'activation allylique du propène, sera également envisagée.

Une seconde étude sera consacrée à l'effet de la substitution de l'alcène sur le méca-

nisme déterminé précédemment. L'étude de l'hydrosilylation de l'isobutène et de l'hexène nous permettra de montrer que les effets de la substitution de l'alcène sont principalement stériques ; par conséquent, le propène est un bon modèle électronique pour des alcènes plus substitués. De plus, la substitution de l'alcène permet de défavoriser certaines réactions, ce qui selon le cas peut entraîner une augmentation ou un diminution du rendement d'hydrosilylation.

Afin d'analyser l'effet de la substitution du silane, nous étudierons ensuite l'hydrosilylation du propène par la série SiH_4, $MeSiH_3$, Me_2SiH_2 et Me_3SiH. En accord avec les résultats expérimentaux, nous vérifierons que la substitution des hydrogènes du silane par des groupes méthyle induit une diminution conséquente du rendement. Enfin, nous nous intéresserons à un système plus réaliste : l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane $PhSiH_3$. En analysant les spécificités de ce silane par rapport aux silanes n-linéaires, nous justifierons pourquoi il permet d'obtenir d'excellents rendements d'hydrosilylation.

C.2 Hydrosilylation du propène par SiH_4

L'objectif de cette section est de déterminer le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation dans le cas d'un système modèle : l'hydrosilylation du propène par SiH_4 catalysée par l'hydrure de samarocène Cp_2SmH. La possibilité de réactions parasites, pouvant conduire à la formation de produits secondaires et diminuer les rendements d'hydrosilylation sera également envisagée.

Dans un premier temps, nous effectuerons un bilan des différentes réactions pouvant intervenir entre un complexe métallocène de samarium, le propène et le silane SiH_4. Nous déterminerons ensuite par quel mécanisme préférentiel se produit l'hydrosilylation du propène par SiH_4 en présence du complexe Cp_2SmH : s'agit-il d'un cycle insertion/activation catalysé par l'hydrure (mécanisme A) comme postulé expérimentalement, ou l'espèce active est-elle dans ce cas le complexe silyle (mécanisme B) ? Enfin, quel est l'impact des réactions secondaires sur le rendement et la régiosélectivité de la réaction ? Pour plus de clarté, le fragment métallique Cp_2Sm sera par la suite noté $[Sm]$. Pour chaque réaction considérée, le chemin réactionnel complet a été déterminé et les grandeurs réactionnelles ΔG^0 et $\Delta G^\ddagger$ calculées.

C.2.1 Choix des réactions secondaires envisagées

A partir d'un mélange réactionnel contenant le complexe de samarium $[Sm] - R$ (R =hydrure, alkyle, silyle...), du propène et SiH_4, les réactions suivantes peuvent être envisagées :

Réactions avec le propène

Insertions L'insertion du propène dans la liaison $Sm - R$ du complexe peut se produire avec l'orientation 1,2 ou l'orientation 2,1 (cf. figure C.3) à l'état de transition. Par abus de langage, on parlera alors d'insertion 1,2 ou 2,1.

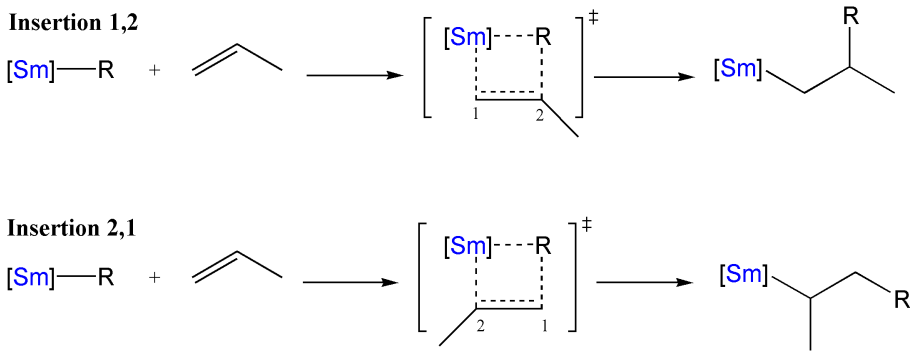


FIG. C.3: Insertion du propène dans la liaison $Sm - R$

Activations C-H Le complexe $[Sm] - R$ peut également activer une liaison $C - H$ du propène. Parmi les différentes possibilités d'activation, nous ne considérerons que l'activation d'une liaison $C_1 - H$ vinylique, ou activation vinylique, qui conduit à la formation du complexe $[Sm] - CH = CH - CH_3$, et l'activation d'une liaison $C_3 - H$ allylique, ou activation allylique, qui donne un composé de type allyle $[Sm] \cdots CH_2 - CH = CH_2$ (cf. figure C.4). Dans ce dernier, les électrons π sont délocalisés et l'interaction au métal s'effectue par les trois carbones. En raison de cette délocalisation, le complexe allyle est très stable.

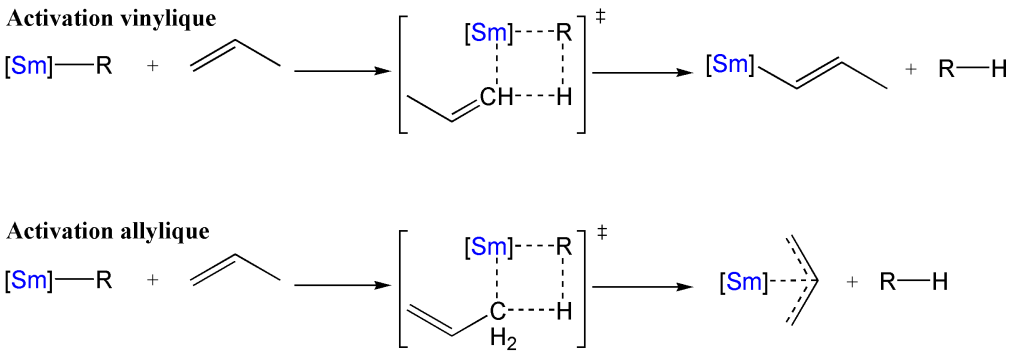


FIG. C.4: Activations vinylique et allylique du propène par le complexe $[Sm] - R$

L'activation de la liaison vinylique $C_2 - H$ ne sera pas envisagée, car elle semble très peu probable pour des raisons d'accessibilité. Enfin, ainsi qu'il a été montré expérimentalement

et théoriquement, les états de transition d'activation $C-H$ faisant intervenir un carbone en position β sont fortement déstabilisés [62, 148, 149]. Par conséquent, ces réactions, inaccessibles cinétiquement, ne seront pas considérées dans cette étude.

Activations C-C Selon la littérature, l'activation de liaisons $\sigma(C-C)$ est fortement défavorisée cinétiquement par rapport aux activations $C-H$. En effet, ces réactions font intervenir un carbone en position β à l'état de transition. La possibilité d'activation $C-C$ des alcènes et alcanes ne sera donc pas envisagée.

Réactions avec SiH_4

Deux possibilités sont envisageables pour l'activation d'une liaison $Si-H$ du silane. A l'état de transition, le silicium peut se placer en position α par rapport au métal (cf. figure C.5). Le produit obtenu est alors le complexe silyle $[Sm]-SiH_3$. Par la suite, cette réaction sera notée "activation $Si(\alpha)-H(\beta)$". Le silicium peut également se placer en position β à l'état de transition, ce qui conduit à la formation du complexe hydrure $[Sm]-H$. Cette réaction sera notée "activation $Si(\beta)-H(\alpha)$". Selon la littérature [124,125], contrairement au carbone, le silicium stabilise les deux types d'états de transition, les deux réactions d'activation devraient donc être cinétiquement accessibles.

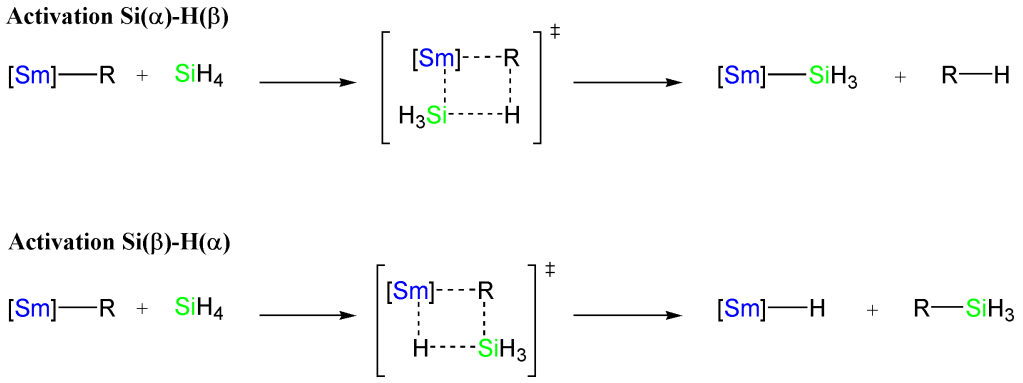


FIG. C.5: Activations Si-H du silane par le complexe $[Sm]-R$

C.2.2 Détermination du mécanisme catalytique

Etude du mécanisme « expérimental » A

Ainsi qu'il a été mentionné précédemment, le mécanisme postulé expérimentalement (mécanisme A), catalysé par le complexe hydrure $[Sm]-H$ (**1**), est composé de deux étapes élémentaires. La première est l'insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm-H$ de l'hydrure, qui donne le complexe propyle $[Sm]-CH_2-CH_2-CH_3$ (**2**) ; la seconde est

l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane par ce dernier, qui libère le produit linéaire d'hydrosilylation $SiH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ et régénère l'hydrure **1**.

Réactivité du complexe hydrure 1 La première étape élémentaire du cycle A est l'insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm - H$ de l'hydrure **1**. En présence de propène et de silane dans le milieu réactionnel, plusieurs réactions secondaires sont également envisageables : l'insertion 2,1 du propène, les activations allyliques et vinyliques du propène, et les activations $Si(\alpha) - H(\beta)$ et $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane. Les enthalpies libres et les barrières d'activation calculées pour ces réactions sont rassemblées dans la table C.5.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	-10.7	4.8
Insertion 2,1 du propène	-3.6	7.7
Activation allylique du propène	-9.6	9.5
Activation vinylique du propène	+6.2	19.8
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-2.9	13.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.0	8.6

TAB. C.5: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe hydrure $[Sm] - H$ (**1**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

Selon nos résultats, toutes les réactions sont exergoniques, à l'exception de l'activation vinylique du propène. L'insertion 1,2 du propène est la réaction la plus favorable cinétiquement, avec une barrière d'activation inférieure à 5 kcal.mol^{-1}. Par conséquent, le complexe propyle **2** devrait bien être le produit majoritaire de la première étape, et la réaction devrait être rapide à température ambiante. La réaction d'insertion 2,1 du propène étant défavorisée cinétiquement de moins de 3 kcal.mol^{-1} par rapport à l'insertion 1,2, des erreurs d'insertion pourraient également se produire et la formation du complexe isopropyle $[Sm] - CH(CH_3)_2$ (**2**') devrait être observée. En outre, le complexe π-allyle, provenant de l'activation allylique du propène, devrait être formé de façon très minoritaire. Enfin, l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane, qui correspond à un échange formel d'hydrogènes entre le complexe **1** et le silane, est compétitive. Conformément aux résultats théoriques de Perrin *et al.* [124], l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe hydrure **1** est favorable thermodynamiquement mais non compétitive cinétiquement avec l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$.

La réaction d'insertion 1,2 du propène devrait donc se produire majoritairement à partir de l'hydrure **1**. Selon nos calculs, cette réaction débute par une coordination du propène sur le centre métallique, légèrement endergonique de 1.1 kcal.mol^{-1}. Les géométries optimisées du complexe hydrure **1**, de l'adduit précurseur, du produit d'insertion **2** et

de l'état de transition les connectant sont présentées figure C.6. Le tableau C.6 rassemble les principales caractéristiques géométriques de ces structures.

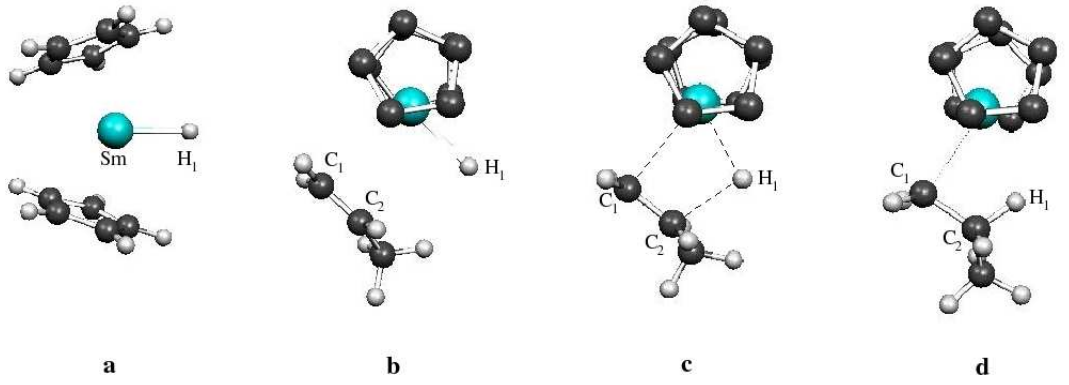


FIG. C.6: Insertion 1,2 du propène dans la liaison Sm-H du complexe hydrure **1** : Géométries optimisées des extrema sur la surface de potentiel : **a**) Hydure **1** ; **b**) Adduit de propène sur **1** ; **c**) Etat de transition ; **d**) Complexe propyle **2**. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand *Cp* ne sont pas représentés.

Structure	Complexe hydrure (**a**) ou propène libre	Adduit de propène (**b**)	Etat de transition (**c**)	Complexe propyle (**d**)
$Sm...H_1$	2.08	2.08	2.09	2.40
$Sm...C_1$	/	3.00	2.70	2.45
$Sm...C_2$	/	3.16	2.97	2.87
$C_1...C_2$	1.34	1.34	1.37	1.52
$C_2...H_1$	/	3.07	2.01	1.14

TAB. C.6: Insertion 1,2 du propène dans la liaison Sm-H du complexe hydrure **1** : Caractéristiques géométriques des extrema sur la surface de potentiel. Les distances sont en Å.

La coordination affecte peu les géométries des réactifs : dans l'adduit précurseur (**b** de C.6), la liaison $Sm - H_1$ n'est pas allongée et la longueur de la double liaison $C_1 - C_2$ est identique à celle du propène libre. De plus, les carbones C_1 et C_2 ne sont pas pyramidalisés. Les distances $Sm...C_1$ et $Sm...C_2$ sont respectivement 3.00 et 3.16 Å ; la dissymétrie peut être expliquée par la répulsion entre le groupe méthyle du propène et le centre métallique. Selon une analyse NBO, l'adduit est stabilisé par une délocalisation de la liaison $\pi(C_1 - C_2)$ du propène vers des orbitales vacantes du métal. Cette interaction est quasiment suffisante pour compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination du propène.

L'adduit précurseur connecte un état de transition à quatre centres (**c** de C.6), dans lequel les atomes Sm, H_1, C_1 et C_2 sont coplanaires. Les liaisons $Sm - H_1$ et $C_1 - C_2$ sont à peine étirées ; les liaisons $Sm - C_1$ et $C_2 - H_1$ ne sont pas encore formées. L'état

de transition peut donc être qualifié de précoce ; la réaction étant exergonique, ceci est en accord avec le postulat de Hammond.

L'état de transition conduit au composé propyle **2** (**d** de C.6). La liaison $C_2 - H_1$ semble être β-agostique, car elle est légèrement allongée et H_1 est proche du métal. Ceci est confirmé par une analyse NBO, qui indique au second ordre de perturbation une légère délocalisation de la liaison $C_2 - H_1$ vers des orbitales vacantes du métal.

Réactivité du complexe propyle 2 A partir du complexe propyle **2**, produit majoritaire de la première étape élémentaire du mécanisme, six réactions peuvent à nouveau être envisagées. Celle qui permettrait de régénérer l'hydrure et de libérer le produit d'hydrosilylation est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane.

Selon nos résultats (cf. table C.7), toutes les réactions sont exergoniques. La réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation allylique du propène, qui est de plus très exergonique en raison de la grande stabilité du composé allyle formé. Ce dernier devrait donc être formé majoritairement.

L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, qui mène à la formation du complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ (**3**) est toutefois compétitive par rapport à l'activation allylique du propène. Cette réaction est également très exergonique. L'enthalpie calculée de cette réaction est -15 kcal.mol^{-1}. Or, selon la littérature, l'enthalpie de dissociation de la liaison $C - H$ formée est supérieure d'environ 10 kcal.mol^{-1} à celle de la liaison $Si - H$ dissociée (cf. annexes). Ceci permet d'évaluer la force de la liaison $Sm - Si$ dans le composé silyle **3** : elle est à peu près équivalente à celle de la liaison $Sm - C$ dans le complexe propyle **2**.

Enfin, l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane est défavorisée de plus de 4 kcal.mol^{-1} par rapport à l'activation allylique ; cette réaction ne devrait donc se produire que de façon très minoritaire. Par conséquent, seule une partie négligeable du complexe hydrure **1** devrait être régénérée et une très faible quantité de produit d'hydrosilylation linéaire devrait être formée. Les autres réactions étudiées ne sont pas compétitives.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	-4.1	21.3
Insertion 2,1 du propène	-2.0	24.3
Activation allylique du propène	-23.9	16.9
Activation vinylique du propène	-8.1	23.4
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-17.2	18.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-4.2	21.3

TAB. C.7: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe propyle $[Sm] - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (**2**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

1. Activation allylique du propène par **2**

Considérons tout d'abord la réaction d'activation allylique du propène. Comme le montre la figure C.7, elle débute par la coordination du propène sur le centre métallique (**a** de C.7), qui n'entraîne pas de modification notable sur la géométrie des réactifs (cf. table C.8). Les distances $Sm...C_3$ et $Sm...C_4$ étant relativement courtes, la coordination semble s'effectuer par l'intermédiaire de la double liaison $C_3 = C_4$. Ceci est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation, qui indique une légère délocalisation de la liaison $\pi(C_3 = C_4)$ vers des orbitales vacantes du métal. Cependant, cette interaction ne suffit pas à compenser totalement la perte d'entropie translationnelle due à la coordination, que nous pouvons estimer à environ 8-10 kcal.mol^{-1} [118]. Par conséquent, la formation de l'adduit de propène est d'après nos calculs endergonique de 5.3 kcal.mol^{-1}.

Cet adduit connecte un état de transition à quatre centres (**b** de C.7), dans lequel les liaisons $Sm - C_1$ et $C_5 - H_2$ sont allongées et les liaisons $Sm - C_5$ et $C_1 - H_2$ ne sont pas encore formées. Dans la structure correspondante b), les atomes C_3 et C_4 sont proches du métal, si bien que l'interaction entre ces carbones et le métal semble être maintenue. De plus, la liaison $C_3 = C_4$ est étirée et la liaison $C_4 - C_5$ raccourcie par rapport au propène libre ; nous pouvons donc supposer que l'allyle est déjà quasiment formé dès l'état de transition, et est en interaction au métal. Ceci est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation, qui indique une délocalisation de la liaison $\pi(C_3 = C_4)$ à la fois vers une orbitale vacante de C_5 et vers le métal. La faible barrière d'activation correspondante (11.6 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit, 16.9 kcal.mol^{-1} par rapport aux réactifs séparés), peut donc être associée à la délocalisation de la liaison π sur les trois carbones C_3, C_4 et C_5 et à l'interaction entre celle-ci et le métal.

A partir de l'état de transition, le complexe allyle (**c** de C.7) est directement formé sans passer par un adduit de propane. Dans ce composé, les distances $C_3...C_4$ et $C_4...C_5$ sont égales et intermédiaires entre une simple et une double liaison ; les distances $Sm...C_i$ ($i = 3..5$) sont faibles. Une analyse NBO confirme la présence d'une liaison π délocalisée sur les trois carbones C_3, C_4 et C_5 et indique que l'interaction entre l'allyle et le métallique est principalement électrostatique ; toutefois, une interaction de type donneur-accepteur entre la liaison π et le métal contribue à stabiliser davantage le complexe.

Selon nos calculs, le composé allyle est très stable, si bien que la régénération du composé **1** par l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane est très endergonique et défavorable cinétiquement ($\Delta G^0 = 18.3$ kcal.mol^{-1} et $\Delta G^{\ddagger}$ =32.8 kcal.mol^{-1}). En effet, elle nécessiterait une relocalisation des électrons π du propène, très défavorable thermodynamiquement. De la même façon, l'insertion d'une seconde molécule de propène est endergonique de 10.4 kcal.mol^{-1} et possède une barrière d'activation de 29.0 kcal.mol^{-1}, et ne devrait donc pas être observée.

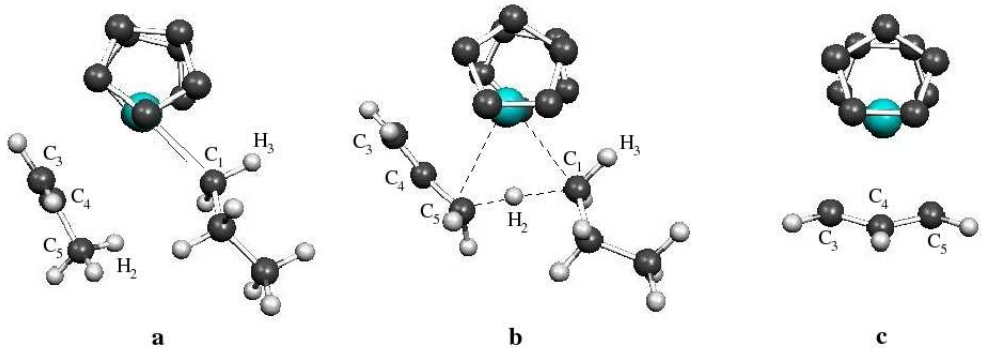


FIG. C.7: Activation allylique du propène par le complexe propyle **2** : Géométries optimisées des extrema sur la surface de potentiel. **a**) Adduit de propène ; **b**) Etat de transition ; **c**) Complexe allyle. Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Structure	Adduit de propène (a)	Etat de transition (b)	Complexe allyle (c)
$Sm...C_1$	2.48	2.67	/
$C_1...H_2$	3.37	1.56	1.10
$Sm...H_3$	3.00	2.77	/
$C_1...H_3$	1.11	1.11	1.10
$Sm...H_2$	3.83	3.48	/
$Sm..C_5$	3.96	2.79	2.68
$C_5...H_2$	1.10	1.34	/
$Sm...C_4$	3.24	2.77	2.71
$C_5...C_4$	1.50	1.46	1.40
$Sm...C_3$	3.00	2.87	2.68
$C_4...C_3$	1.34	1.36	1.40

TAB. C.8: Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe propyle **2** : Caractéristiques géométriques des extrema sur la surface de potentiel. Les distances sont en Å.

Enfin, la formation du complexe silyle **3** à partir du π-allyle par l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ est endergonique de 6.7 kcal.mol^{-1} et possède une barrière d'activation de 24.1 kcal.mol^{-1} . Dans le cas où le π-allyle s'accumulerait en grande quantité, il est possible que l'équilibre soit déplacé, ce qui pourrait conduire à la formation très minoritaire du complexe $[Sm] - SiH_3$. Cette réaction reste toutefois peu probable. D'après ces résultats, le complexe allyle peut donc être considéré comme globalement inerte, et l'activation allylique conduit donc à la désactivation du catalyseur.

2. Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par **2**

Considérons à présent le profil de la réaction d'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane de façon plus détaillée. Les géométries optimisées des *extrema* sur la surface de potentiel

(*minima* et état de transition) sont présentées sur la figure C.8. Comme précédemment, la réaction débute par la formation d'un adduit précurseur de SiH_4 sur le centre métallique (**a** de C.8), endergonique de 8.6 kcal.mol^{-1} ; la coordination ne modifie que très peu les géométries des réactifs. L'hydrogène H_4 du silane est très proche du métal (2.60 Å) ; une analyse NBO au second ordre de perturbation indique une légère délocalisation de la liaison $Si - H_4$ vers des orbitales vacantes du métal. Cependant, cette interaction ne permet pas de compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination du silane, ce qui explique la déstabilisation relative de l'adduit par rapport aux réactifs séparés.

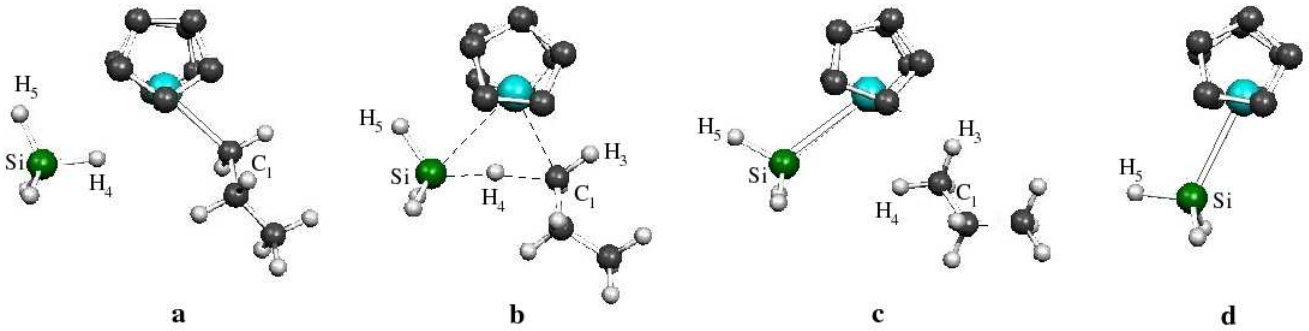


FIG. C.8: Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe propyle **2** : Géométries optimisées des extrema sur la surface de potentiel. **a**) Adduit de silane sur **2** ; **b**) Etat de transition ; **c**) Adduit de propène sur **3** ; **d**) Complexe silyle **3**. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Structure	Adduit de SiH_4 (a)	Etat de transition (b)	Adduit de propane (c)	Complexe silyle (d) ou propane libre
$Sm...C_1$	2.46	2.55	3.14	/
$C_1...H_4$	3.64	1.68	1.10	1.10
$Sm...H_3$	3.03	2.59	2.71	/
$C_1...H_3$	1.10	1.12	1.10	1.10
$Sm...H_4$	2.60	2.19	2.69	/
$Sm..Si$	3.87	3.12	3.01	3.01
$Si...H_4$	2.60	1.74	3.25	/
$Sm...H_5$	3.98	3.20	3.84	3.85
$Si...H_5$	1.49	1.51	1.52	1.52

TAB. C.9: Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe propyle **2** : Caractéristiques géométriques des extrema sur la surface de potentiel. Les distances sont en Å.

A l'état de transition (**b** de C.8), les atomes Sm, Si, H_4 et C_1 sont coplanaires ; l'angle $Si - H_4 - C_1$ est de 174 degrés, si bien que le silicium, l'hydrogène H_4 et le carbone C_1 sont

presque alignés. La réaction peut donc être vue comme un transfert d'hydrogène entre le silyle et le propyle. Les liaisons $Sm - C_1$ et $Si - H_4$ sont étirées et les liaisons $Sm - Si$ et $C_1 - H_4$ ne sont pas encore formées. L'état de transition semble être stabilisé par deux interactions α-agostiques, d'une part entre la liaison $Si - H_5$ et le métal (H_5 est proche du métal et l'angle $Sm - Si - H_5$ est faible), et d'autre part entre la liaison $C_1 - H_3$ et le métal (H_3 est proche du métal et l'angle $Sm - C - H_3$ est faible). Le caractère agostique de ces liaisons est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation.

L'état de transition conduit à un adduit de propane sur le complexe silyle **3**, stabilisé de 9.0 kcal.mol^{-1} par rapport aux réactifs séparés (**c** de C.8). L'interaction du propane au métal s'effectue par l'intermédiaire des deux hydrogènes H_3 et H_4. Une analyse NBO indique une légère délocalisation des liaisons $C_1 - H_3$ et $C_1 - H_4$ vers des orbitales vacantes du samarium, le propane est donc formellement η^3 coordiné. La liaison $Si - H_5$, non allongée, n'est plus agostique.

Enfin, la libération du propane conduit au complexe silyle **3** (**d** de C.8). Elle est exergonique d'environ 9 kcal.mol^{-1}, principalement dus au gain d'entropie translationnelle, ce qui indique que la coordination du propane au métal était peu stabilisante.

Réactivité du complexe isopropyle 2' La réactivité du composé isopropyle **2**', formé minoritairement à partir de l'hydrure, est similaire à celle du complexe propyle **2** : selon nos calculs (cf. table C.10), la réaction d'activation allylique du propène est la plus favorable thermodynamiquement et cinétiquement ; le complexe silyle **3** peut toutefois être formé de façon minoritaire par activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane. Enfin, la régénération de l'hydrure et la libération du produit branché d'hydrosilylation par activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane n'est pas compétitive. Les autres réactions secondaires (insertions du propène et activation vinylique) n'ont pas été étudiées, mais devraient être défavorisées cinétiquement comme dans le cas du complexe propyle **2**.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Activation allylique du propène	-31.0	n.d.
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-24.3	14.0
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-9.8	20.2

TAB. C.10: . Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe isopropyle $[Sm] - CH(CH_3) - CH_3$ (**2**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

Bilan A partir des résultats précédents, plusieurs conclusions importantes peuvent être tirées :

1. Le complexe hydrure **1** ne permet pas de catalyser l'hydrosilylation du propène par SiH_4 selon le mécanisme « expérimental » A. En effet, bien que la première étape élémentaire conduise majoritairement au composé propyle **2**, ensuite l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ n'est pas compétitive. Le produit linéaire d'hydrosilylation ne devrait donc être formé qu'en quantité très faible et la régénération du complexe hydrure **1** devrait être négligeable. De la même façon, la formation de l'isomère branché par une insertion 2,1 du propène suivie d'une activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane ne devrait pas être observée.

2. Une quantité importante de catalyseur est perdue par activation allylique du propène. En effet, le composé π-allyle ainsi formé est trop stable pour permettre une réinsertion dans le cycle catalytique.

3. Le composé silyle **3** peut être formé en deux étapes à partir de l'hydrure **1**, en passant soit par l'intermédiaire propyle **2**, soit par l'intermédiaire isopropyle **2**'. Le profil énergétique de la première réaction est présenté figure C.9. L'insertion 1,2 d'une molécule de propène dans la liaison $Sm-Si$ du complexe **3**, suivie d'une activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane, permettrait alors de générer le produit branché d'hydrosilylation par le mécanisme « alternatif » B.

4. L'activation vinylique du propène est systématiquement défavorisée thermodynamiquement et cinétiquement de plus de 5 kcal.mol^{-1} par rapport à l'activation allylique. Par conséquent, cette réaction ne sera plus envisagée dans la suite de l'étude. Ce résultat est en accord avec les tendances observées dans le cas de l'hydrométhylation catalytique du propène par le composé Cp_2LuCH_3 (cf. chapitre B).

Etude du mécanisme « alternatif » B

Le mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle **3**, est un mécanisme insertion/activation composé de deux étapes élémentaires (cf. figure C.10). La première est l'insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm-Si$ de **3**, qui donne le complexe $[Sm]-CH_2-CH(SiH_3)-CH_3$ (**4**) ; la seconde est l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane par ce dernier, qui libère le produit branché d'hydrosilylation et régénère le complexe silyle **3**. Une variante à ce mécanisme (cf. figure C.10) débute par l'insertion 2,1 du propène dans la liaison $Sm - Si$ de **3**, qui conduit à la formation du complexe $[Sm] - CH(CH_3) - CH_2 - SiH_3$ (**4'**). L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par ce dernier libère alors le produit linéaire d'hydrosilylation. La régiosélectivité de l'hydrosilylation sera donc liée à l'orientation du propène lors de son insertion.

Réactivité du complexe silyle 3 Outre les insertions 1,2 et 2,1 du propène, le complexe silyle **3** peut activer une liaison $C - H$ allylique du propène, ce qui conduit à la formation d'une molécule de propane et du complexe allyle. Il peut également activer

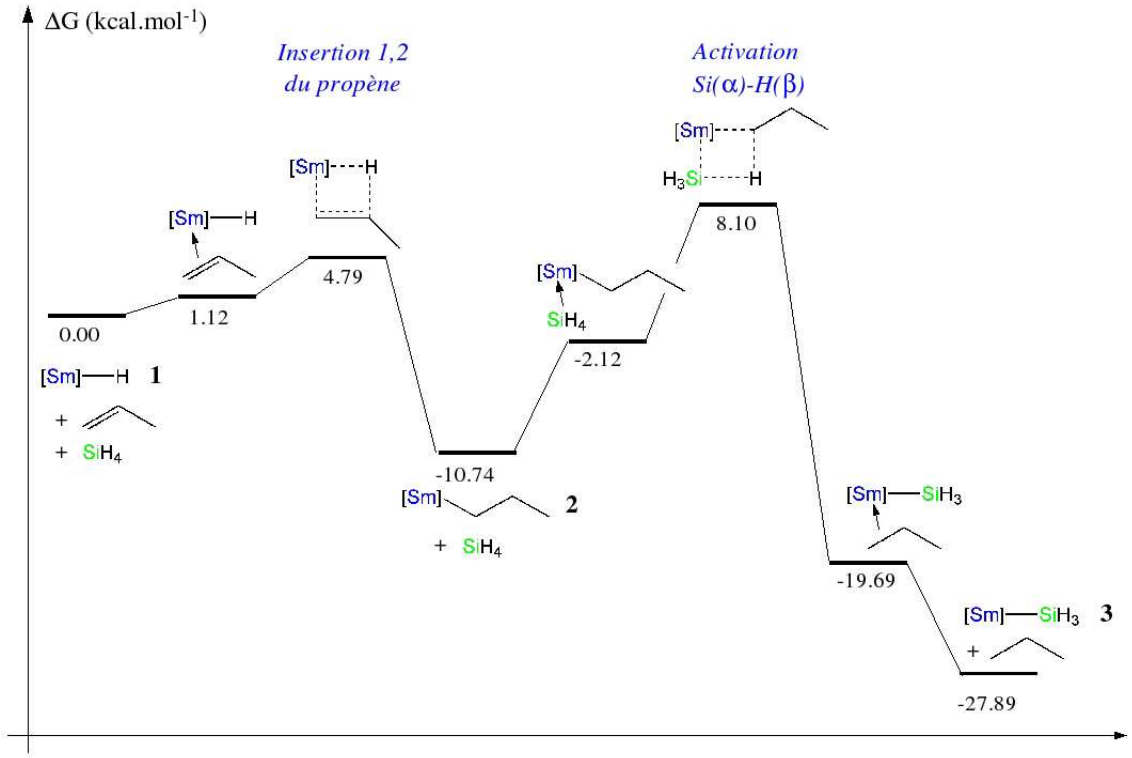


FIG. C.9: Profil énergétique de la formation du complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ (**3**) à partir de l'hydrure $[Sm] - H$ (**1**).

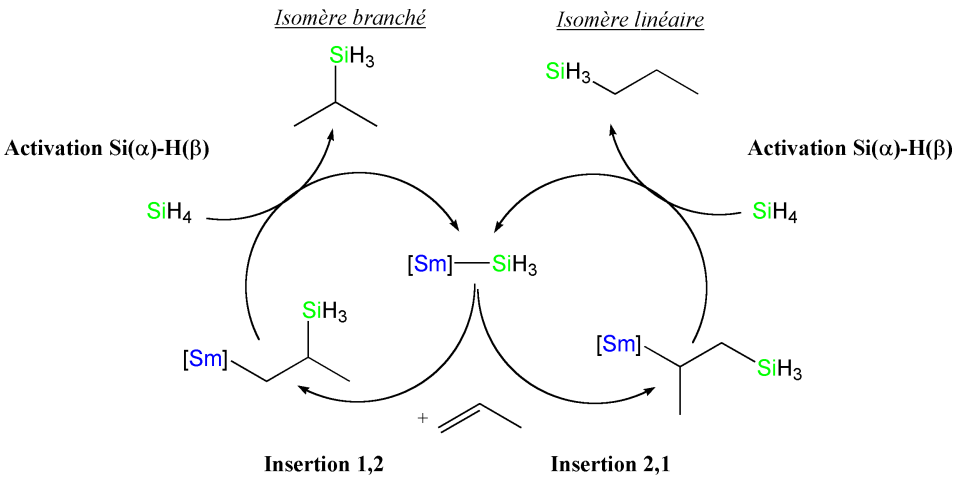


FIG. C.10: Mécanisme « alternatif » B et variante. Les deux orientations différentes du propène lors de l'insertion conduisent à deux produits d'hydrosilylation différents.

une liaison $Si - H$ du silane : l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ correspond alors à un échange formel du groupe silyle, tandis que l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ donne le complexe hydrure **1** et libère le disilane $H_3Si - SiH_3$.

Les grandeurs énergétiques calculées pour les cinq réactions considérées sont ras-

semblées dans la table C.11. Selon nos résultats, seule l'activation allylique du propène est exergonique, les réactions d'insertion étant légèrement endergoniques. La réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation 1,2 du propène, le complexe $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_3) - CH_3$ (**4**) devrait donc être formé majoritairement. L'insertion 2,1, qui mène au produit d'insertion $[Sm] - CH(CH_3) - CH_2 - SiH_3$ (**4'**), a une barrière d'activation plus haute de 1 kcal.mol^{-1} environ que l'insertion 1,2, par conséquent elle devrait également se produire. Enfin, l'activation allylique du propène est également possible. Par conséquent, la formation minoritaire du complexe allyle devrait également être observée. Les réactions d'activation du silane, quant à elles, ne sont pas compétitives.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	+1.0	13.9
Insertion 2,1 du propène	+4.2	15.2
Activation allylique du propène	-6.7	17.4
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.0	20.0
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	+6.8	18.3

TAB. C.11: . Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ (**3**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

Ainsi que nous pouvons l'observer sur la figure C.11, l'insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm - Si$ de **3** débute par la coordination du propène sur le centre métallique, pour donner un adduit précurseur légèrement déstabilisé de 1.3 kcal.mol^{-1} par rapport aux réactifs séparés. Comme précédemment, la structure géométrique des réactifs est peu affectée par la coordination (cf. figure C.11) : les liaisons $Sm - Si$ et $C_6 - C_7$ sont allongées de moins de 0.01 Å et le propène n'est pas pyramidalisé. Selon une analyse NBO au second ordre de perturbation, l'interaction entre le propène et le métal résulte d'une délocalisation significative de la liaison π du propène vers des orbitales vacantes du métal.

L'adduit précurseur connecte un état de transition à quatre centres (**b** de C.11), dans lequel les quatre atomes Sm, Si, C_6, et C_7 sont coplanaires, la double liaison du propène est étirée et la liaison $Si - C_7$ n'est pas encore formée. Cet état de transition semble stabilisé par une interaction α-agostique entre la liaison $Si - H_5$ du groupe silyle et le métal : la liaison $Si - H_5$ est légèrement allongée, H_5 est proche du métal et l'angle $Sm - Si - H_5$ est faible. Le caractère agostique de cette liaison est confirmé par une analyse NBO, qui indique au second ordre de perturbation une forte délocalisation de la liaison $Si - H_5$ vers des orbitales vacantes du métal.

Il est à noter que le propène s'insère plus facilement dans la liaison $Sm - Si$ de **3** que dans la liaison $Sm - C$ du complexe $[Sm] - CH_3$ (pour lequel la barrière d'activation d'insertion 1,2 du propène est d'environ 18 kcal.mol^{-1}). Ceci peut être lié au fait que les liaisons métal - silicium sont plus polarisables que les liaisons métal - carbone ; de plus la

stabilisation est plus importante dans le cas d'une liaison $Si - H$ α-agostique que dans le cas d'une liaison $C - H$ α-agostique.

Dans le produit d'insertion **4** (**c** de C.11), la liaison $Si - C_7$ formée est de 1.89 Å. La liaison $Si - H_5$ est légèrement allongée et l'hydrogène H_5 proche du métal, la liaison $Si - H_3$ semble donc être γ-agostique, ce qui est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation. L'interaction agostique entre la liaison $Si - H_5$ et le métal est donc maintenue tout au long du chemin réactionnel.

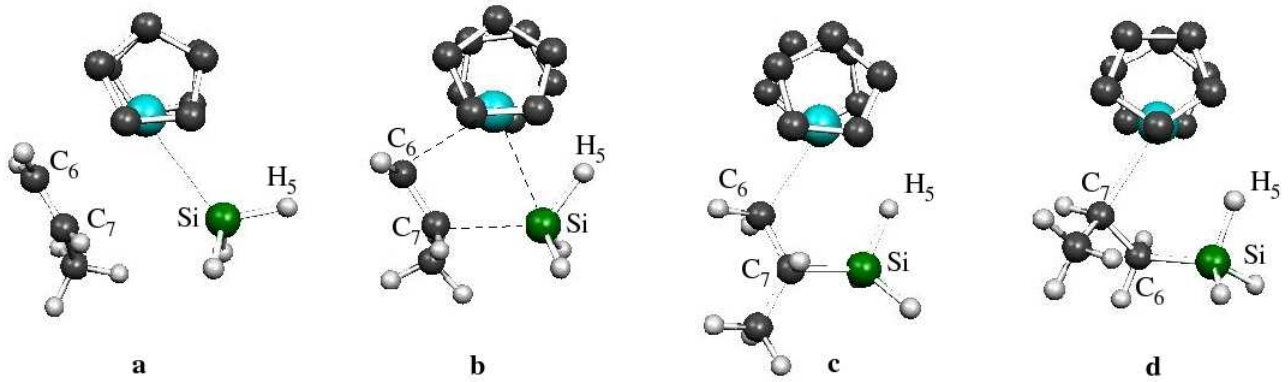


FIG. C.11: Insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm - Si$ du complexe silyle **3** : Géométries optimisées des extrema sur la surface de potentiel. **a**) Adduit de propène sur **3** ; **b**) Etat de transition d'insertion 1,2 ; **c**) Produit d'insertion 1,2 (**4**) ; **d**) Produit d'insertion 2,1 (**4'**). Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Structure	Adduit de propène (**a**)	Etat de transition (**b**)	Produit d'insertion 1,2 (**c**)	Produit d'insertion 2,1 (**d**)
$Sm...Si$	3.02	2.90	3.50	3.49
$Sm...C_6$	2.98	2.57	2.51	3.29
$Sm...C_7$	3.23	2.97	3.42	2.53
$C_6...C_7$	1.35	1.42	1.54	1.55
$C_7...Si$	3.73	2.49	1.89	($C_7...Si$) 1.89
$Sm...H_5$	3.91	2.54	2.53	2.54
$Si...H_5$	1.52	1.56	1.53	1.53

TAB. C.12: Caractéristiques géométriques de l'adduit précurseur et de l'état de transition 1,2 du propène dans la liaison $Sm - Si$ du complexe silyle **3**, et des produits d'insertion 1,2 (**4**) et 2,1 (**4'**). Les distances sont en Å.

Réactivité du produit d'insertion 1,2 (4) A partir du complexe **4**, une activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane régénèrerait le complexe silyle **3** et libèrerait le produit branché d'hydrosilylation. Trois réactions secondaires pouvant entrer en compétition avec cette

réaction ont été envisagées : l'insertion 1,2 du propène, l'activation allylique du propène, et l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane, qui conduirait à la formation de l'hydrure et du disilane $SiH_3 - CH_2 - CH(SiH_3) - CH_3$. Remarquons que, comme l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$, l'activation allylique du propène permet de former le produit d'hydrosilylation branché, mais elle conduit à la désactivation du catalyseur.

Selon nos résultats (cf. table C.13), toutes les réactions sont exergoniques. La réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation allylique du propène, par conséquent une quantité importante de catalyseur devrait être une nouvelle fois désactivée. L'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane est toutefois compétitive, par conséquent le complexe silyle **3** peut être partiellement régénéré et le produit branché d'hydrosilylation formé. L'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane n'est pas compétitive, si bien que le composé hydrure **1** ne peut pas être formé. Enfin, l'insertion 1,2 du propène n'est pas compétitive cinétiquement ; nous pouvons supposer qu'il en est de même pour l'insertion 2,1, qui est toujours légèrement défavorisée par rapport à cette dernière.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	n.d.	24.3
Activation allylique du propène	-24.1	19.8
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-14.3	21.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-0.4	31.1

TAB. C.13: . Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_3) - CH_3$ (**4**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

Considérons le profil réactionnel de l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane par le composé **4**. Les géométries optimisées des *extrema* sur la surface de potentiel (*minima* et état de transition) sont présentées figure C.12. La réaction débute par une coordination du silane sur le centre métallique, endergonique de 10.5 kcal.mol^{-1}, qui n'entraîne pas de modification géométrique substantielle des réactifs. Le silicium Si_2 et l'hydrogène H_6 sont proches du métal, par conséquent le silane semble coordiné au métal par une donation de la liaison Si_2-H_6, ce qui est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation. Cependant, l'interaction silane-métal est trop faible pour compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination.

Cet adduit connecte un état de transition de métathèse à quatre centres (**b** de C.12), très similaire à celui obtenu pour l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe propyle **2**. Le silicium Si_2, l'hydrogène H_6 et le carbone C_6 sont quasiment alignés. Les liaisons $Sm - C_6$ et $Si_2 - H_6$ sont allongées, et les liaisons $Sm - Si_2$ et $C_6 - H_6$ ne sont pas encore formées. Cet état de transition est stabilisé par deux interactions α-agostiques entre la liaison $C_6 - H_7$ et le métal d'une part, et la liaison $Si_2 - H_8$ et le métal d'autre

part, confirmées par une analyse NBO au second ordre de perturbation.

L'état de transition conduit à un composé dans lequel le produit branché d'hydrosilylation reste coordiné au complexe silyle **3** par l'intermédiaire des deux hydrogènes H_6 et H_7 (**c** de C.12). Cet adduit est stabilisé de 6.6 kcal.mol^{-1} par rapport aux réactifs séparés. Dans ce composé, la liaison $Si_2 - H_8$, non allongée, n'est plus agostique.

La libération du produit d'hydrosilylation pour former le complexe silyle **3** est exergonique d'environ 9 kcal.mol^{-1}, ce qui est principalement dû au gain d'entropie translationnelle ; ceci indique que la coordination du produit d'hydrosilylation au métal n'était que peu stabilisante.

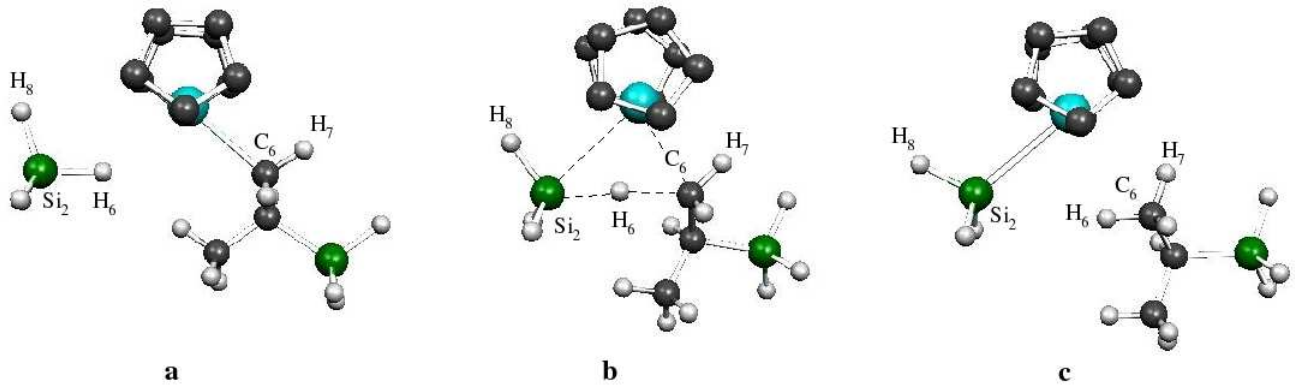


FIG. C.12: : Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe **4** : Géométries optimisées des extrema sur la surface de potentiel. **a**) Adduit de SiH_4 sur **4** ; **b**) Etat de transition ; **c**) Adduit du produit branché d'hydrosilylation sur **3**. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Structure	Adduit de SiH_4 (a)	Etat de transition (b)	Adduit du produit d'hydrosilylation (c)
$Sm...C_6$	2.49	2.56	3.15
$C_6...H_6$	3.93	1.71	1.11
$Sm...H_7$	2.99	2.52	2.74
$C_6...H_7$	1.10	1.12	1.10
$Sm...H_6$	2.59	2.19	2.67
$Sm..Si_2$	3.89	3.11	3.01
$Si_2...H_6$	1.51	1.74	3.21
$Sm...H_8$	4.00	3.24	3.85
$Si_2...H_8$	1.49	1.51	1.52

TAB. C.14: Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe **4** : Caractéristiques géométriques des extrema sur la surface de potentiel. Les distances sont en Å.

Réactivité du produit d'insertion 2,1 (4') Les complexes **4** et **4'** ne différant que par la position d'un groupe méthyle, nous supposerons que, comme les complexes **2** et **2'**, leur réactivité est similaire, c'est-à-dire que l'ordre réactionnel sera conservé. En raison de la taille des systèmes étudiés, nous n'avons donc pas optimisé les géométries des états de transition d'insertion ou d'activation allylique du propène, ni de l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane. En ce qui concerne l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, elle est, selon nos calculs, exergonique de 14.9 kcal.mol^{-1} et accessible cinétiquement ($\Delta G^{\ddagger} = 18.3$ kcal.mol^{-1}). Comme pour le complexe **4**, nous supposerons donc que le complexe silyle **3** peut être partiellement régénéré et le produit linéaire d'hydrosilylation formé.

Bilan Selon nos résultats théoriques, l'hydrosilylation catalytique du propène est possible avec le mécanisme B. Le rendement catalytique devrait toutefois être faible, en raison de la désactivation du catalyseur par la réaction d'activation allylique du propène à de nombreuses étapes du cycle catalytique.

Le profil énergétique de la réaction d'hydrosilylation, à partir du complexe silyle **3**, d'une molécule de propène et d'une molécule de silane, est schématisé figure C.13. Le bilan global d'un cycle d'hydrosilylation est exergonique de 14.9 kcal.mol^{-1} (isomère linéaire) ou 13.4 kcal.mol^{-1} (isomère branché). La formation du complexe silyle **3** à partir de l'hydrure **1** étant extrêmement exergonique, tous les *minima* et états de transition intervenant dans le mécanisme B sont situés énergiquement en dessous de la voie d'entrée, si bien que la réaction devrait être immédiate à température ambiante. L'étape limitant la fréquence de turn-over est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, par conséquent que la réaction devrait être d'ordre 1 par rapport au silane et au métal et d'ordre 0 par rapport au propène, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne la régiosélectivité de la réaction, elle est difficile à prévoir. En effet, les deux chemins conduisant respectivement à l'isomère linéaire et à l'isomère branché sont très proches énergétiquement. L'intermédiaire **4'** étant légèrement plus stable que l'intermédiaire **4**, le mécanisme insertion 1,2 / activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ est favorisé. Par conséquent, l'isomère branché, bien qu'il soit moins stable que l'isomère linéaire, devrait être légèrement majoritaire. Cependant, étant donné la proximité énergétique des deux chemins, de légères modifications au niveau des conditions expérimentales de température et de pression peuvent avoir une répercussion significative sur la régiosélectivité de la réaction, ce qui est en accord avec les données expérimentales présentées dans le paragraphe C.1.2.

Enfin, lors des deux étapes élémentaires du mécanisme, la régénération du complexe hydrure n'est pas compétitive, par conséquent il n'y a aucun moyen de rentrer à nouveau dans le cycle catalytique A.

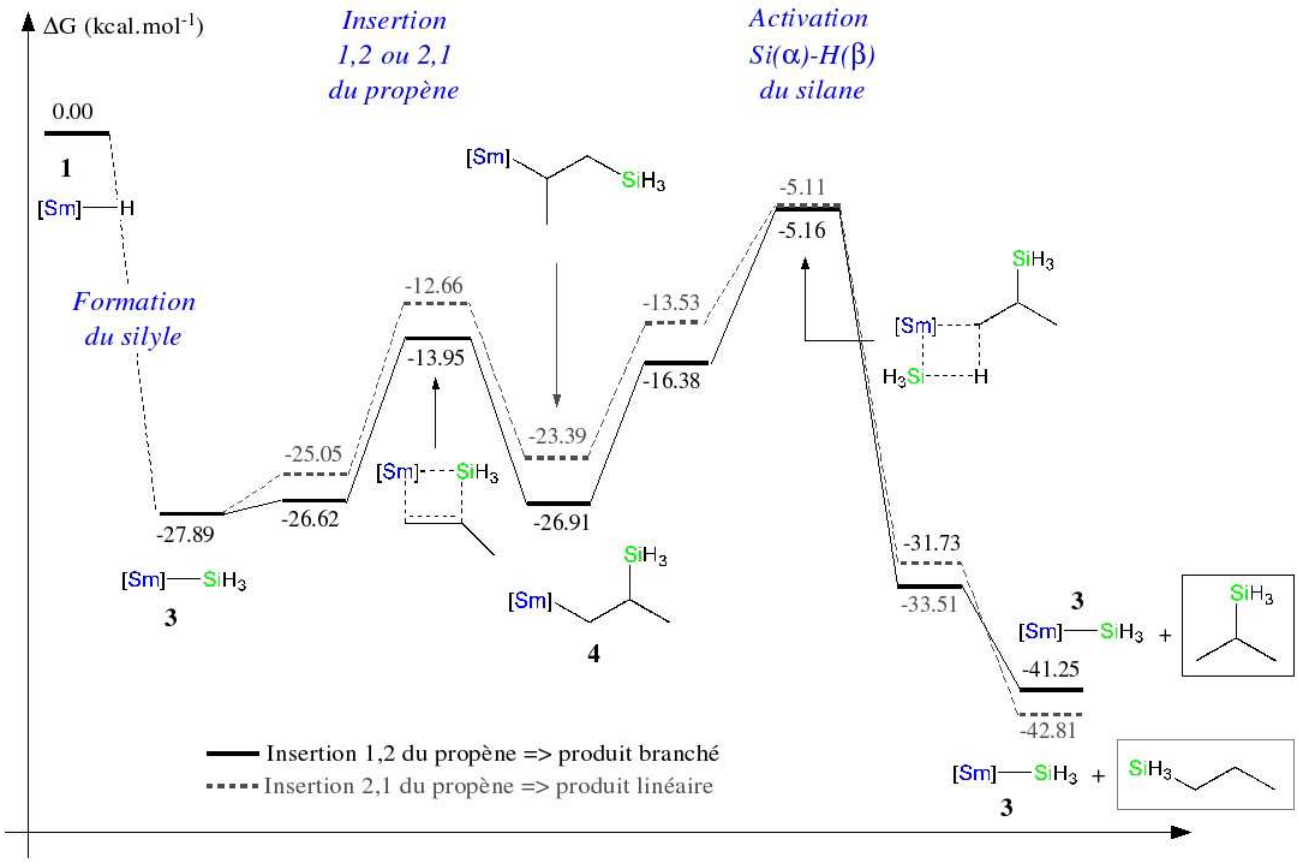


FIG. C.13: Profil énergétique de l'hydrosilylation du propène par SiH_4 catalysée par le complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ (**3**) . Pour plus de clarté, les molécules organiques ne sont pas représentées (à l'exception des produits d'hydrosilylation).

Conclusion

Dans cette section, nous avons pu montrer que, contrairement au postulat expérimental, l'hydrosilylation du propène par SiH_4 en présence du complexe hydrure $[Sm] - H$ ne devrait pas s'effectuer suivant le mécanisme catalytique A. En effet, celui-ci n'est pas compétitif, car la régénération du complexe hydrure est défavorable.

En revanche, le complexe silyle, $[Sm] - SiH_3$, formé en deux étapes à partir de l'hydrure, peut catalyser l'hydrosilylation suivant le mécanisme B (cf. schéma C.14). Ce mécanisme débute par une insertion du propène dans la liaison $Sm - Si$ du silyle, avec l'orientation 1,2 ou 2,1, suivie d'une activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, qui régénère le catalyseur et libère le produit d'hydrosilylation.

Selon nos résultats, la formation du catalyseur est favorable thermodynamiquement et accessible cinétiquement ; la réaction d'hydrosilylation, globalement exergonique, se produit ensuite entièrement sous la voie d'entrée, et devrait donc être immédiate à température ambiante. Enfin, l'étape élémentaire du cycle catalytique limitant la fréquence

de turn-over est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$, ce qui est en accord avec les données expérimentales cinétiques.

Toutefois, le rendement d'hydrosilylation devrait être faible, car à chaque cycle une quantité importante de catalyseur est désactivée par l'activation allylique du propène, qui conduit à la formation d'un complexe allyle inerte chimiquement.

En ce qui concerne la régiosélectivité de la réaction, les deux produits d'hydrosilylation pourraient être formés ; en effet, l'insertion 1,2 du propène conduit *in fine* à la formation du produit branché, et l'insertion 2,1 au produit linéaire. La formation du produit branché, qui passe par un intermédiaire plus stable, devrait être légèrement favorisée ; toutefois, les deux chemins réactionnels étant très proches énergétiquement, une légère modification des conditions expérimentales peut avoir un impact important sur la régiosélectivité de la réaction.

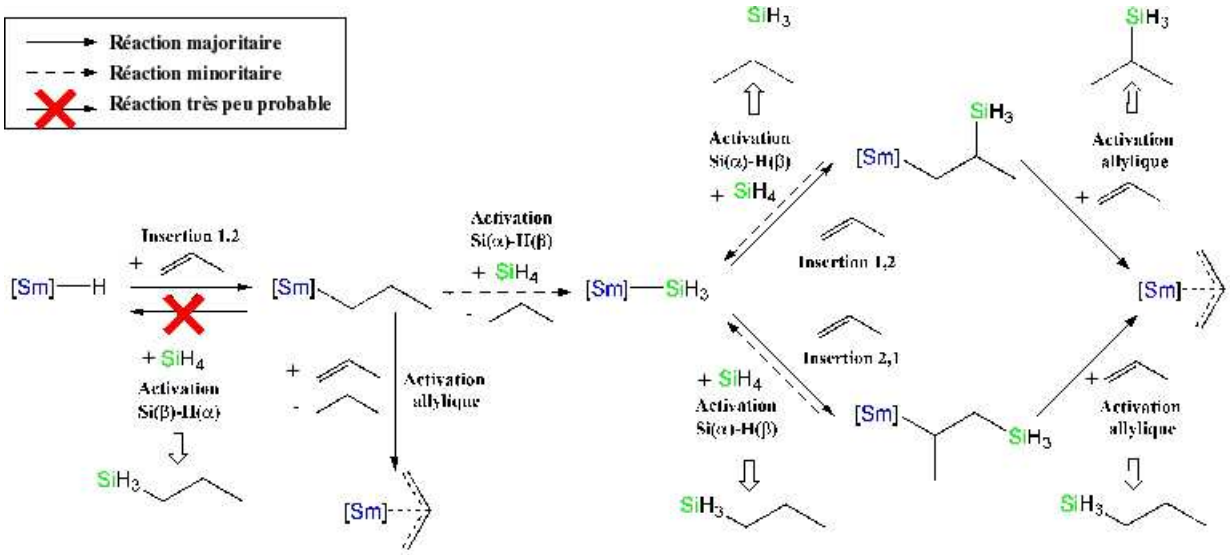


FIG. C.14: Mécanisme complet d'hydrosilylation du propène par SiH_4 en présence du complexe $[Sm] - H$.

C.3 Influence de la substitution de l'alcène

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, la réaction d'hydrosilylation catalytique du propène par SiH_4 en présence du complexe hydrure $[Sm] - H$ se produit principalement selon le mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle $[Sm] - SiH_3$. Ce dernier est formé en deux étapes à partir de l'hydrure, d'une molécule de propène et d'une molécule de silane. Selon nos résultats, les deux isomères linéaire et branché peuvent être formés. Cependant, le rendement catalytique de la réaction devrait

être faible car, à chaque cycle, une grande partie du catalyseur est désactivée par activation allylique du propène.

Expérimentalement, la réaction d'hydrosilylation a été testée principalement sur des alcènes n-linéaires ($n \geq 6$), des dérivés du styrène, et des alcènes substitués du type $CH_2 = CR'_1R'_2$, où R'_1 et R'_2 sont des groupes alkyle. Le propène, dont l'hydrosilylation a été étudiée dans la section C.2, est donc un modèle pour des alcènes plus encombrés. Afin de déterminer la validité de cette modélisation, nous avons choisi d'étudier l'hydrosilylation du 1-hexène et de l'isobutène par SiH_4.

Pour chacun des alcènes, l'effet de la substitution sur le mécanisme réactionnel sera analysé. En particulier, nous montrerons que la substitution en position 2 ou 3 du propène induit une déstabilisation des états de transition d'insertion et d'activation allylique, ce qui selon le cas peut conduire *in fine* à une augmentation ou un diminution du rendement d'hydrosilylation.

C.3.1 Hydrosilylation du 1-hexène

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer le mécanisme de l'hydrosilylation du 1-hexène (que nous noterons simplement hexène par la suite) par SiH_4. Se produit-elle selon le mécanisme A, catalysé par le complexe hydrure $[Sm]-H$, comme postulé expérimentalement, ou l'hydure n'est-il qu'un précatalyseur, et l'hydrosilylation se produit-elle alors suivant le mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle ? En outre, quelle est l'influence de la substitution sur la régiosélectivité et le rendement de la réaction ? Cette étude nous permettra par ailleurs de valider la modélisation des alcènes n-linéaires par le propène.

Formation du complexe silyle

Réactivité du complexe hydrure 1 Ainsi que nous l'avons montré dans la section C.2, la première étape élémentaire du mécanisme A comme de la formation du complexe silyle est l'insertion 1,2 de l'hexène dans la liaison $Sm-H$ de l'hydrure **1**. D'après nos résultats (cf. table C.15), cette réaction est la plus favorable thermodynamiquement et cinétiquement, si bien que le complexe hexyle $[Sm]-CH_2-CH_2-C_4H_9$ ($\mathbf{2}_{hex}$) devrait être formé majoritairement. L'insertion 2,1 étant défavorisée de moins de 2 kcal.mol^{-1}, la formation du complexe $[Sm]-CH(CH_3)-C_4H_9$ ($\mathbf{2'}_{hex}$) devrait également être observée. Enfin, l'activation allylique de l'hexène, conduisant au complexe allyle, et l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane, non productive, pourraient également se produire de façon minoritaire. Nous supposerons que l'activation vinylique de l'hexène n'est pas compétitive, ce qui était le cas pour le propène.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'hexène	-11.1	5.2
Insertion 2,1 de l'hexène	-4.2	7.2
Activation allylique du propène	-10.4	9.3
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-2.9	13.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.0	8.6

TAB. C.15: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe hydrure $[Sm] - H$ (**1**) . Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Les géométries optimisées de l'état de transition d'insertion 1,2 de l'hexène et du complexe hexyle $\mathbf{2}_{hex}$ sont présentées figure C.15. Comme nous pouvons l'observer, les structures sont très similaires à celles obtenues pour le propène. De même que le complexe propyle **2**, le complexe hexyle $\mathbf{2}_{hex}$ présente une liaison $C - H$ α-agostique, confirmée par une analyse NBO au second ordre de perturbation.

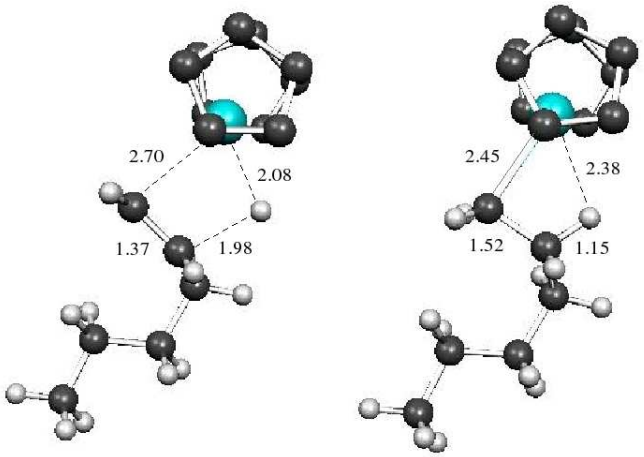


FIG. C.15: Géométries optimisées de l'état de transition d'insertion 1,2 de l'hexène (gauche) et du complexe hexyle $[Sm] - CH_2 - CH_2 - C_4H_9$ ($\mathbf{2}_{hex}$) (droite). Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Réactivité du complexe hexyle $\mathbf{2}_{hex}$ Afin de régénérer l'hydrure **1** et de libérer le produit linéaire d'hydrosilylation, le complexe hexyle $[Sm] - CH_2 - CH_2 - C_4H_9$ ($\mathbf{2}_{hex}$) doit activer une liaison $Si - H$ du silane avec l'orientation $Si(\beta) - H(\alpha)$. L'orientation inverse conduirait à la formation du complexe silyle $Sm - SiH_3$ (**3**) et à la libération d'une molécule d'hexane. Nous avons également envisagé la possibilité de l'insertion d'une seconde molécule d'hexène avec l'orientation 1,2, ainsi que l'activation allylique de l'hexène. Le profil de l'insertion 2,1 n'a pas été calculé pour limiter le coût calculatoire ; nous supposerons qu'elle est défavorisée par rapport à l'insertion 1,2.

Ainsi que nous pouvons l'observer dans la table C.16, les trois réactions les plus favorables cinétiquement sont l'insertion et l'activation allylique de l'hexène, ainsi que l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane. Les produits majoritaires de cette étape élémentaire devraient donc être le composé $[Sm] - CH(C_4H_9) - CH_2 - C_4H_9$ (issu de l'insertion 1,2), le complexe allyle et le complexe silyle **3**. L'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ est défavorisée d'environ 2.5 kcal.mol^{-1} par rapport aux trois autres réactions, si bien que la régénération de l'hydrure **1** et la libération du produit linéaire d'hydrosilylation devraient être observées de façon très minoritaire.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'hexène	4.7	18.6
Insertion 2,1 de l'hexène	n.d.	n.d.
Activation allylique du propène	-24.5	19.2
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-17.0	19.1
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-3.2	21.7

TAB. C.16: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe hexyle $[Sm] - CH_2 - CH_2 - C_4H_9$ ($\mathbf{2}_{hex}$) . Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Réactivité du complexe 2'$_{hex}$ Ainsi que nous l'avons montré précédemment, le complexe $[Sm] - CH(CH_3) - C_4H_9$ (**2**'$_{hex}$) devrait être formé minoritairement à partir de l'hydrure. Afin de limiter le coût calculatoire, nous n'avons pas calculé les profils des réactions possibles à partir du complexe **2**'$_{hex}$. Nous supposerons que sa réactivité est similaire à celle du complexe $\mathbf{2}_{hex}$, et qu'il conduit donc (entre autres) à la formation du complexe silyle **3**.

Comme dans le cas du propène, le composé allyle, dont la géométrie optimisée est présentée figure C.16, est extrêmement stable. A partir de ce complexe, l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane, qui permettrait de former le complexe silyle **3**, est endergonique de 7.6 kcal.mol^{-1} et ne devrait donc pas se produire. Nous supposerons que la régénération de l'hydrure **1** par activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane est également impossible. Le complexe allyle peut donc être considéré comme inerte : l'activation allylique de l'hexène induit donc une désactivation du catalyseur.

Différences avec l'hydrosilylation du propène Dans le cas de l'hydrosilylation de l'hexène par SiH_4, comme pour le propène, le complexe hydrure tient principalement le rôle d'un précatalyseur. En effet, après une première insertion 1,2 d'hexène, la réaction d'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$, qui conduirait à la régénération de l'hydrure et à la libération du produit linéaire d'hydrosilylation, ne devrait se produire que de façon minoritaire. En revanche, la formation du complexe silyle **3** devrait être quantitative, la réaction

d'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ étant l'une des plus favorables. Il est donc pertinent de se demander si ce complexe peut catalyser l'hydrosilylation de l'hexène selon le mécanisme « alternatif » B.

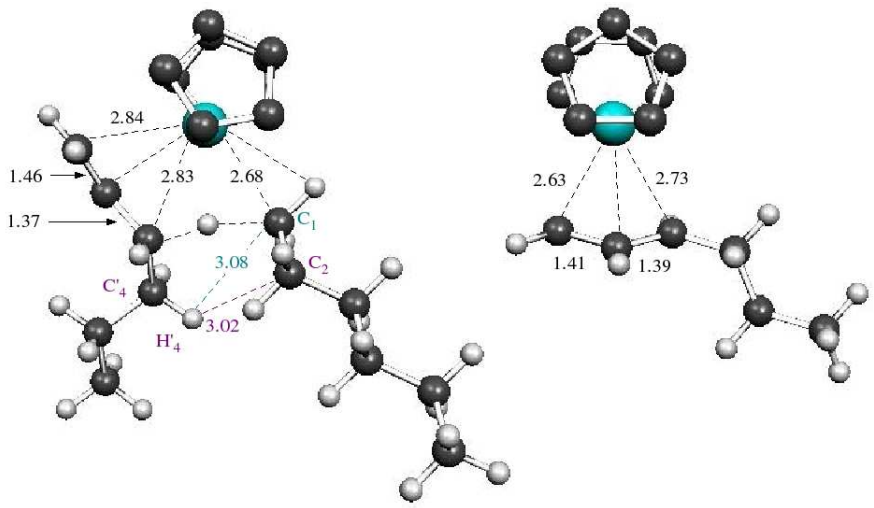


FIG. C.16: Géométries optimisées de de l'état de transition d'activation allylique de l'hexène par le complexe hexyle $\mathbf{2}_{hex}$ (gauche) et du complexe allyle ainsi formé (droite). Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

La différence principale par rapport à l'hydrosilylation du propène, étudiée dans la section C.1, est qu'à partir du complexe hexyle $\mathbf{2}_{hex}$, la réaction d'activation allylique et la réaction d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane ont des barrières équivalentes. Par conséquent, la quantité de catalyseur désactivé par activation allylique devrait être inférieure dans le cas de l'hexène et la proportion du complexe hydrure **1** convertie en silyle **3** devrait augmenter de façon conséquente. Ainsi qu'il peut être observé sur la figure C.16, la déstabilisation relative de l'état de transition d'activation allylique de l'hexène par le complexe $\mathbf{2}_{hex}$ (à gauche) peut être attribuée à la répulsion stérique entre le carbone 4' de l'hexène arrivant et le carbone 1 de l'hexyle.

Etude du mécanisme B

Le mécanisme B, décrit dans la section C.2, est constitué de deux étapes élémentaires. Dans un premier temps, le complexe silyle $Sm - SiH_3$ (**3**) insère une molécule d'hexène avec l'orientation 1,2 ou 2,1. Le composé ainsi formé active ensuite une liaison $Si - H$ du silane avec l'orientation $Si(\alpha) - H(\beta)$, ce qui régénère le silyle et libère le produit d'hydrosilylation. L'insertion 1,2 de l'hexène conduit *in fine* à l'isomère branché ; l'insertion 2,1 à l'isomère linéaire. La régiosélectivité de l'hydrosilylation dépendra donc de la compétition entre les deux chemins.

Réactivité du complexe silyle 3 Selon nos calculs (cf. table C.17), seule l'activation allylique de l'hexène est exergonique ; l'insertion 1,2 de l'hexène est légèrement endergonique. La réaction favorisée cinétiquement est l'insertion 1,2 de l'hexène. Le produit d'insertion 1,2 $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_3) - C_4H_9$ ($\mathbf{4}_{hex}$) devrait donc être formé majoritairement. La formation minoritaire de l'allyle devrait également être observée. Enfin, la réaction d'insertion 2,1, bien qu'endergonique, pourrait se produire de façon minoritaire et conduire à la formation d'une faible quantité du complexe $[Sm]-CH(C_4H_9)-CH_2-SiH_3$ ($\mathbf{4}'_{hex}$).

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'hexène	1.1	15.5
Insertion 2,1 de l'hexène	5.4	15.1
Activation allylique du propène	-7.6	17.6
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	0.0	20.0
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	6.8	18.3

TAB. C.17: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ ($\mathbf{3}$) . Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Les géométries optimisées des complexes $\mathbf{4}_{hex}$ et $\mathbf{4}'_{hex}$ sont présentées figure C.17. Comme dans le cas des complexes **4** et **4'**, ils sont stabilisés par une interaction γ-agostique entre une liaison $Si - H$ du groupe silyle et le métal, qui est confirmée par une analyse NBO au second ordre de perturbation.

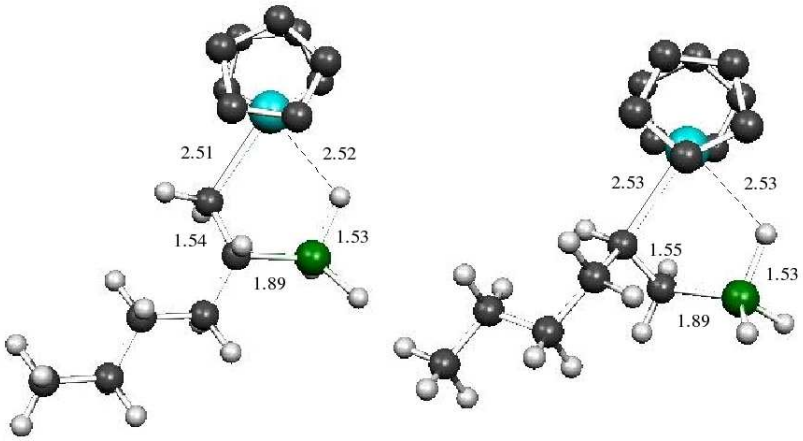


FIG. C.17: Géométries optimisées des complexes $\mathbf{4}_{hex}$(gauche) et $\mathbf{4}'_{hex}$ (droite). Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Réactivité du produit d'insertion 1,2 ($\mathbf{4}_{hex}$) Afin de diminuer le coût calculatoire, nous avons choisi de nous focaliser sur l'étude de deux réactions : l'activation

$Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, qui régénère le complexe silyle **3** et libère le produit branché d'hydrosilylation ; et l'activation allylique, qui conduit également à la formation du produit branché d'hydrosilylation, mais désactive le catalyseur. Les autres réactions (insertions de l'hexène, activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane), sont supposées non compétitives, ce qui était le cas pour l'hydrosilylation du propène. Selon nos résultats (cf. table C.18), la réaction plus favorable cinétiquement est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane. Par conséquent, le complexe silyle **3** devrait être régénéré et le produit branché d'hydrosilylation formé quantitativement. L'activation allylique étant compétitive, le complexe allyle devrait être formé minoritairement. La déstabilisation de l'état de transition d'activation allylique peut être attribuée, comme précédemment, à une répulsion stérique entre le groupe $-CH_2 - CH(SiH_3) - C_4H_9$ et l'hexène entrant.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'hexène	n.d.	n.d.
Insertion 2,1 de l'hexène	n.d.	n.d.
Activation allylique du propène	-12.8	23.0
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-17.0	19.1
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.9	n.d.

TAB. C.18: Caractéristiques énergétiques pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_3) - C_4H_9$ ($\mathbf{4}_{hex}$) . Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Réactivité du produit d'insertion 2,1 (4'$_{hex}$) L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le composé $[Sm] - CH(C_4H_9) - CH_2 - SiH_3$ (**4**'$_{hex}$) permet de régénérer le silyle **3** et de libérer le produit linéaire d'hydrosilylation. Selon nos calculs, cette réaction est exergonique de 19.8 kcal.mol^{-1} et possède une barrière d'activation de 18.6 kcal.mol^{-1}. Elle est donc favorable à température ambiante.

Bilan et profil énergétique

Selon nos résultats, l'hydrosilylation catalytique de l'hexène par SiH_4 en présence du complexe $[Sm] - H$ devrait être possible. Contrairement au postulat expérimental, elle devrait se produire préférentiellement suivant le mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle $[Sm] - SiH_3$, formé *in situ*. Le profil énergétique de la réaction d'hydrosilylation à partir du complexe hydrure **1** est schématisé sur la figure C.18. Dans un premier temps, le complexe silyle est formé en deux étapes à partir du précatalyseur **1**. La formation du catalyseur est très exergonique et la barrière d'activation la plus haute est de 8.0 kcal.mol^{-1}. par rapport à la voie d'entrée, cette réaction est donc accessible à

température ambiante. Comme dans le cas du propène, l'hydrosilylation se produit ensuite selon le mécanisme B.

Le bilan global d'un cycle est exergonique d'environ 10 kcal.mol^{-1}. La réaction limitant le turn-over est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe $\mathbf{4}_{hex}$, si bien que, conformément aux données expérimentales, la réaction devrait être d'ordre 0 par rapport à l'hexène et 1 par rapport au silane. L'état de transition correspondant est cependant situé sous la voie d'entrée, par conséquent, une fois le catalyseur formé, la réaction d'hydrosilylation devrait être rapide à température ambiante.

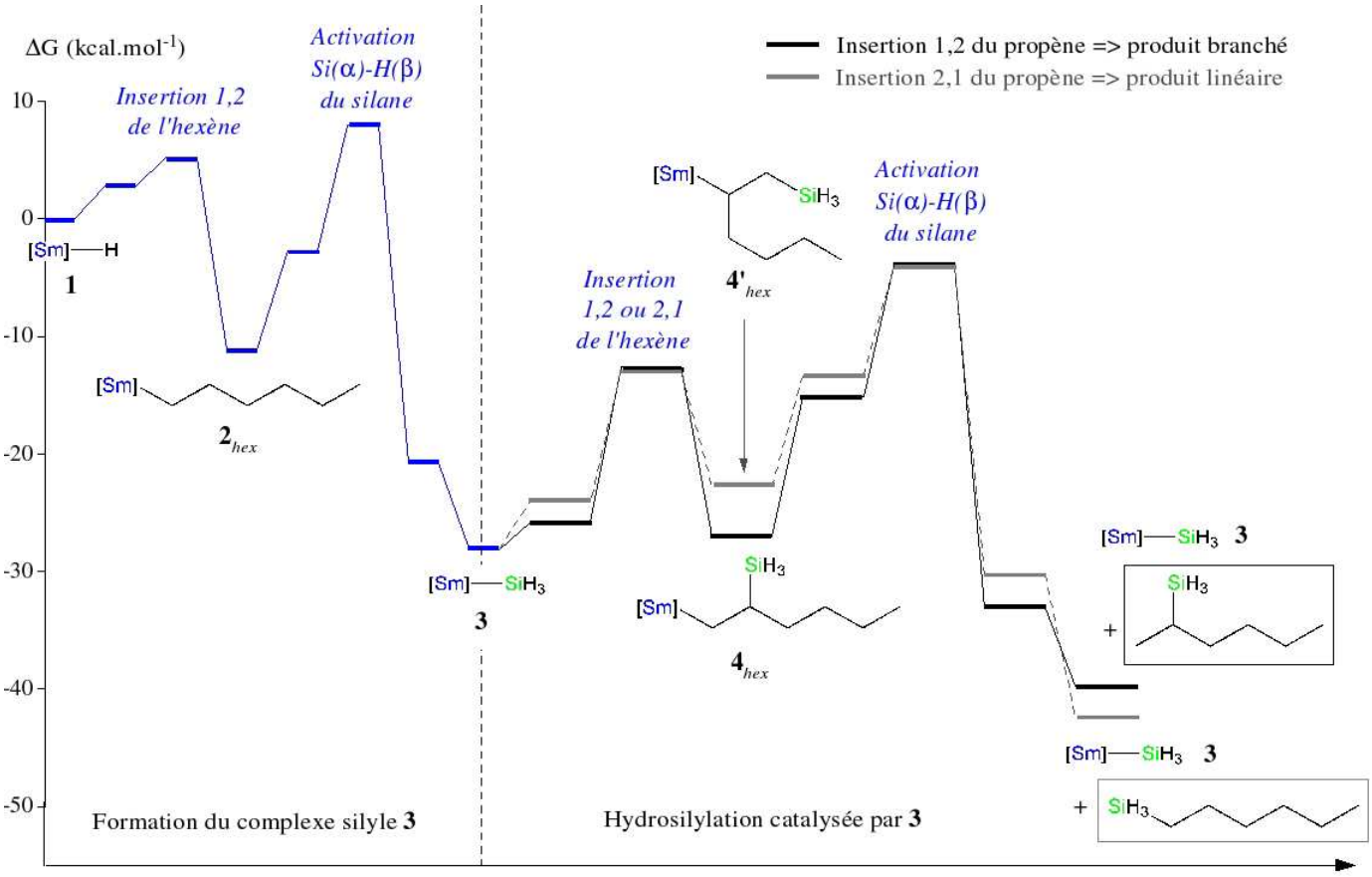


FIG. C.18: Profil énergétique de la réaction d'hydrosilylation de l'hexène par SiH_4 à partir du précatalyseur $[Sm] - H$. Pour plus de clarté, les molécules organiques ne sont pas représentées (à l'exception des produits d'hydrosilylation).

En ce qui concerne la régiosélectivité de l'hydrosilylation, l'hexène s'insérant préférentiellement avec l'orientation 1,2 dans la liaison $Sm - Si$ du catalyseur, la réaction devrait donner lieu majoritairement à la formation du produit branché d'hydrosilylation, bien qu'il soit moins stable que l'isomère linéaire. La substitution de l'alcène a donc permis d'augmenter la régiosélectivité en faveur de l'isomère branché. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales, selon lesquelles l'hydrosilylation de l'hexène conduit

majoritairement à la formation du produit branché (cf. table C.2).

Comme nous avons pu le vérifier à plusieurs reprises au cours de cette étude, la substitution a également induit une augmentation conséquente des barrières d'activation allylique, si bien que, contrairement au cas du propène, seule une petite quantité de catalyseur devrait être désactivée par la formation d'un complexe allyle. Par conséquent, le rendement d'hydrosilylation devrait être plus élevé pour l'hexène que pour le propène.

En conclusion, nous avons pu montrer dans cette étude que les différences de comportement entre le propène et l'hexène sont principalement dues à des effets stériques. Par conséquent, le propène permet de modéliser de façon appropriée les propriétés électroniques des alcènes n-linéaires.

C.3.2 Hydrosilylation de l'isobutène

Ainsi que nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, la substitution du carbone 3 du propène entraîne une augmentation des barrières d'activation allylique. Par conséquent, le temps de vie du catalyseur, et donc le rendement global de la réaction d'hydrosilylation, devraient augmenter de façon notable. Dans le cas de l'isobutène $CH_2 = CH(CH_3)_2$, c'est le carbone 2 du propène qui est substitué par un groupe méthyle. Nous pouvons supposer que la répulsion stérique entre le méthyle additionnel et les ligands cyclopentadiényle permettra alors de déstabiliser encore davantage le complexe allyle, par conséquent la désactivation du catalyseur par activation allylique ne devrait plus être observée.

Cependant, expérimentalement, on observe que les fréquences de turn-over et les rendements d'hydrosilylation diminuent avec la substitution de la double liaison. Afin de comprendre ce résultat paradoxal, l'étude qui suit est donc consacrée à l'hydrosilylation de l'isobutène par SiH_4 en présence du complexe hydrure $[Sm] - H$.

Mécanisme A ou formation du complexe silyle ?

Réactivité du complexe hydrure 1 Selon nos calculs, à partir du complexe hydrure **1**, la réaction la plus favorable cinétiquement est l'insertion 1,2 de l'isobutène (cf. table C.19). Par conséquent le produit majoritaire de cette première étape élémentaire devrait être le complexe isobutyle $[Sm] - CH_2 - CH(CH_3)_2$ ($\mathbf{2}_{isob}$). Comme dans le cas du propène, nous pouvons noter que l'activation vinylique de l'isobutène est très défavorisée cinétiquement par rapport à l'activation allylique. Dans la suite de cette étude, la possibilité d'activation vinylique de l'isobutène ne sera donc plus envisagée.

D'après les résultats présentés table C.19, nous pouvons remarquer que les barrières d'activation obtenues pour l'insertion et l'activation de l'isobutène sont supérieures d'au

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'isobutène	-6.9	7.7
Insertion 2,1 de l'isobutène	+2.4	12.4
Activation allylique de l'isobutène	-7.6	11.5
Activation vinylique de l'isobutène	n.d.	21.5
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-2.9	13.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.0	8.6

TAB. C.19: Caractéristiques énergétiques pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure $[Sm] - H$ (**1**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

moins 2.5 kcal.mol^{-1} à celles obtenues dans le cas du propène, ce qui indique que l'isobutène est moins réactif que le propène. En outre, l'insertion 2,1 de l'isobutène est très défavorisée cinétiquement par rapport à l'insertion 1,2 du propène. Ainsi qu'il peut être observé sur la figure C.19, cette différence est probablement due à la répulsion entre les groupes méthyle de l'isobutène et le fragment métallique.

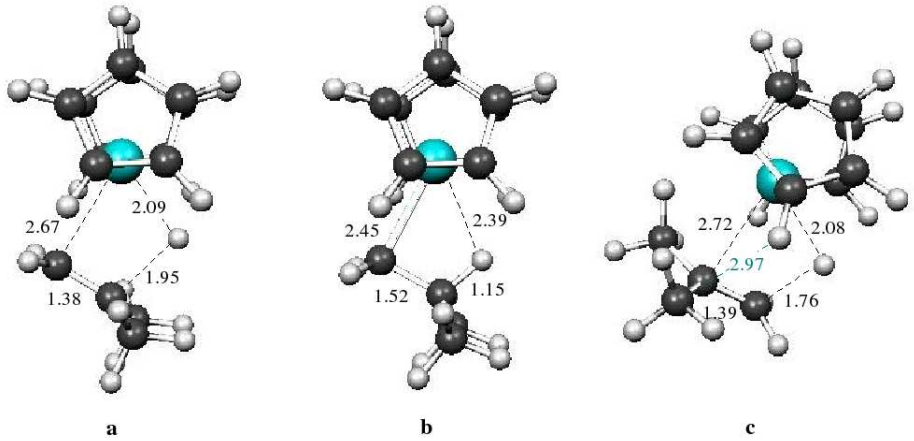


FIG. C.19: **a**) Géométrie optimisée de l'état de transition 1,2 dans la liaison $Sm - H$ de l'hydrure **1**. **b**) Géométrie optimisée du complexe isobutyle $\mathbf{2}_{isob}$, produit majoritaire de la première étape élémentaire. **c**) Géométrie optimisée de l'état de transition de l'insertion 2,1 de l'isobutène dans la liaison $Sm - H$ de l'hydrure **1**.

Réactivité du complexe isobutyle $\mathbf{2}_{isob}$ Etudions à présent la réactivité du produit majoritaire $\mathbf{2}_{isob}$. Ce composé peut insérer une molécule d'isobutène ; afin de minimiser le coût calculatoire, seule l'insertion 1,2 a été étudiée. Au vu des résultats de l'étape précédente, nous supposerons que l'insertion 2,1 est défavorisée par rapport à cette dernière. Le complexe $\mathbf{2}_{isob}$ peut également activer une liaison $C - H$ allylique de l'isobutène ou une liaison $Si - H$ du silane. L'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ régénère l'hydrure **1** et libère le produit linéaire d'hydrosilylation $SiH_3 - CH_2 - CH(CH_3)_2$; l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$

conduit à la formation du complexe silyle $[Sm]-SiH_3$ (**3**) et d'une molécule d'isobutane.

Selon nos résultats, la réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$, par conséquent le produit majoritaire devrait être le complexe silyle **3**. L'activation allylique de l'isobutène étant défavorisée de moins de 2 kcal.mol^{-1}, la formation du complexe allyle devrait être observée. L'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ est également compétitive et pourrait donc se produire de façon minoritaire, conduisant à la régénération partielle de l'hydrure **1** et à la formation d'une faible quantité de produit d'hydrosilylation linéaire. Enfin, l'insertion de l'isobutène n'est pas compétitive.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'isobutène	+3.0	27.4
Activation allylique de l'isobutène	-22.6	20.7
Activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane	-17.8	19.2
Activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane	-3.9	22.7

TAB. C.20: Caractéristiques énergétiques pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe isobutyle$[Sm]-CH_2-CH(CH_3)_2$ ($\mathbf{2}_{isob}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}

Différences par rapport au propène Par rapport à l'hydrosilylation du propène décrite dans la section C.2, la différence primordiale pour cette étape élémentaire est que la réaction favorisée cinétiquement n'est plus l'activation allylique de l'alcène. En effet, la barrière d'activation de cette réaction est environ 4 kcal.mol^{-1} supérieure dans le cas de l'isobutène. Ainsi que nous pouvons l'observer sur la figure C.20, les états de transition d'activation allylique du propène par le complexe propyle **2** (gauche) et de l'isobutène par le complexe isobutyle $\mathbf{2}_{isob}$ (droite) ont des géométries similaires. La déstabilisation relative du second peut être attribuée à la répulsion stérique entre les groupes méthyle de l'isobutène et les ligands Cp. Par conséquent, le complexe silyle **3** devrait être formé avec un rendement significatif, et seule une faible quantité de catalyseur devrait être désactivée par activation allylique.

Par ailleurs, un des effets indirects de l'augmentation de la barrière d'activation allylique est que l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane devient alors compétitive. Contrairement au cas du propène, la régénération partielle de l'hydrure **1**, qui s'accompagne de la libération du produit linéaire d'hydrosilylation, est alors possible. Cependant, cette réaction devrait rester minoritaire par rapport à la formation du complexe silyle **3**.

Validation du mécanisme catalytique B

Dans le cas de l'hydrosilylation de l'isobutène par SiH_4, le complexe silyle **3** devrait donc être formé avec un rendement significatif. L'hydrosilylation de l'isobutène catalysée

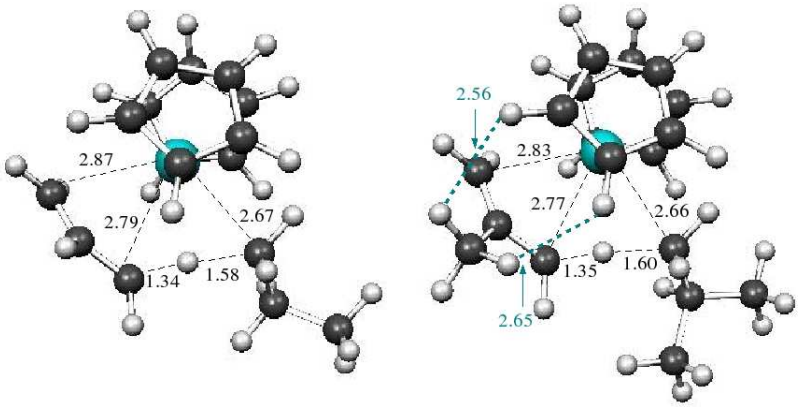


FIG. C.20: Géométries des états de transition transition d'activation allylique du propène par le complexe propyle **2** (gauche) et de l'isobutène par le complexe isobutyle $\mathbf{2}_{isob}$ (droite)

par le complexe silyle selon le mécanisme B peut donc être envisagée.

Réactivité du complexe silyle 3 A partir du complexe silyle **3**, cinq réactions peuvent être envisagées : les insertions 1,2 et 2,1 de l'isobutène dans la liaison $Sm-Si$ de **3**, qui donnent les produits d'insertion $\mathbf{4}_{isob}$ et $\mathbf{4'}_{isob}$, l'activation allylique de l'isobutène, et les activations $Si-H$ du silane. L'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$, non productive, correspond à un échange formel de groupes silyle ; l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ régénère l'hydrure **1** et libère le disilane $H_3Si-SiH_3$.

Ainsi qu'il peut être observé dans la table C.21, toutes les réactions sont endergoniques de plus de 5 kcal.mol^{-1}, à l'exception de l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane, non productive, et de l'activation allylique de l'isobutène. Par conséquent, bien qu'elle soit moins favorable cinétiquement que l'insertion 1,2 de l'isobutène, c'est cette dernière qui devrait se produire majoritairement. La plus grande part du catalyseur devrait donc être désactivé par activation allylique.

Nous supposerons toutefois que les réactions d'insertion 1,2 de l'isobutène et d'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ peuvent se produire de façon très minoritaire, en particulier dans le cas d'une accumulation du complexe **3** dans le milieur réactionnel, qui déplacerait l'équilibre. Par conséquent, une très faible quantité de produit d'insertion $\mathbf{4}_{isob}$ et de complexe hydrure **1** devraient être formées.

Réactivité du complexe $\mathbf{4}_{isob}$ Afin de mener à la formation du produit d'hydrosilylation, le complexe $\mathbf{4}_{isob}$, formé de façon très minoritaire à partir du complexe silyle **3**, doit ensuite activer le silane avec l'orientation $Si(\alpha)-H(\beta)$. Cette réaction peut entrer en compétition avec l'activation allylique du propène, qui conduirait au produit branché d'hydrosilylation mais désactiverait le catalyseur, ou avec l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du si-

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 de l'isobutène	+7.5	18.7
Insertion 2,1 de l'isobutène	+9.8	23.1
Activation allylique de l'isobutène	-4.8	19.9
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	0.0	20.0
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	+6.8	18.3

TAB. C.21: Caractéristiques énergétiques pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe silyle $[Sm] - SiH_3$ (**3**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

lane, qui régénèrerait l'hydrure **1** et libèrerait le complexe $SiH_3 - CH_2 - C(SiH_3)(CH_3)_2$. Afin de diminuer le coût calculatoire, les caractéristiques énergétiques de l'insertion 1,2 de l'isobutène n'ont pas été calculées : cette réaction était très défavorable à partir du complexe $\mathbf{2}_{isob}$, nous supposerons donc qu'il en est de même à partir du complexe $\mathbf{4}_{isob}$. Les données énergétiques calculées pour les trois réactions considérées sont rassemblées dans la table C.22.

Selon nos calculs, la régénération du complexe silyle **3**, qui s'accompagne de la libération du produit branché d'hydrosilylation, devrait se produire de façon majoritaire. L'activation allylique est compétitive, si bien que le complexe allyle devrait être formé minoritairement. Comme précédemment, nous pouvons observer une augmentation conséquente de la barrière d'activation allylique par rapport à la section C.2 ; celle-ci peut être attribuée à une répulsion stérique entre un groupe méthyle de l'isobutène et les ligands cyclopentadiényle à l'état de transition.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Activation allylique de l'isobutène	-20.9	25.1
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-16.2	22.2
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-1.3	28.8

TAB. C.22: Caractéristiques énergétiques pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - C(SiH_3)(CH_3)_2$ ($\mathbf{4}_{isob}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Bilan

Selon nos résultats, dans le cas de l'hydrosilylation de l'isobutène par SiH_4 en présence du complexe hydrure **1**, le produit d'hydrosilylation pourrait être formé par les mécanismes A et B (cf. figure C.21). Cependant, dans les deux cas, le rendement d'hydrosilylation obtenu devrait être extrêmement faible :

- Dans le cas du mécanisme A, catalysé par le complexe hydrure **1**, la première étape d'insertion 1,2 de l'isobutène dans la liaison $Sm - H$ de **1** est favorable, mais ensuite seule

une faible quantité de complexe hydrure devrait être régénéré par l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane, qui conduit à la formation du produit linéaire d'hydrosilylation. En effet, la plus grande part du catalyseur devrait être convertie en complexe silyle **3** par l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane. Par conséquent, le turn-over du mécanisme A devrait être faible, et après quelques cycles il ne devrait plus rester qu'une quantité négligeable de complexe hydrure **1** dans le milieu réactionnel.

- Dans le cas du mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle **3**, c'est au contraire la première étape d'insertion de l'isobutène dans la liaison $Sm-Si$ de **3** qui est défavorable, car très endergonique. Par conséquent, la majeure partie du catalyseur devrait être désactivée par activation allylique, et seule une quantité négligeable de produit $\mathbf{4}_{isob}$, issu de l'insertion 1,2 de l'isobutène, devrait donc être formée. Ce complexe peut ensuite activer une liaison $Si-H$ du silane avec l'orientation $Si(\alpha)-H(\beta)$, ce qui régénère le complexe silyle **3** et libère le produit branché d'hydrosilylation.

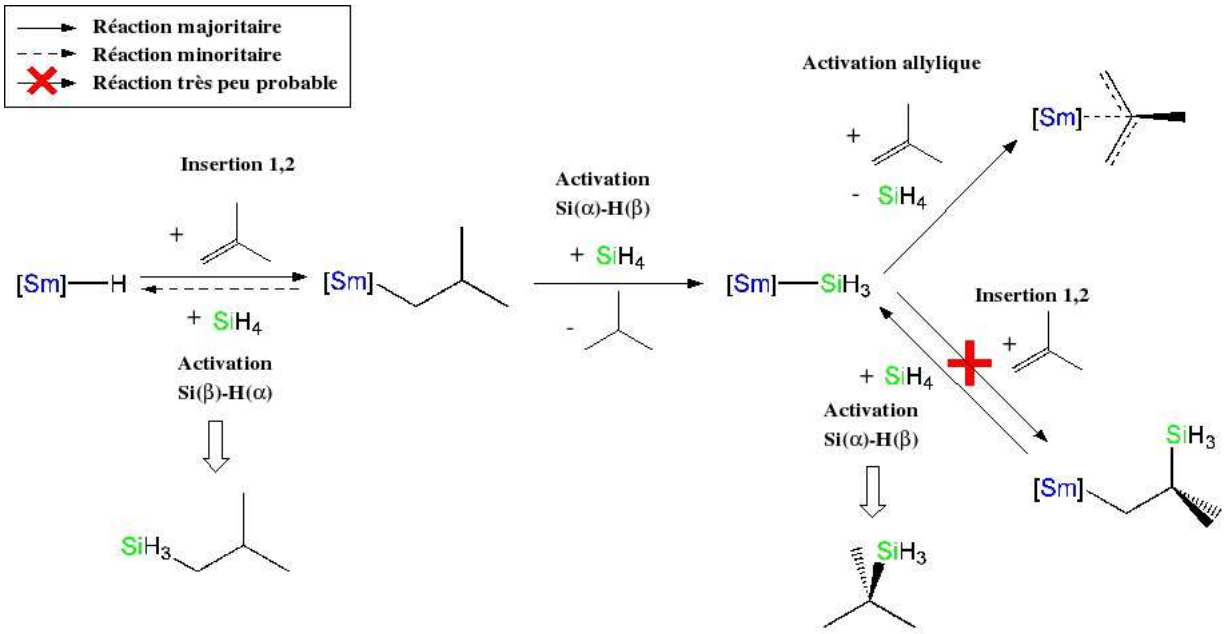


FIG. C.21: Bilan des différentes réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure $[Sm]-H$ (**1**)

Ainsi que le montre cette étude, la substitution de la double liaison par un groupement méthyle induit effectivement une augmentation des barrières d'activation allylique, mais elle entraîne également une déstabilisation des produits d'insertion. Par conséquent, les rendements d'hydrosilylation diminuent de façon significative. Ceci explique pourquoi les fréquences de turn-over et les rendements expérimentaux sont d'autant plus faibles que la double liaison est substituée, et pourquoi dans le cas d'un alcène possédant deux doubles liaisons, l'hydrosilylation s'effectue préférentiellement sur la moins substituée.

Conclusion

Ainsi que nous avons pu le montrer dans ce paragraphe, le 1-hexène et l'isobutène ont des comportements très différents vis-à-vis de la réaction d'hydrosilylation. En effet, selon nos résultats, l'hydrosilylation de l'hexène par SiH_4 est possible en présence du complexe $[Sm] - H$. Elle devrait se produire préférentiellement selon le mécanisme B, catalysé par le complexe silyle $[Sm] - SiH_3$, formé *in situ* à partir de l'hydrure. En accord avec les résultats expérimentaux, le rendement de la réaction devrait être élevé et le produit branché d'hydrosilylation devrait être formé majoritairement.

En revanche, dans le cas de l'isobutène, l'hydrosilylation peut se produire selon le mécanisme A ou le mécanisme B, toutefois les rendements obtenus devraient être très faibles. Cette étude nous a donc permis de montrer que la substitution de la double liaison, qui induit une augmentation des barrières d'insertion, peut entraîner une diminution conséquente du rendement d'hydrosilylation.

Dans les deux cas, nous avons observé que la substitution du propène induit une déstabilisation des états de transition d'activation allylique. Par conséquent, la formation de l'allyle, qui était prédominante dans le cas du propène, est défavorisée cinétiquement dans le cas des alcènes substitués.

Enfin, ainsi que nous l'avons observé, les différences de réactivité entre le propène et les alcènes substitués étudiés sont principalement dues à des effets stériques ; par conséquent, la modélisation des alcènes substitués par le propène permet de rendre compte de manière efficace des propriétés électroniques de ceux-ci. Dans la suite de notre étude, nous continuerons donc à employer le propène comme modèle pour les alcènes n-linéaires utilisés expérimentalement. Il sera toutefois nécessaire de garder en mémoire que cette modélisation entraîne une sous-estimation des barrières d'activation allylique.

C.4 Influence de la substitution du silane

Dans les sections précédentes, nous avons déterminé le mécanisme de l'hydrosilylation de plusieurs alcènes par le silane SiH_4. Cependant, SiH_4, pyrophorique et explosif, n'est pas employé expérimentalement. Afin d'étendre notre étude théorique à un système plus réaliste, nous allons à présent nous intéresser à l'hydrosilylation du propène par des silanes substitués. L'objectif de cette section est de déterminer l'influence de la substitution du silane sur le mécanisme et l'efficacité de l'hydrosilylation. Cette étude permettra donc de déterminer si SiH_4 est un bon modèle pour les silanes utilisés expérimentalement, ou si la prise en compte explicite des substituants est indispensable.

La substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle ou phényle peut se traduire au niveau du mécanisme par plusieurs conséquences. Tout d'abord, elle peut induire

des répulsions stériques et défavoriser certaines réactions. Par ailleurs, la possibilité de redistribution du silane par activation $Si - C$ peut conduire à l'apparition de nouveaux chemins réactionnels, qui peuvent affecter à la fois le rendement et la régiosélectivité de la réaction. Enfin, dans le cas du phénylsilane, la conjugaison au sein du groupe phényle peut entraîner une stabilisation des états de transition de métathèse du silane.

Afin d'obtenir une description complète du système, il sera donc nécessaire d'explorer systématiquement non seulement les réactions conduisant à la formation du produit d'hydrosilylation, mais également un grand nombre de réactions parasites non productives.

Expérimentalement, le silane utilisé dans la plupart des études est le phénylsilane. En effet, les silanes n-linéaires conduisent à des rendements plus faibles. De plus, comme nous l'avons vu dans la section C.1, le rendement de l'hydrosilylation décroît progressivement avec la substitution du silane par des groupes méthyle.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons donc à l'hydrosilylation du propène par la série des alkylsilanes $MeSiH_3$ (silane « primaire »), Me_2SiH_2 (silane « secondaire »), Me_3SiH (silane « tertiaire »), où les hydrogènes de SiH_4 sont progressivement remplacés par des groupes méthyle. Nous analyserons l'influence de la substitution du silane par des groupements méthyle sur le mécanisme catalytique et justifierons la diminution du rendement avec la substitution. La seconde partie de cette section sera consacrée à l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane. Cette étude nous permettra de comprendre pourquoi ce dernier conduit à des rendements plus élevés que les silanes n-linéaires.

C.4.1 Hydrosilylation du propène par les alkylsilanes $\mathbf{Me_nSiH_{4-n}}$ (n=1..3)

Formation du complexe silyle (silane= $\mathbf{MeSiH_3}$, $\mathbf{Me_2SiH_2}$ ou $\mathbf{Me_3SiH}$)

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, à partir du complexe hydrure $[Sm] - H$ (**1**), deux scénarios sont donc possibles. L'insertion d'une molécule de propène, suivie de l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane, conduit à la formation du produit d'hydrosilylation selon le mécanisme A et régénère l'hydrure. Si au contraire l'insertion du propène est suivie de l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, le complexe silyle est alors formé, et l'hydrosilylation peut se produire suivant le mécanisme B. Le complexe hydrure tient alors le rôle d'un précatalyseur.

Réactivité du complexe hydrure 1 A partir d'un mélange réactionnel contenant le complexe hydrure **1**, du propène et un silane $Me_nSiH_{4-n}(n = 1...3)$, plusieurs réactions sont envisageables. Tout d'abord, le propène peut s'insérer dans la liaison $Sm - H$ de

l'hydrure **1**, avec l'orientation 1,2 ou 2,1. Le complexe **1** peut également activer une liaison $C-H$ allylique du propène. Ainsi que nous l'avons montré précedemment, l'activation vinylique du propène est toujours très défavorisée par rapport à l'activation allylique et ne sera donc pas considérée par la suite. Parmi les réactions faisant intervenir le propène, la plus favorable cinétiquement et thermodynamiquement est l'insertion 1,2 du propène, qui donne le complexe propyle $[Sm]-CH_2-CH_2-CH_3$ (**2**). L'insertion 2,1 peut également se produire, en revanche l'activation allylique n'est pas compétitive.

En ce qui concerne les réactions faisant intervenir le silane, l'activation d'une liaison $Si-H$ peut être envisagée, avec l'orientation $Si(\alpha)-H(\beta)$ ou $Si(\beta)-H(\alpha)$. La première conduit à la formation du complexe silyle $[Sm]-SiMe_nH_{3-n}$ et d'une molécule de dihydrogène, la seconde correspond à un échange formel d'hydrogène entre le complexe et le substrat.

En outre, avec la substitution des hydrogènes du silane par des groupes méthyle, une nouvelle réaction parasite possible apparaît : l'activation d'une liaison $Si-C$ du silane. Nous définirons la réaction d'activation « $Si(\alpha)-C(\beta)$ », lors de laquelle le silicium se place en position β à l'état de transition, et l'activation « $Si(\beta)-C(\alpha)$ », où la métathèse se produit avec l'orientation inverse. A partir du complexe hydrure **1**, l'activation $Si(\alpha)-C(\beta)$ conduit à la formation du complexe silyle $[Sm]-SiMe_{n-1}H_{4-n}$ et d'une molécule de méthane ; l'activation $Si(\beta)-C(\alpha)$ donne le complexe méthyle $[Sm]-CH_3$ et libère le silane $Me_{n-1}SiH_{4-n+1}$. Cette réaction conduit donc à une redistribution du silane, permettant par exemple de former SiH_4 à partir du silane primaire Me_3SiH_3.

Enfin, l'activation d'une liaison $C-H$ d'un groupement méthyle du silane, avec le carbone en position α à l'état de transition, conduit à la formation du complexe $[Sm]-CH_2-SiMe_{n-1}H_{4-n}$. Cette réaction sera notée par la suite « activation $C-H$ du silane ». L'orientation inverse ne sera pas envisagée, car ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, les réactions d'activation $C-H$ impliquant un carbone en position β à l'état de transition sont inaccessibles cinétiquement.

Les grandeurs thermodynamiques et cinétiques calculées pour ces réactions sont rassemblées dans la table C.23. Selon nos résultats, dans le cas des silanes substitués, seule l'activation $Si(\alpha)-C(\beta)$ est exergonique. La réaction d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$, qui était exergonique dans le cas de SiH_4, devient de plus en plus endergonique avec la substitution, indiquant une déstabilisation progressive de la liaison $Sm-Si$. Les géométries optimisées des complexes silyle $[Sm]-SiMe_nH_{3-n}$ ($n=1...3$), ainsi que leurs caractéristiques électroniques, seront commentées dans le paragraphe C.4.1. Enfin, pour tous les silanes substitués, l'activation $Si(\beta)-C(\alpha)$ est endergonique d'environ 3 kcal.mol^{-1}.

Nous pouvons noter une barrière d'activation particulièrement élevée pour l'activation $Si(\alpha)-C(\beta)$ du silane primaire, ce qui est en accord avec les résultats théoriques de

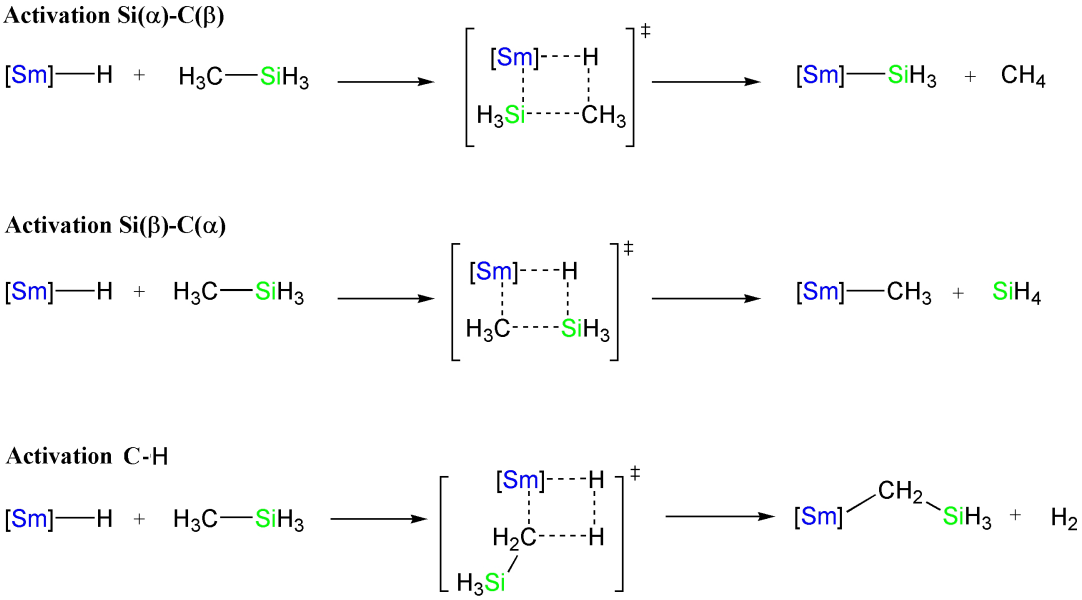


FIG. C.22: Activations $Si-C$ et $C-H$ du silane par le complexe $[Sm]-H$ (**1**)

Silane	SiH_4	$MeSiH_3$	Me_2SiH_2	Me_3SiH
Activation $Si(\alpha)-H(\beta)$	13.8 (-2.9)	14.8 (+1.7)	15.6 (+6.1)	20.6 (+10.5)
Activation $Si(\beta)-H(\alpha)$	8.6 (0.0)	10.4 (0.0)	11.3 (0.0)	12.9 (0.0)
Activation $Si(\alpha)-C(\beta)$	/	67.0 (-11.9)	n.d. (-7.4)	n.d. (-3.0)
Activation $Si(\beta)-C(\alpha)$	/	24.0 (+3.0)	25.53 (+3.0)	26.2 (+3.0)
Activation $C-H$	/	18.5 (+2.2)	n.d. (n.d.)	n.d. (n.d.)

TAB. C.23: Caractéristiques énergétiques $\Delta G^{\ddagger}$ (ΔG^0) pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure $[Sm]-H$ (**1**) et des silanes $Me_nSiH_{4-n}(n=0...3)$. Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Perrin et al [125]. Par conséquent, cette réaction, bien qu'exergonique, est interdite cinétiquement. Nous supposerons qu'il en est de même pour les silanes secondaire et tertiaire. Dans la suite de cette étude, la possibilité d'activation $Si(\alpha)-C(\beta)$ du silane ne sera donc pas considérée. L'évolution avec la substitution du silane des barrières d'activation calculées pour les autres réactions envisagées est présentée figure C.24.

Parmi les réactions faisant intervenir le silane, la plus favorable cinétiquement, pouvant seule entrer en compétition avec l'insertion 1,2 du propène, est l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane, non productive. Dans le cas de l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$, nous pouvons remarquer que la barrière d'activation augmente avec la substitution du silane, ce qui sera analysé ultérieurement. Enfin, les réactions d'activation $Si-C$ et $C-H$ du silane ne sont pas compétitives. Par conséquent, aucune redistribution du silane sera observée à cette étape de la réaction.

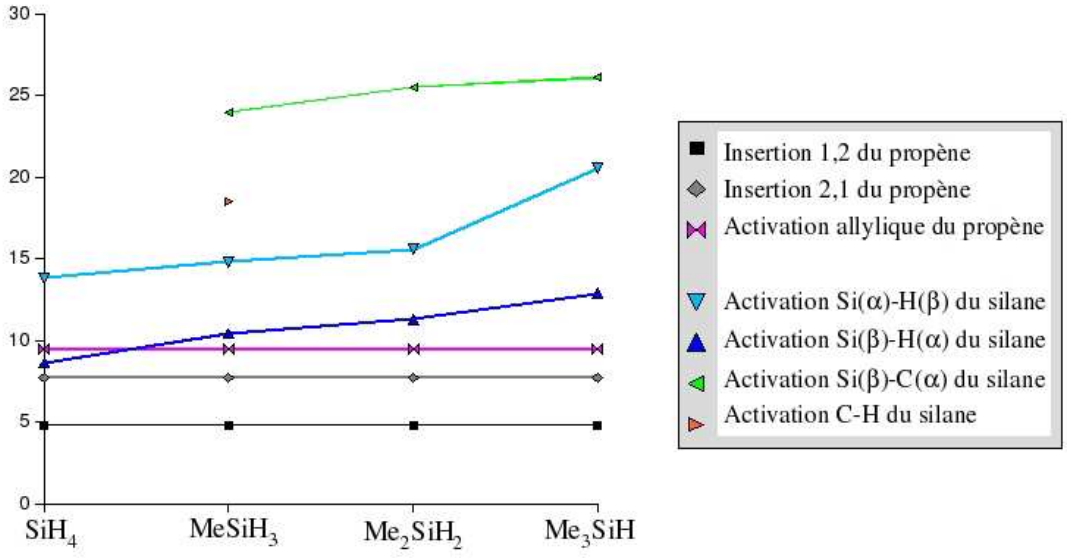


FIG. C.23: Evolution des barrières d'activation en fonction de la substitution du silane pour toutes les réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure $[Sm] - H$ (**1**)

Réactivité du complexe propyle 2 Comme dans le cas de l'hydrosilylation du propène par SiH_4, le produit majoritaire de la première étape élémentaire est donc le complexe propyle **2**. A partir de ce composé, les réactions envisageables sont les suivantes :

- les insertions 1,2 et 2,1 du propène

- l'activation allylique du propène

- les activations $Si - H$ du silane. L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ conduit à la formation du complexe silyle $[Sm] - SiMe_nH_{3-n}$ et du propane, tandis que l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ régénère l'hydrure **1** et libère le produit linéaire d'hydrosilylation $SiMe_nH_{3-n} - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

- l'activation $Si(\beta) - C(\alpha)$ du silane, qui forme le complexe méthyle $[Sm] - CH_3$ et libère le composé $SiMe_{n-1}H_{4-n} - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

- l'activation $C - H$ du silane, qui conduit au complexe $[Sm] - CH_2 - SiMe_{n-1}H_{4-n}$ et à la libération d'une molécule de propane.

Selon nos résultats, toutes les réactions sont exergoniques. L'évolution avec la substitution du silane des barrières d'activation calculées pour les réactions envisagées est présentée figure C.24.

Ainsi que nous pouvons l'observer, quel que soit le silane, la réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation allylique du propène, qui conduit à la formation d'un complexe allyle très stable et d'une molécule de propane. Ainsi que nous l'avons montré dans la section C.2, l'insertion d'une molécule de propène dans ce composé est défavorable thermodynamiquement et cinétiquement. La régénération de l'hydrure par activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane étant difficile cinétiquement dans le cas où le silane est SiH_4, nous

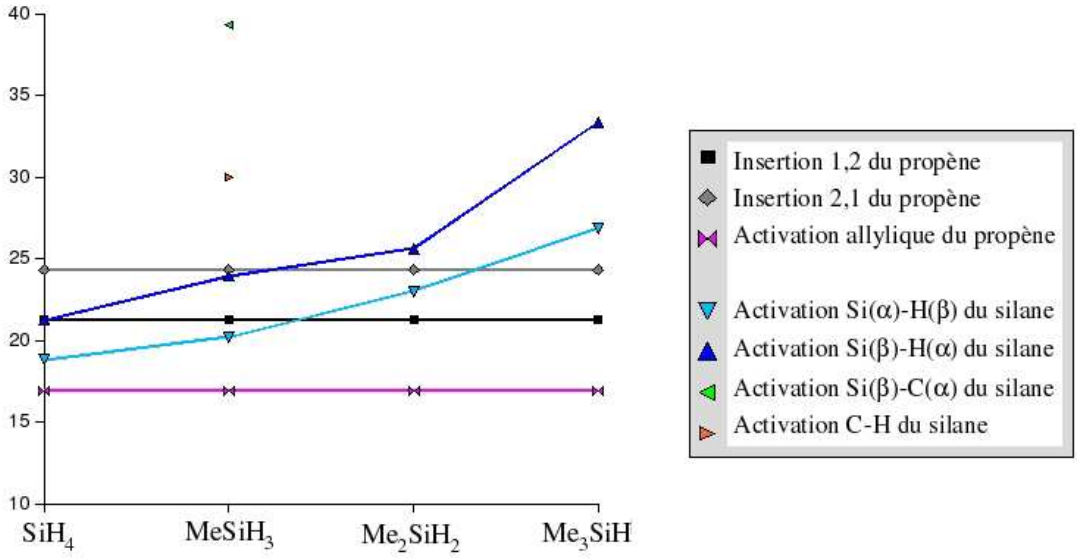


FIG. C.24: Evolution des barrières d'activation en fonction de la substitution du silane pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe propyle $[Sm] - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (**2**)

supposerons qu'il en est de même pour les silanes substitués. Enfin, selon nos calculs, la possibilité de former le complexe silyle par activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ est également défavorable pour les silanes substitués. Par conséquent, le composé allyle peut être considéré comme globalement inerte.

Quel que soit le silane $Me_nSiH_{4-n}(n = 0...4)$, nous pouvons également remarquer que la régénération du complexe hydrure **1** par l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane n'est pas compétitive. Par conséquent, pour la série d'alkylsilanes considérée, comme pour SiH_4, l'hydrosilylation du propène selon le mécanisme A est impossible.

Enfin, en ce qui concerne la formation du complexe silyle par activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, elle est compétitive seulement dans le cas du silane primaire $MeSiH_3$ ($\Delta G^{\ddagger}$ =20.2 kcal.mol^{-1}). Par conséquent, la formation très minoritaire du complexe silyle $[Sm] - SiMeH_2$ ($\mathbf{3}_{pri}$) est possible. En revanche, pour les silanes secondaire et tertiaire, la formation des complexes silyle (respectivement $[Sm] - SiMe_2H$ et $[Sm] - SiMe_3$) par l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane n'est pas compétitive. Pour ces derniers, l'intégralité du complexe métallique devrait donc être désactivée par activation allylique du propène, et l'hydrosilylation selon le mécanisme « alternatif » B ne devrait donc pas être observée.

Validation du mécanisme catalytique B (silane= $MeSiH_3$)

Ainsi qu'il a été montré dans le paragraphe précédent, dans le cas des silanes secondaire Me_2SiH_2 et tertiaire Me_3SiH, le composé silyle ne devrait pas être formé et l'intégralité du catalyseur devrait être désactivée par la formation d'un complexe allyle.

Par conséquent, la faisabilité du mécanisme catalytique B ne sera étudiée que pour le silane primaire $MeSiH_3$, pour lequel le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ peut être formé en deux étapes à partir de l'hydrure.

Réactivité du complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ Selon nos calculs, le composé silyle $\mathbf{3}_{pri}$ peut insérer une molécule de propène avec l'orientation 1,2 ou 2,1. En effet, comme le montre la table C.24, ces réactions sont légèrement exergoniques et cinétiquement favorisées. Les complexes $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_2Me) - CH_3$ ($\mathbf{4}_{pri}$) et $[Sm] - CH(CH)_3 - CH_2 - SiH_2Me$ ($\mathbf{4'}_{pri}$) (cf. figure C.25) devraient donc être les produits majoritaires de cette étape élémentaire. L'activation allylique du propène est compétitive cinétiquement, si bien que le complexe allyle pourrait être formé de façon minoritaire.

Réaction	$\Delta G^{\ddagger}$ (ΔG^0)
Insertion 1,2 du propène	10.9 (-1.0)
Insertion 2,1 du propène	12.7 (-0.4)
Activation allylique du propène	15.4 (-11.3)
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	19.1 (0.0)
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	25.4 (+3.7)

TAB. C.24: Caractéristiques énergétiques $\Delta G^{\ddagger}$ (ΔG^0) pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe silyle $[Sm] - SiMeH_2$ ($\mathbf{3}_{pri}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

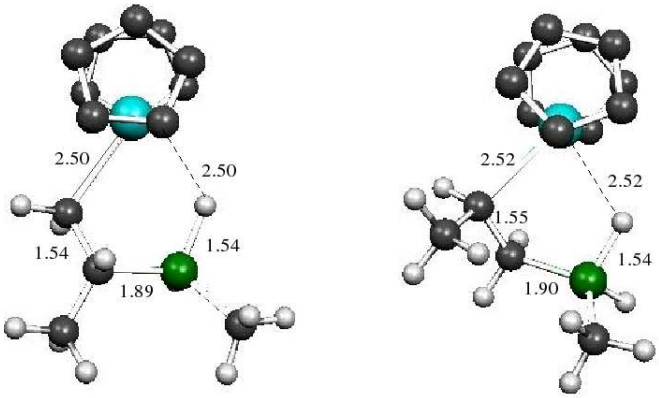


FIG. C.25: Géométries optimisées des produits d'insertion $\mathbf{4}_{pri}$ (gauche) et $\mathbf{4'}_{pri}$ (droite). Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Réactivité des complexes $\mathbf{4}_{pri}$ et $\mathbf{4'}_{pri}$ Afin de régénérer le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ et de libérer les produits d'hydrosilylation, les complexes $\mathbf{4}_{pri}$ et $\mathbf{4'}_{pri}$ doivent activer une liaison $Si - H$ du silane avec l'orientation $Si(\alpha) - H(\beta)$.

Dans le cas du composé $\mathbf{4}_{pri}$, outre cette réaction, l'activation allylique du propène et l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane ont également été envisagées. Au vu des résultats obtenus pour le composé propyle **2**, les autres réactions (insertions du propène, activations $Si{-}C$ et $C{-}H$ du silane) ont été supposées non compétitives. D'après nos calculs (cf. table C.25), la réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation allylique, qui conduit à la formation du produit branché d'hydrosilylation mais désactive le catalyseur. L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane est néanmoins compétitive, par conséquent le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ devrait être partiellement régénéré et le produit branché d'hydrosilylation formé. Enfin, la formation du complexe hydrure par l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane devrait être observée de façon très minoritaire.

Réaction	$\Delta G^{\ddagger}$ (ΔG^0)
Activation allylique du propène	20.7 (-23.4)
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	22.9 (-12.1)
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	24.2 (-2.5)

TAB. C.25: Caractéristiques énergétiques $\Delta G^{\ddagger}$ (ΔG^0) pour les réactions pouvant se produire à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_2Me) - CH_3$ ($\mathbf{4}_{pri}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

En raison de la taille des systèmes considérés, nous n'avons pas étudié de façon exhaustive la réactivité du complexe $\mathbf{4'}_{pri}$, supposé présenter à peu près le même ordre réactionnel que le complexe $\mathbf{4}_{pri}$. Selon nos calculs, l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le composé $\mathbf{4'}_{pri}$ est exergonique de 14.9 kcal.mol^{-1} et accessible cinétiquement ($\Delta G^{\ddagger}$ =18.3 kcal.mol^{-1}). Comme dans le cas du complexe $\mathbf{4}_{pri}$, nous supposerons donc que le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ peut être partiellement régénéré et le produit linéaire d'hydrosilylation formé.

Profil énergétique de la réaction d'hydrosilylation (silane= $\mathbf{MeSiH_3}$)

Selon nos résultats, l'hydrosilylation catalytique du propène par le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ selon le mécanisme B devrait donc être possible. Le profil complet de la réaction d'hydrosilylation du propène par le silane primaire $MeSiH_3$ en présence du complexe hydrure **1** est présenté figure C.26. Nous pouvons observer que ce profil est similaire à celui obtenu dans le cas de l'hydrosilylation du propène par SiH_4. La formation du catalyseur $\mathbf{3}_{pri}$ en deux étapes à partir de l'hydrure est très exergonique et devrait être rapide à température ambiante. Cependant, cette réaction est très défavorisée cinétiquement par rapport à l'activation allylique du propène, si bien que seule une faible fraction de l'hydrure **1** pourra être transformé en complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$. Par conséquent, le rendement de l'hydrosilylation devrait être plus faible que dans le cas de SiH_4.

Le bilan global d'un cycle d'hydrosilylation est exergonique, et tous les *minima* et états

de transition intervenant dans le mécanisme B sont situés énergiquement en dessous de la voie d'entrée, si bien qu'une fois le catalyseur formé, la réaction d'hydrosilylation devrait être rapide. L'étape limitant la fréquence de turn-over étant l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, la réaction devrait être d'ordre 1 par rapport au silane et au métal et d'ordre 0 par rapport au propène, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, il a été montré que le complexe silyle $\mathbf{3}_{pri}$ peut insérer le propène avec l'orientation 1,2 ou 2,1, par conséquent la régiosélectivité de l'hydrosilylation est difficile à prévoir. Les deux isomères linéaire et branché devraient donc être formés.

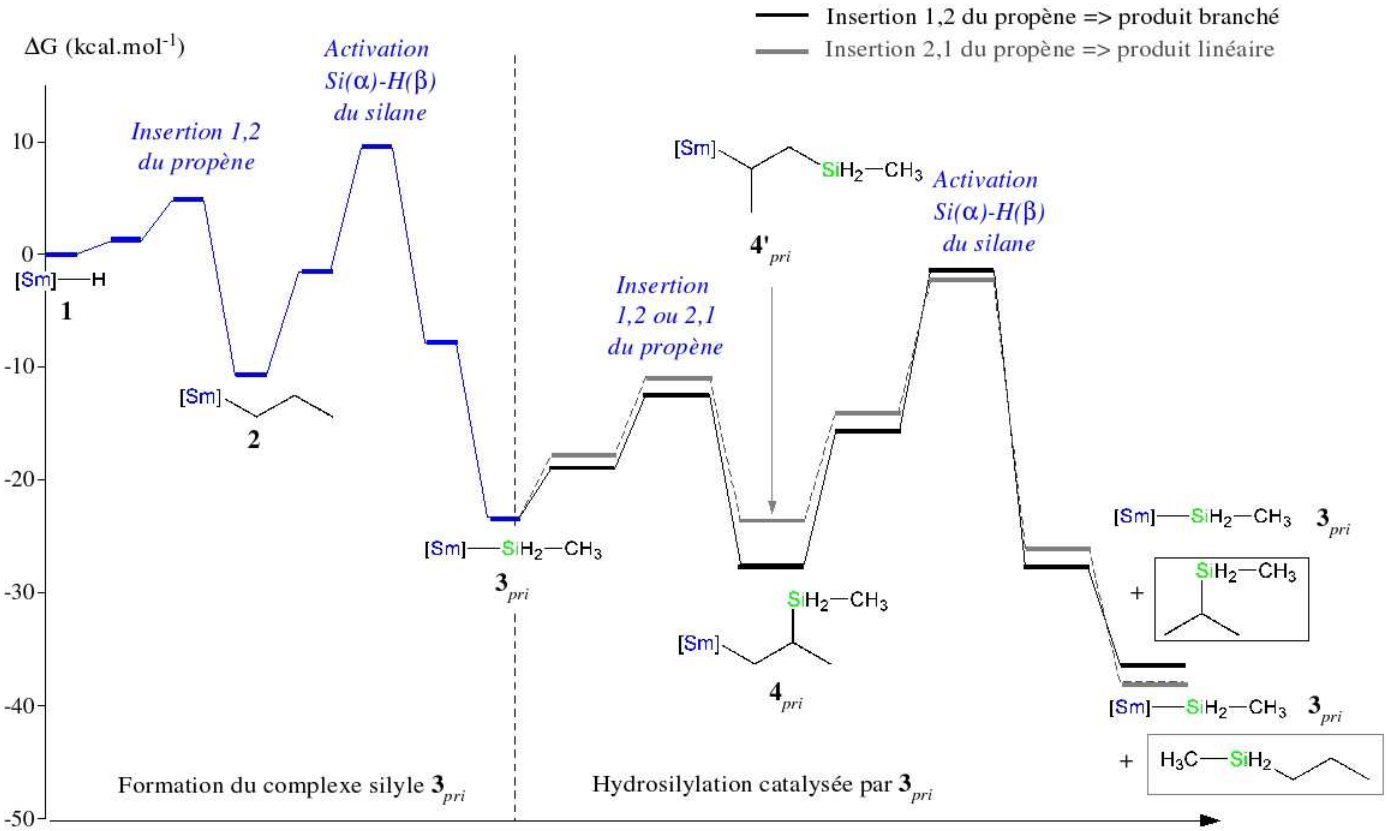


FIG. C.26: Profil énergétique de l'hydrosilylation du propène par $MeSiH_3$ en présence du complexe hydrure Cp_2SmH . Pour plus de clarté, les molécules organiques ne sont pas représentées (à l'exception des produits d'hydrosilylation).

Pourquoi la formation du complexe silyle devient-elle moins favorable avec la substitution du silane ?

Comme nous l'avons montré précédemment, l'étape-clé dans l'hydrosilylation du propène est la formation du complexe silyle $[Sm] - SiMe_nH_{3-n}$ à partir du complexe propyle **2** par l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane. Or selon nos résultats, l'enthalpie libre et la

barrière d'activation de cette réaction augmentent progressivement avec la substitution du silane. Afin d'analyser ce résultat, étudions à présent les caractéristiques structurales et électroniques des différents complexes silyle et des états de transition y conduisant à partir du complexe propyle **2** et des silanes $Me_nSiH_{4-n}(n = 0...3)$.

Complexes silyle Ainsi que nous pouvons l'observer sur la figure C.27, la distance $Sm...Si$ varie très peu avec la substitution du silyle. Les groupements méthyle substituants sont éloignés du métal, si bien que la répulsion stérique entre ces derniers et le métal devrait être faible. Par conséquent, la déstabilisation progressive du complexe silyle ne peut pas être expliquée simplement par les seuls paramètres structuraux.

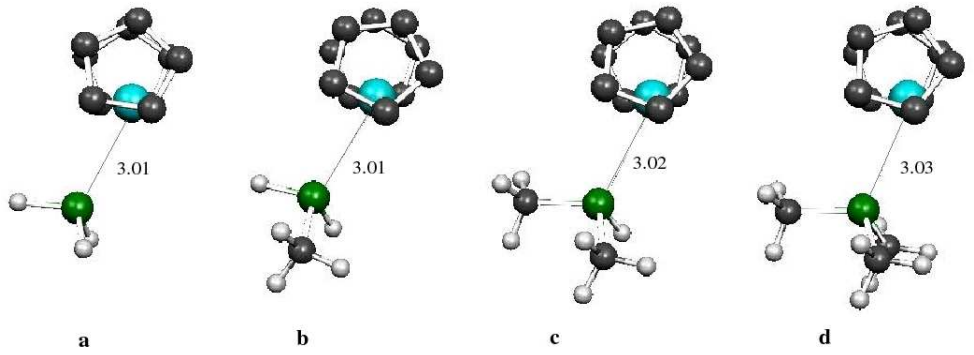


FIG. C.27: Géométries optimisées des complexes silyle **a**) $[Sm] - SiH_3$ **b**) $[Sm] - SiMeH_2$ **c**) $[Sm] - SiMe_2H$ **d**)$[Sm] - SiMe_3$. Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

Selon une analyse NBO, dans les complexes silyle, la liaison entre le métal et le silicium n'est pas de nature covalente. Par conséquent, le complexe peut être vu comme un fragment métallique $[Sm]^{\oplus}$ en interaction avec un ligand silyle $[SiMe_nH_{3-n}]^{\ominus}$; la coordination du ligand silyle s'effectue par une forte interaction de type donneur - accepteur entre la paire libre du groupe $[SiMe_nH_{3-n}]^{\ominus}$ et des orbitales vacantes du métal.

Les charges NPA portées par le métal et le ligand silyle sont présentées dans la table C.26. Celles-ci sont en accord avec le schéma de liaison proposé précédemment : la charge du métal est très élevée, tandis que la charge globale du silyle est très négative. Nous pouvons observer que la substitution n'induit qu'une légère variation de ces charges (+2.32 à + 2.28 pour le métal, 0.70 à -0.64 pour le ligand silyle). Cependant, la répartition de la densité électronique au sein du ligand silyle est modifiée de façon conséquente par la substitution. En effet, les liaisons $Si - CH_3$ sont plus polaires que les liaisons $Si - H$, ce qui est en accord avec l'électronégativité supérieure d'un carbone par rapport à un hydrogène. Par conséquent, même si la charge globale du ligand silyle demeure quasiment inchangée, le silicium devient de plus en plus chargé positivement avec la substitution

(-0.20 à +0.81).

Silane	Structure	ΔH^0	ΔBDE	$q(Sm)$	$q(silyle)$	$q(Si)$	$q(H)$	$q(Me)$
SiH_4	**a**	-15	0	+2.32	-0.70	-0.20	-0.16	/
$MeSiH_3$	**b**	-10	-7	+2.31	-0.68	+0.14	-0.19	-0.42
Me_2SiH_2	**c**	-6	-12	+2.29	-0.64	+0.48	-0.22	-0.42
Me_3SiH	**d**	-3	-14	+2.28	-0.64	+0.81	/	-0.49

TAB. C.26: Données énergétiques et charges NPA pour les complexes silyle $[Sm]-SiMe_nH_{3-n}$ ($n = 0..3$).
ΔH^0 =enthalpie calculée pour la formation du complexe silyle à partir de **2** + silane (en kcal.mol^{-1}).
ΔBDE =enthalpie de dissociation relative calculée de la liaison $Sm-SiMe_nH_{3-n}$ par rapport à la liaison $[Sm]-SiH_3$(en kcal.mol^{-1}).
$q(silyle)$ =charge globale du ligand silyle $SiMe_nH_{3-n}$.
$q(H)$ =charge moyenne sur les hydrogènes du ligand silyle.
$q(Me)$ =charge moyenne sur les groupes méthyle du ligand silyle

Ceci a deux conséquences majeures : d'une part, la répulsion électrostatique du silicium avec le métal augmente avec la substitution, ce qui entraîne une déstabilisation de la liaison $Sm-Si$; d'autre part, le doublet non liant du silicium, de plus en plus délocalisé sur les groupements méthyle, est de moins en moins disponible pour l'interaction au métal. Par conséquent celle-ci décroît avec la substitution. Ceci permet donc d'expliquer la diminution de l'enthalpie de dissociation calculée pour la liaison Sm-Si, qui se traduit par une déstabilisation progressive du complexe silyle $[Sm]-SiMe_nH_{3-n}$ avec la substitution.

Etats de transition d'activation Si(α) − H(β) des silanes par le complexe propyle Les géométries optimisées des états de transition d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ des silanes Me_nSiH_{4-n} ($n = 0..3$) par le complexe propyle **2** sont présentées sur la figure C.28. Cette réaction peut être considérée comme un échange de proton entre le groupe silyle entrant et le groupe propyle. Le samarium, le carbone C_1, l'hydrogène H_4 et le silicium sont coplanaires. Les trois derniers sont quasiment alignés (l'angle correspondant C_1-H_4-Si est d'environ 175 degrés). Les liaisons $Sm-C_1$ et $Si-H_4$ sont allongées et les liaisons $Sm-Si$ et C_1-H_4 ne sont pas encore formées. Ces états de transition sont stabilisés par deux interactions α-agostiques : l'une entre la liaison C_1-H_3 du propyle et le métal, et la seconde entre la liaison $Si-H_5$ du silyle et le métal (sauf pour la structure **d'**). Ces interactions sont confirmées par une analyse NBO au second ordre de perturbation.

La comparaison des structures **a'**, **b'** et **c'** permet d'observer une diminution des distances $Sm...Si$ et $C_1...H_4$ avec la substitution, tandis que les distances $Sm...C_1$ et $Si...H_4$ augmentent. Par conséquent, plus le silane est substitué, plus l'état de transition semble être tardif. Ceci est conforme au postulat de Hammond puisque, comme nous l'avons

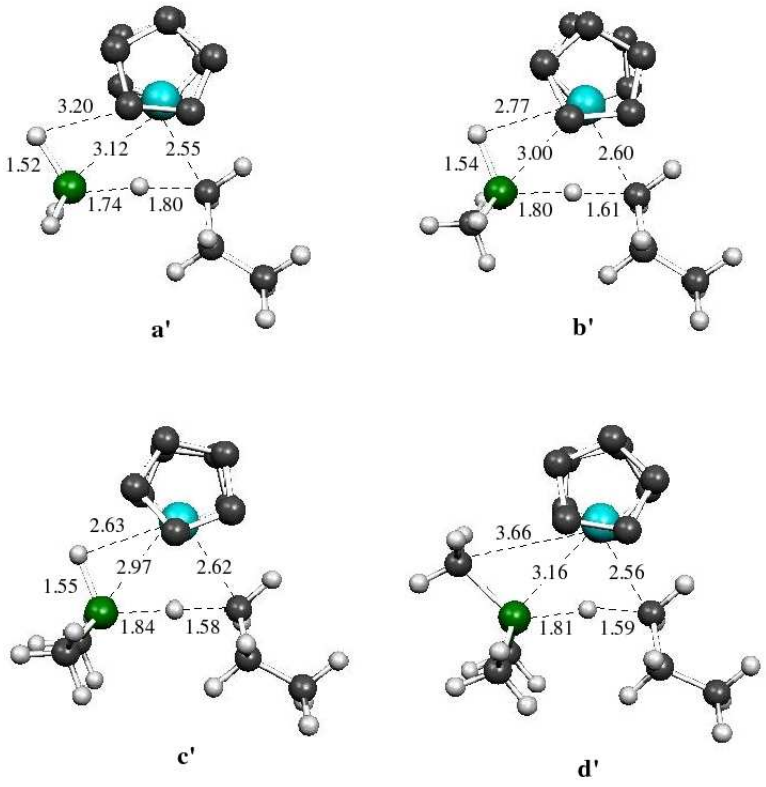


FIG. C.28: Géométries optimisées des états de transition d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane par le complexe propyle **2**. **a'**) avec SiH_4 **b'**) avec $MeSiH_3$ **c'**) avec Me_2SiH_2 **d'**) avec Me_3SiH. Les distances sont en Å. Pour plus de clarté, les hydrogènes du ligand Cp ne sont pas représentés.

montré précédemment, l'enthalpie libre de la réaction augmente avec la substitution.

Ainsi que nous l'avons observé, la barrière d'activation de la réaction étudiée augmente avec la substitution du silane, ce qui indique que l'état de transition est de plus en plus déstabilisé. Dans le cas du silane tertiaire Me_3SiH (structure **d'**), ceci peut être attribué à la répulsion stérique entre le groupement méthyle additionnel et le métal et par la suppression de la liaison $Si-H$ α-agostique. Pour les autres structures, la déstabilisation ne peut pas être expliquée par des facteurs stériques, et des arguments électroniques doivent donc être invoqués.

Les charges NPA ont été calculées pour les structures **a'** à **d'** (cf. table C.27). Ainsi que nous pouvons l'observer, la substitution du silane n'induit pas de modifications importantes des charges portées par le métal, l'hydrogène H_2 ou les fragments silyle ou propyle. Comme précédemment, les liaisons $Si-C$ sont polarisées vers le carbone, si bien que la charge du silicium augmente avec la substitution. Par conséquent, la répulsion électronique entre le silicium et le métal augmente, et l'interaction silicium - métal diminue avec la substitution du silane, ce qui est confirmé par l'analyse NBO au second ordre de perturbation. L'état de transition de l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ des silanes $Me_nSiH_{4-n}(n=0...3)$

par le complexe propyle **2** est donc globalement déstabilisé par la substitution.

Silane	Structure	$\Delta G^{\ddagger}$	$q(Sm)$	$q(silyle)$	$q(H_2)$	$q(propyle)$	$q(Si)$	$q(Me)$
SiH_4	**a'**	18.8	+2.44	-0.59	-0.09	-0.12	+0.39	/
$MeSiH_3$	**b'**	20.2	+2.43	-0.58	-0.11	-0.11	+0.69	-0.42
Me_2SiH_2	**c'**	23.0	+2.43	-0.57	-0.11	-0.11	+1.00	-0.46
Me_3SiH	**d'**	26.9	+2.42	-0.55	-0.09	-0.12	+1.30	-0.48

TAB. C.27: Données énergétiques et charges NPA pour les états de transition d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ des silanes $Me_nSiH_{4-n}(n = 1...3)$ par le complexe propyle **2**.
$\Delta G^{\ddagger}$ =barrière d'activation calculée pour la réaction (en kcal.mol^{-1}).
$q(silyle)$ =charge globale du ligand silyle $SiMe_nH_{3-n}$.
$q(propyle)$ =charge globale du ligand propyle $CH_2 - CH_2 - CH_3$.
$q(Me)$ =charge moyenne sur les groupes méthyle du ligand silyle

Bilan

Selon nos résultats, l'hydrosilylation du propène par le silane primaire $MeSiH_3$ en présence de l'hydrure de samarocène $[Sm] - H$ est possible. Le mécanisme de l'hydrosilylation est identique à celui précédemment déterminé dans le cas de SiH_4 : il s'agit du mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle $[Sm] - SiMeH_2$, formé *in situ* à partir de l'hydrure. Cependant, le rendement de l'hydrosilylation devrait être plus faible que dans le cas de SiH_4. En effet, dès la formation de l'espèce active, la plus grande part du complexe métallique devrait être désactivée par activation allylique du propène. En ce qui concerne la régiosélectivité de la réaction, comme dans le cas de SiH_4, les deux isomères linéaire et branché devraient être formés.

Dans le cas des silanes secondaire Me_2SiH_2 et tertiaire Me_3SiH, la formation du complexe silyle n'est en revanche pas compétitive cinétiquement avec l'activation allylique du propène. Par conséquent, l'intégralité du catalyseur devrait être désactivée par activation allylique et l'hydrosilylation ne devrait pas se produire. En effet, ainsi que nous l'avons montré dans le paragraphe C.4.1, la réactivité du silane pour l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ et la stabilité du complexe silyle $[Sm] - SiMe_nH_{3-n}(n = 0..3)$ diminuent avec la substitution, principalement en raison de facteurs électroniques. Ces résultats sont donc en bon accord avec les données expérimentales, selon lesquelles le rendement de l'hydrosilylation diminue significativement avec la substitution du silane par des groupes méthyle.

C.4.2 Hydrosilylation du propène par le phénylsilane

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane $PhSiH_3$ en présence du complexe hydrure $[Sm]-H$ (**1**). Selon la proposition

expérimentale, cette réaction se produit selon le mécanisme A, catalysé directement par l'hydrure. Cependant, dans le cas de l'hydrosilylation du propène par SiH_4 et $MeSiH_3$, nous avons montré que la réaction se produit préférentiellement suivant le mécanisme « alternatif » B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle, formé *in situ* à partir de l'hydrure.

Mécanisme A ou formation du complexe silyle ?

Réactivité de l'hydrure Ainsi que nous l'avons déterminé dans la section C.2, l'insertion 1,2 du propène dans la liaison $Sm-H$ de l'hydrure **1** est exergonique ($\Delta G^0 =$ -10.7 kcal.mol^{-1}) et sa barrière d'activation est basse ($\Delta G^{\ddagger}$ =4.8 kcal.mol^{-1}). Cette réaction permet d'obtenir le complexe propyle $[Sm]-CH_2-CH_2-CH_3$ (**2**). Cependant, la formation de **2** peut être ralentie par des réactions secondaires, schématisées sur la figure C.29. Parmi les différentes possibilités d'activation $C-H$ du groupe phényle, nous avons choisi d'étudier l'activation de la liaison $C-H$ situé en para du silicium, qui est la plus réactive selon la littérature. Pour chacune des réactions envisagées, le profil réactionnel complet a été optimisé et les grandeurs thermodynamiques et cinétiques ont été calculées (table C.28).

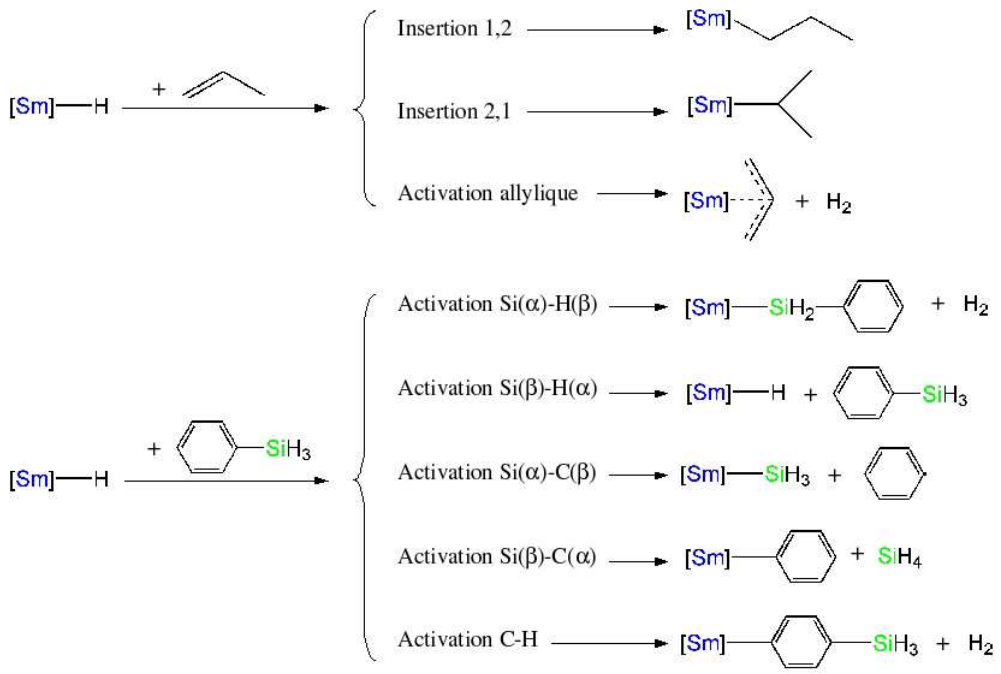


FIG. C.29: Réactions envisagées à partir du complexe$[Sm]-H$ (**1**), du propène et de $PhSiH_3$.

Ainsi que nous pouvons l'observer sur la table C.28, d'après nos calculs le complexe propyle $[Sm]-CH_2-CH_2-CH_3$ (**2**) devrait être formé majoritairement. Comme dans le cas de SiH_4 et des alkylsilanes, les seules réactions compétitives sont l'insertion 2,1

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	-10.7	4.8
Insertion 2,1 du propène	-3.6	7.7
Activation allylique du propène	-9.6	9.5
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-4.0	13.8
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	0.0	8.0
Activation $Si(\alpha) - C(\beta)$ du silane	-10.5	40.9
Activation $Si(\beta) - C(\alpha)$ du silane	-0.2	19.4
Activation $C - H$ du silane	+7.4	22.8

TAB. C.28: Enthalpies libres de réaction et barrières d'activation pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm] - H$ (**1**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

du propène, qui mène au complexe isopropyle **2'**, et l'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane, non productive. Comme dans le cas des alkylsilanes, nous pouvons noter que l'activation $Si(\alpha) - C(\beta)$ du silane est inaccessible cinétiquement ($\Delta G^\ddagger = 40$ kcal.mol^{-1}), ce qui est en accord avec les résultats théoriques de Perrin *et al.* [150]. Cette réaction ne sera donc pas considérée dans la suite de cette étude.

Réactivité du complexe propyle 2 Le produit majoritaire de la première étape élémentaire est donc le complexe propyle **2**. Afin de régénérer l'hydrure **1** et de libérer le produit linéaire d'hydrosilylation, ce composé doit activer une liaison $Si - H$ du phénylsilane avec l'orientation $Si(\beta) - H(\alpha)$. Cette réaction peut entrer en compétition avec plusieurs réactions secondaires, dont le bilan est effectué dans la table C.29.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	-4.1	21.3
Insertion 2,1 du propène	-2.0	24.3
Activation allylique du propène	-24.0	16.9
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-18.3	20.6
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	-3.7	20.3
Activation $Si(\beta) - C(\alpha)$ du silane	-4.4	33.4
Activation $C - H$ du silane	-6.9	25.2

TAB. C.29: Enthalpies libres de réaction et barrières d'activation pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - CH_2 - CH_3$ (**2**). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Selon nos résultats, toutes les réactions étudiées sont exergoniques et accessibles cinétiquement. La plus favorable cinétiquement est l'activation allylique du propène, qui conduit au complexe allyle. Celui-ci devrait donc être formé majoritairement. Comme dans le cas de SiH_4, il peut être considéré comme globalement inerte chimiquement.

L'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ est toutefois compétitive, si bien qu'une partie de l'hydrure devrait être régénéré et la formation du produit linéaire d'hydrosilylation devrait être observée. Par ailleurs, l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$, est également compétitive. Cette réaction, très exergonique, permet de former le complexe silyle $[Sm] - SiH_2Ph$ ($\mathbf{3}_{ph}$) et libère une molécule de propane. Les géométries optimisées de l'état de transition correspondant ainsi que du composé $\mathbf{3}_{ph}$ sont présentées figure C.30.

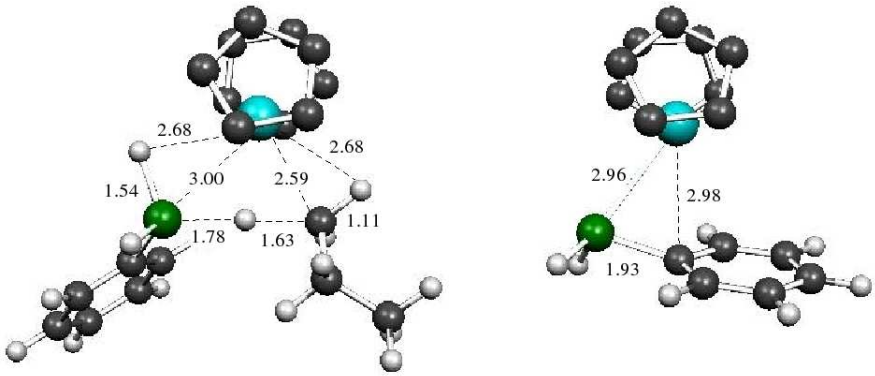


FIG. C.30: Géométries optimisées de l'état de transition d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ et du composé $\mathbf{3}_{ph}$. Les distances sont en Å.

A l'état de transition d'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du phénylsilane par le complexe propyle (cf. figure C.30), les quatre centres Sm, Si, C et H sont coplanaires, et Si, H et C sont quasiment alignés. Les distances $Sm...Si$, $Sm...C$, $Si...H$ et $C...H$ sont très proches de celles obtenues dans le cas du méthylsilane. Les charges NPA sur le métal et le silicium sont respectivement de 2.43 et 0.71. Deux liaisons $C - H$ et $Si - H$ semblent α-agostiques, ce qui est confirmé par une analyse NBO au second ordre de perturbation. L'état de transition d'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du phénylsilane présente donc des caractéristiques géométriques et électroniques similaires à celles obtenues dans le cas du méthylsilane. Il est donc cohérent que les barrières d'activation correspondantes soient proches (20.64 pour $PhSiH_3$ et 20.21 pour $MeSiH_3$).

La géométrie du complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$, formé par activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du phénylsilane, est également présentée figure C.30. Dans ce composé, la distance $Sm...Si$ est plus courte que celle observée dans les complexes $\mathbf{3}$ et $\mathbf{3}_{pri}$, et les charges NPA sur le samarium et le silicium sont respectivement 2.35 et 0.20, ce qui est plus proche du complexe $\mathbf{3}$. Des distances $Sm...C(Ph)$ faibles et un angle $Sm - Si - C(Ph)$ de 72 degrés présagent d'une interaction entre le groupe phényle et le métal. Ceci est confirmé par une analyse NBO, qui indique au second ordre de perturbation une légère délocalisation des électrons π du phényle vers des orbitales vacantes du samarium. Cette interaction est probablement à l'origine de la diminution de la distance $Sm...Si$ et de la stabilisation relative de $\mathbf{3}_{ph}$ par

rapport à $\mathbf{3}_{pri}$.

Pourquoi l'état de transition d'activation Si(β) – H(α) est-il stabilisé par le phénylsilane ? Ainsi que nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, la substitution du silane par un groupe phényle stabilise l'état de transition d'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ par le complexe propyle **2** par rapport à la substitution du silane par un groupe méthyle. En effet, la barrière obtenue pour cette réaction est de 20.3 kcal.mol^{-1} dans le cas du phénylsilane, alors qu'elle était de 23.9 kcal.mol^{-1} dans le cas du méthylsilane. Par conséquent, la régénération du complexe hydrure **1** et la formation du produit linéaire d'hydrosilylation deviennent alors compétitives.

Les géométries optimisées des états de transition d'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ de $RSiH_3$ ($R = Me, Ph$) par le complexe propyle **2** sont présentées figure C.31. Les deux structures sont très similaires ; la géométrie autour du silicium est celle d'une bipyramide trigonale dans laquelle la base est formée par les trois hydrogènes et les sommets sont les deux carbones $C(propyle)$ et $C(R)$. La principale différence entre les deux structures est la distance $Sm...C(propyle)$, inférieure de 0.08 Å dans le cas du phénylsilane.

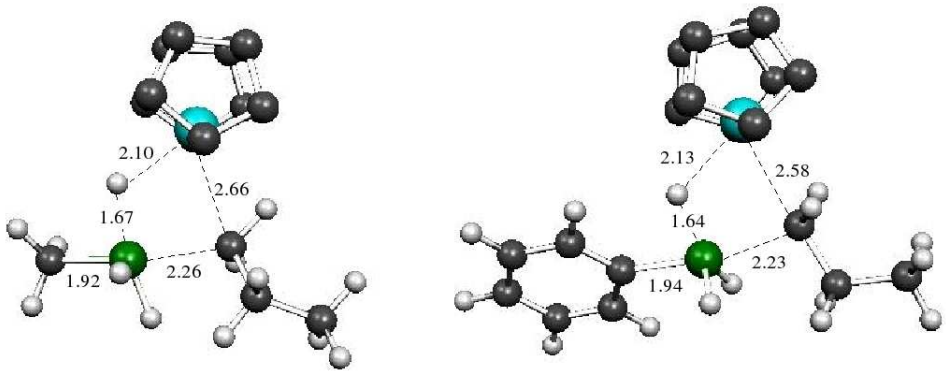


FIG. C.31: Géométries optimisées de l'état de transition d'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ des silanes $RSiH_3$ ($R = Me, Ph$) par le complexe propyle **2**. Les distances sont en Å.

Selon une analyse NBO, l'état de transition peut être décrit comme un pentavalent $[R-SiH_3-C_3H_7]^{\ominus}$ en interaction avec le fragment métallique $[Sm]^{\oplus}$. Une distance $Sm...C(propyle)$ plus faible semble donc indiquer une interaction plus forte entre le pentavalent et le métal. De plus, la charge globale NPA du pentavalent est légèrement plus négative dans le cas du phényle. Nous pouvons supposer que la présence d'un groupe phényle permet de stabiliser la charge négative du pentavalent $[R-SiH_3-C_3H_7]^{\ominus}$. Par conséquent, l'interaction pentavalent - métal, de nature principalement électrostatique, est meilleure dans le cas du phénylsilane. Ceci entraîne une stabilisation relative de l'état de transition d'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$, si bien que la barrière d'activation correspondante

diminue d'environ 4 kcal.mol^{-1}.

Le complexe hydrure 1 : catalyseur et précatalyseur Contrairement au cas de SiH_4 et de $MeSiH_3$, l'hydrosilylation du propène par $PhSiH_3$ en présence du complexe $[Sm]-H$ (**1**) peut donc se produire selon le mécanisme A postulé expérimentalement. La réaction est globalement exergonique de 14.5 kcal.mol^{-1} (cf. figure C.32). A partir de l'hydrure **1**, le complexe propyle **2** devrait être formé rapidement à température ambiante. L'étape limitante devrait être l'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane, qui régénère le complexe hydrure **1** et libère le produit linéaire d'hydrosilylation. Le complexe hydrure tient donc ici le rôle de catalyseur.

Cependant, le rendement d'hydrosilylation par le mécanisme A devrait être faible car à chaque cycle, une quantité importante de catalyseur devrait être désactivée par activation allylique du propène.

De plus, la régénération de l'hydrure est en compétition avec la formation du complexe silyle $[Sm]-SiH_2Ph$ ($\mathbf{3}_{ph}$) par l'activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du phénylsilane. Le complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ devrait donc être formé quantitativement à partir du complexe propyle **2**. Si nous démontrons par la suite que ce complexe permet de catalyser l'hydrosilylation du propène selon le mécanisme « alternatif » B, comme c'est le cas pour les complexes **3** et $\mathbf{3}_{pri}$, nous pourrons alors également considérer l'hydrure comme un précatalyseur.

Le profil énergétique des réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure **1** est schématisé sur la figure C.32. Comme nous pouvons l'observer, la formation des complexes allyle et silyle est très exergonique.

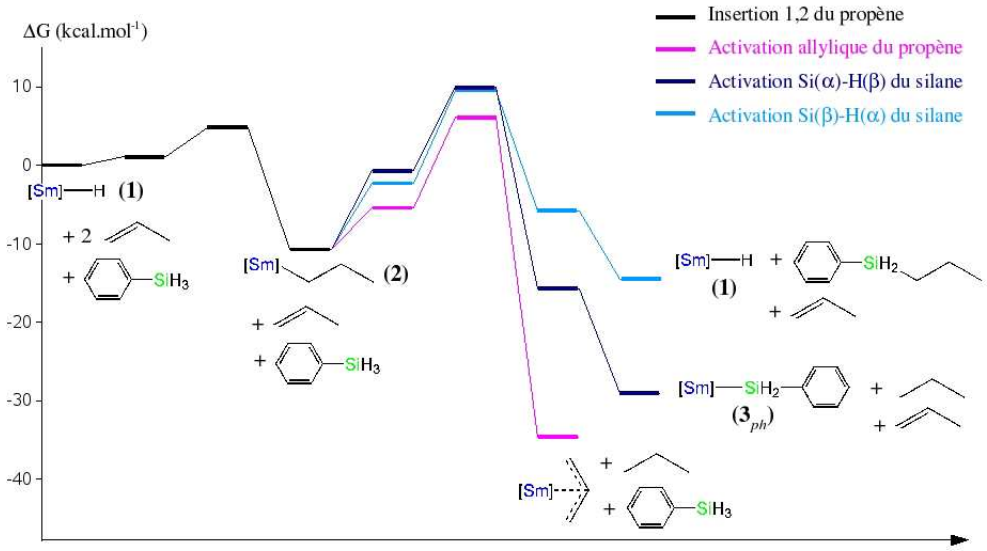


FIG. C.32: Profil énergétique des réactions pouvant se produire à partir du complexe hydrure $[Sm]-H$ (**1**)

Etude du mécanisme B

Ainsi qu'il a été montré dans le paragraphe précédent, le complexe silyle $[Sm]-SiH_2Ph$ ($\mathbf{3}_{ph}$) peut être formé en deux étapes à partir de l'hydrure **1**. L'objectif de ce paragraphe est de vérifier si ce composé peut catalyser l'hydrosilylation du propène par $PhSiH_3$ selon le mécanisme « alternatif » B.

Réactivité du complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ Afin de catalyser l'hydrosilylation, le complexe silyle doit tout d'abord insérer une molécule de propène avec l'orientation 1,2 ou 2,1. Selon nos résultats (table C.30), ces deux réactions sont légèrement endergoniques. La plus favorable cinétiquement est l'insertion 1,2 ; par conséquent le produit d'insertion $[Sm]-CH_2-CH(SiH_2Ph)-CH_3$ ($\mathbf{4}_{ph}$) devrait être formé majoritairement. L'insertion 2,1 n'étant défavorisée cinétiquement que de 2 kcal.mol^{-1} environ par rapport à l'insertion 1,2, le produit $[Sm]-CH(CH_3)-CH_2-SiH_2Ph$ ($\mathbf{4'}_{ph}$) devrait également être formé quantitativement. Enfin, l'activation allylique du propène pourrait également se produire, menant à la formation minoritaire du complexe allyle. L'activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ est favorable cinétiquement mais très endergonique, et ne devrait donc pas être observée.

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	+1.9	16.3
Insertion 2,1 du propène	+4.9	18.8
Activation allylique du propène	-5.6	21.0
Activation $Si(\alpha)-H(\beta)$ du silane	0.0	24.0
Activation $Si(\beta)-H(\alpha)$ du silane	+8.7	18.8
Activation $Si(\beta)-C(\alpha)$ du silane	+8.3	39.1
Activation $C-H$ du silane	+11.4	33.0

TAB. C.30: Enthalpies libres de réaction et barrières d'activation pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm]-SiH_2Ph$ ($\mathbf{3}_{ph}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

Les géométries optimisées des complexes $\mathbf{4}_{ph}$ et $\mathbf{4'}_{ph}$ sont présentées figure C.33. Dans chacun des complexes, l'un des hydrogènes du groupe silyle est très proche du métal, par conséquent la liaison $Si-H$ correspondante semble être γ-agostique. Ceci est confirmé par une analyse NBO, qui indique au second ordre de perturbation une légère délocalisation de la liaison $Si-H$ vers des orbitales vacantes du métal.

Réactivité du complexe $\mathbf{4}_{ph}$ En raison du coût calculatoire élevé associé à la taille importante des systèmes considérés, nous avons décidé de nous focaliser sur cinq réactions : l'insertion 1,2 et l'activation allylique du propène, et les activations $Si-H$ et $C-H$ du silane. Nous avons choisi de négliger l'insertion 2,1 du propène, en supposant qu'elle sera

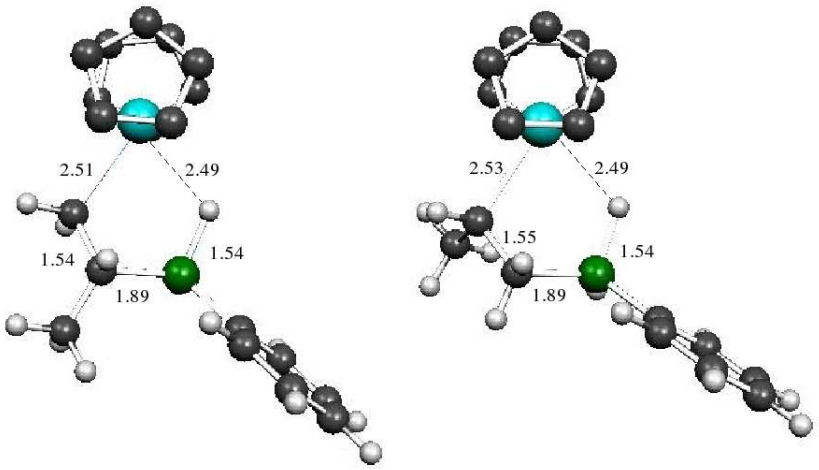


FIG. C.33: Géométries optimisées des complexes $\mathbf{4}_{ph}$ (gauche) et $\mathbf{4'}_{ph}$ (droite). Les distances sont en Å.

défavorisée par rapport à l'insertion 2,1. Ainsi que nous l'avons observé précédemment, l'activation $Si(\beta) - C(\alpha)$ du silane est la plupart du temps défavorisée, voire inaccessible cinétiquement ; nous avons donc supposé qu'elle ne sera pas compétitive.

Trois des réactions considérées conduisent à la formation du produit branché d'hydrosilylation : l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane, l'activation $C - H$ du silane et l'activation allylique du propène. Cependant, seule la première permet la régénération du complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$.

Les caractéristiques énergétiques calculées pour les cinq réactions considérées sont rassemblées dans la table C.31. L'ordre réactionnel observé est similaire à celui obtenu pour le composé propyle **2**. La réaction la plus favorable cinétiquement est l'activation allylique du propène, par conséquent le produit branché d'hydrosilylation devrait être formé de façon quantitative, mais la majorité du catalyseur devrait être désactivée. L'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane étant défavorisée cinétiquement de moins de 2 kcal.mol^{-1}, la régénération partielle du complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ devrait toutefois être observée. Par ailleurs, la réaction d'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ est également compétitive, si bien que le complexe hydrure **1** pourrait être formé et le disilane $SiH_2Ph - CH_2 - CH(SiH_2Ph) - CH_3$ libéré. Enfin, l'insertion d'une seconde molécule de propène pourrait également se produire de façon minoritaire.

Réactivité du complexe $\mathbf{4'}_{ph}$ Les composés $\mathbf{4}_{ph}$ et $\mathbf{4'}_{ph}$ ne différant que par la position d'un groupement méthyle, leurs réactivités devraient être proches, et l'ordre réactionnel déterminé pour le complexe $\mathbf{4}_{ph}$ devrait être globalement conservé pour le complexe $\mathbf{4'}_{ph}$. Afin de limiter le coût calculatoire, seule l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane par le complexe $\mathbf{4'}_{ph}$, qui régénère le complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ et libère le produit linéaire

Réaction	ΔG^0	$\Delta G^\ddagger$
Insertion 1,2 du propène	+3.8	24.6
Activation allylique du propène	-20.6	21.7
Activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane	-15.0	23.5
Activation $Si(\beta) - H(\alpha)$ du silane	+0.5	24.8
Activation $C - H$ du silane	-3.6	29.4

TAB. C.31: Enthalpies libres de réaction et barrières d'activation pour les réactions envisagées à partir du complexe $[Sm] - CH_2 - CH(SiH_2Ph) - CH_3$ ($\mathbf{4}_{ph}$). Les enthalpies libres sont en kcal.mol^{-1}.

d'hydrosilylation, a été étudiée. D'après nos calculs, cette réaction est exergonique de 19.4 kcal.mol^{-1} et sa barrière d'activation est 22.0 kcal.mol^{-1}, ce qui est proche de la valeur obtenue pour $\mathbf{4}_{ph}$.

Profil énergétique Selon nos résultats, le complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ peut donc catalyser l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane suivant le mécanisme « alternatif » B. La figure C.34 présente le profil énergétique de cette réaction. Celle-ci est globalement exergonique de 13.1 kcal.mol^{-1} (formation de l'isomère branché) ou 14.5 kcal.mol^{-1} (formation de l'isomère linéaire). La formation du complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ est très exergonique, si bien que l'hydrosilylation se produit ensuite entièrement sous la voie d'entrée. Une fois le catalyseur formé, la réaction devrait donc être immédiate à température ambiante. L'étape limitant la fréquence de turn-over est l'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$ du silane.

Quid de la régiosélectivité ? Ainsi que nous pouvons l'observer sur la figure C.34, le chemin réactionnel qui commence par l'insertion 2,1 du propène, est légèrement défavorable cinétiquement, et passe par un intermédiaire $\mathbf{4'}_{ph}$ moins stable que $\mathbf{4}_{ph}$. Le produit branché d'hydrosilylation, bien que moins stable thermodynamiquement que l'isomère linéaire, devrait donc être légèrement majoritaire. Toutefois, les deux chemins réactionnels étant très proches énergétiquement, une légère modification des conditions expérimentales peut avoir un impact important sur la régiosélectivité de la réaction.

Bilan

Selon nos résultats, l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane en présence du complexe hydrure **1** est possible. Elle peut se produire soit par le mécanisme A, catalysé directement par l'hydrure **1**, soit par le mécanisme B, pour lequel l'espèce active est le complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$ formé *in situ*.

En effet, après une première insertion de propène, le complexe propyle ainsi formé peut activer une liaison $Si - H$ du silane avec les deux orientations $Si(\alpha) - H(\beta)$ ou $Si(\beta) - H(\alpha)$ (cf. schéma). La première réaction régénère le complexe hydrure **1** et libère le

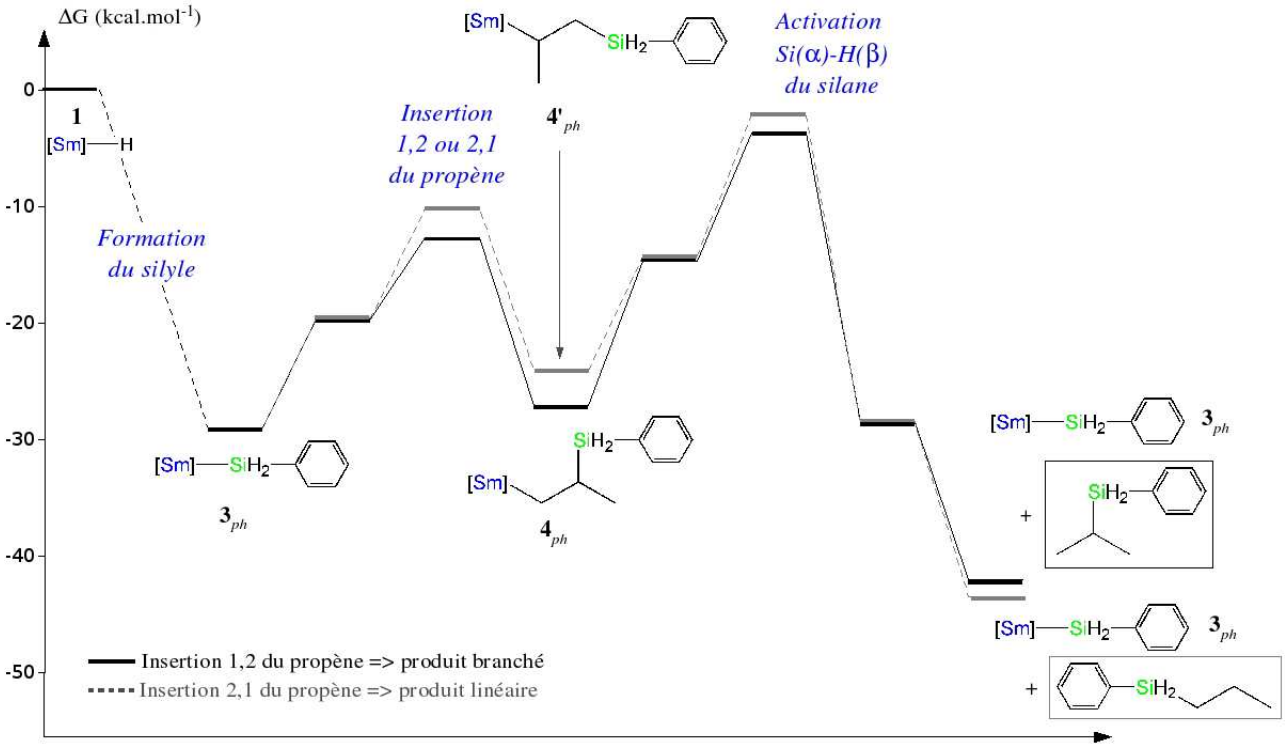


FIG. C.34: Profil énergétique de l'hydrosilylation du propène par $PhSiH_3$ catalysée par le complexe silyle $[Sm] - SiH_2Ph$ ($\mathbf{3}_{ph}$) suivant le mécanisme B. Pour plus de clarté, les molécules organiques ne sont pas représentées (à l'exception des produits d'hydrosilylation).

produit linéaire d'hydrosilylation, ce qui correspond au mécanisme A. La seconde permet de former le complexe silyle $\mathbf{3}_{ph}$, qui à son tour pourra catalyser l'hydrosilylation suivant le mécanisme B. Le complexe hydrure tient donc à la fois le rôle de catalyseur pour le mécanisme A et de précatalyseur pour le mécanisme B.

Le fait que le mécanisme A soit compétitif est spécifique du phénylsilane. En effet, la substitution du silane par un groupement phényle permet de stabiliser les états de transition d'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$, qui conduisent à la régénération de l'hydrure.

Ainsi que nous pouvons l'observer sur le schéma C.35, les deux mécanismes sont interconnectés et il est aisé de passer de l'un à l'autre. Dans tous les cas, après un premier cycle, l'hydrosilylation devrait se produire entièrement sous la voie d'entrée et devrait donc être rapide à température ambiante. L'isomère linéaire d'hydrosilylation devrait être formé majoritairement car il est le produit exclusif du mécanisme A ; cependant la formation de l'isomère branché par le mécanisme B devrait également être observée.

Comme l'hydrosilylation peut se produire par les deux mécanismes A et B, le rendement de l'hydrosilylation du propène par le phénylsilane devrait donc être plus élevé que dans le cas du méthylesilane. Le rendement devrait toutefois rester modeste, car à chaque cycle d'hydrosilylation, quel que soit le mécanisme, une part importante du catalyseur

devrait être désactivée par l'activation allylique du propène.

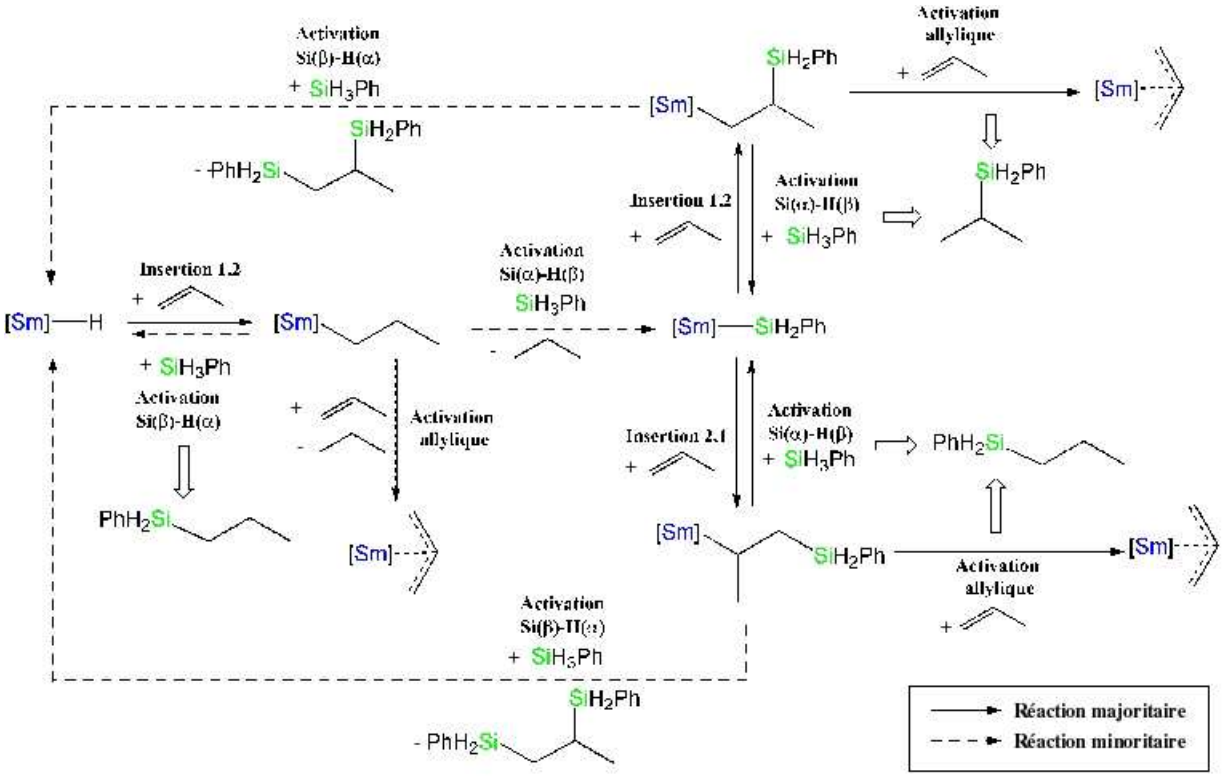


FIG. C.35: Mécanisme complet d'hydrosilylation du propène par $PhSiH_3$ en présence de $[Sm]-H$

Conclusion

D'après cette étude, la substitution du silane peut avoir des conséquences importantes tant au niveau du mécanisme préférentiel de l'hydrosilylation que du rendement final. En effet, les propriétés électroniques des alkylsilanes Me_nSiH_{4-n} $(n = 1...3)$ et du phénylsilane $PhSiH_3$ sont très différentes de celles de SiH_4. Comme nous l'avons observé, quel que soit le substituant (Me ou Ph), la substitution du silane entraîne une déstabilisation des états de transition d'activation $Si(\alpha) - H(\beta)$. Par conséquent, la formation du complexe silyle devient de moins en moins favorable avec la substitution ; de même le rendement de l'hydrosilylation par le mécanisme « alternatif » B diminue. Ceci permet d'expliquer la tendance observée expérimentalement, selon laquelle le rendement d'hydrosilylation diminue avec la substitution du silane par des groupes méthyle.

Dans le cas particulier du phénylsilane, la substitution du silane par le groupement phényle induit une stabilisation des états de transition d'activation $Si(\beta) - H(\alpha)$. Par conséquent, la régénération de l'hydrure devient compétitive. L'hydrosilylation peut alors

se produire par le mécanisme A postulé expérimentalement. C'est pourquoi le phénylsilane permet d'obtenir des rendements plus élévés que les silanes n-linéaires. En outre, le mécanisme A conduit exclusivement au produit linéaire d'hydrosilylation, tandis que le mécanisme B conduit préférentiellement à l'isomère branché. Par conséquent, la régiosélectivité globale est très difficile à prévoir, et dépendra de la compétitivité entre les deux mécanismes.

D'après ces résultats, la modélisation des silanes substitués par SiH_4 est insuffisante. Cependant, elle a permis de mettre à jour la possibilité d'un mécanisme alternatif, qui est le seul possible dans le cas du méthylsilane et, contrairement au postulat expérimental, est compétitif dans le cas du phénylsilane.

C.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié grâce à des méthodes théoriques la réaction d'hydrosilylation catalytique des alcènes par des complexes de samarium. Afin de comprendre le mécanisme de cette réaction, deux cycles catalytiques ont été considérés. Le premier, catalysé par l'hydrure de samarocène, conduit préférentiellement au produit linéaire d'hydrosilylation. Cependant, un second mécanisme « alternatif » peut être envisagé, pour lequel l'espèce active est un complexe silyle, formé *in situ*. Contrairement au postulat expérimental, nous avons pu montrer, à partir de l'étude d'un système modèle {propène + SiH_4}, que le mécanisme « alternatif » est compétitif. Ceci permet alors de justifier la formation du produit branché d'hydrosilylation, observée expérimentalement. En outre, nous avons pu identifier une réaction parasite, l'activation allylique de l'alcène, qui selon nos résultats devrait conduire à la désactivation d'une part importante du catalyseur.

L'étude de l'hydrosilylation du 1-hexène et de l'isobutène par SiH_4 nous a permis d'analyser l'influence de la subtitution de l'alcène sur le rendement et la régiosélectivité de l'hydrosilylation. D'après nos calculs, les différences de réactivité entre le propène et les alcènes substitués étudiés sont principalement dues à des effets stériques. Dans le cas de l'hexène, une augmentation des barrières de la réaction d'activation allylique est observée, si bien que le rendement devrait augmenter par rapport au propène. En revanche, en ce qui concerne l'isobutène, la subsitution de la double liaison déstabilise également les états de transition d'insertion, ce qui devrait induire une diminution conséquente du rendement. Conformément aux données expérimentales, le rendement catalytique de l'hydrosilylation devrait donc être d'autant plus faible que la double liaison est encombrée.

Afin d'analyser l'effet de la substitution du silane, nous nous sommes ensuite intéressés à l'hydrosilylation du propène par des alkylsilanes et le phénylsilane. Selon nos résultats, la différence entre SiH_4 et les silanes substitués est principalement électronique. En accord

avec les résultats expérimentaux, la substitution du silane par des groupes alkyle devrait induire une diminution conséquente du rendement catalytique. En revanche, l'utilisation du phénylsilane permet de favoriser la catalyse par l'hydrure de samarocène, et donne donc des meilleurs résultats que les alkylsilanes.

En ce qui concerne la régiosélectivité de l'hydrosilylation, aucune conclusion définitive n'a pu être arrêtée. En effet, celle-ci est directement liée à l'orientation de l'alcène lors de son insertion. Or, dans la plupart des cas considérés, la différence énergétique entre les deux orientations insuffisante pour garantir la formation prépondérante de l'un des isomères. C'est pourquoi de légers changements dans les conditions expérimentales peuvent conduire à des modifications conséquentes de la régiosélectivité. En outre, ce résultat permet d'expliquer pourquoi la mise au point d'une procédure expérimentale permettant de former systématiquement le produit branché d'hydrosilylation n'a pas pu être effectuée.

Ces travaux ont donc permis de valider l'utilisation de la méthode proposée pour l'étude de réactions catalytiques d'hydrofonctionnalisation des alcènes. La stratégie théorique employée a ainsi pu être appliquée à l'étude de l'hydroamination et de l'hydrophosphination des alcènes et des diènes [151].

Chapitre D

Polymérisation de monomères polaires par des borohydrures de lanthanide

D.1 Introduction et données bibliographiques

La polymérisation de monomères polaires conduit à des polymères biodégradables et biocompatibles d'un grand intérêt pour le domaine médical. Or, il a été montré que les cinétiques de dégradation de ces polymères en milieu biologique dépendent non seulement des conditions externes, mais également de plusieurs paramètres structuraux intrinsèques [152], tels que la composition du polymère, sa masse moléculaire, sa polydispersité, sa tacticité... Par conséquent, il est nécessaire de mettre au point des méthodes permettant la préparation de ces polymères de façon reproductible et contrôlée. Une des voies de recherche les plus prometteuses est la polymérisation par coordination - insertion catalysée par des complexes organométalliques de lanthanides.

L'utilisation d'hydrures de lanthanide pour la polymérisation de monomères polaires a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux [81]. Selon ces études, ces composés permettent de catalyser efficacement la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) [153–155], ainsi que la polymérisation par ouverture de cycle de divers esters cycliques [156] (lactones, lactides...). Cependant, en raison de leur très grande réactivité, le contrôle de la polymérisation est difficile et les manipulations souvent peu reproductibles. De plus, la synthèse *in situ* des hydrures de lanthanides, obtenus par hydrogénolyse des alkyles, doit être effectuée en l'absence totale d'oxygène et d'humidité. Les recherches expérimentales se sont donc tournées vers l'utilisation de composés plus stables. En particulier, les alkoxydes trivalents $Ln(OR)_3$ (Ln=lanthanide, R=groupe alkyle ou aryle) ont montré des activités très élevées et sans précédent pour la polymérisation des lactones et des carbonates [157–161]. Ces complexes ont toutefois une grande propension à former des agrégats, ce qui rend délicats le contrôle de la polymérisation et la compréhension des

mécanismes impliqués.

Une approche alternative a été fournie par la synthèse de complexes comportant des ligands borohydrures $BH_4^{\ominus}$, qu'ils soient homoleptiques ($Ln(BH_4)_3$) ou hétéroleptiques (L_2LnBH_4, pour lesquels les ligands L sont le plus souvent de type cyclopentadiényle). Ces composés, synthétisés à partir de précurseurs halogénés et de $LiBH_4$ ou $NaBH_4$, sont stables et monomériques en solution [81] et facilement identifiables par RMN ^1H. L'étude du mode de coordination de $BH_4^{\ominus}$ aux métaux d^0 et d^0f^0 a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [162–165]. Comme schématisé sur la figure D.1, ces ligands se coordonnent au métal par l'intermédiaire d'hydrogènes pontants et peuvent être monodentates (**a**), bidentates (**b**) ou tridentates (**c**).

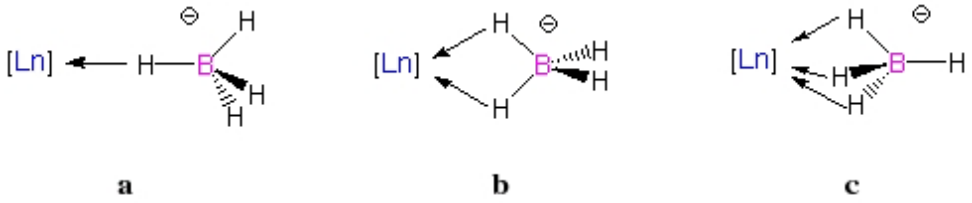


FIG. D.1: Différents modes de coordination du borohydrure. $[Ln]$ représente un fragment métallique contenant un lanthanide.

Selon les résultats expérimentaux, les borohydrures de lanthanides catalysent efficacement la polymérisation par ouverture de cycle des lactones et des lactides [166–168]. Les masses moléculaires obtenues sont proches des masses théoriques et les polydispersités faibles, indiquant un taux négligeable de réactions de transfert. Dans le cas de la polymérisation des esters cycliques, le comportement des complexes borohydrure présente donc des similitudes avec celui des hydrures de lanthanide. Cependant, contrairement à ces derniers, les borohydrures de lanthanide de ne polymérisent pas le MMA sans l'ajout d'un cocatalyseur de type $BuLi$ ou Mg_nBu_2 [169, 170]. Il est donc pertinent de s'interroger sur les mécanismes gouvernant la réactivité des borohydrures de lanthanide : quelles similitudes et quelles différences ces derniers présentent-ils avec les complexes hydrure ?

Dans ce chapitre, en collaboration avec le groupe expérimental de S. Guillaume à l'Unité Sciences Chimiques de Rennes, nous nous intéresserons à l'étude de la réactivité catalytique du complexe $Cp_2^{\star}SmBH_4(THF)$ pour la polymérisation de monomères polaires. Dans un premier temps, les caractéristiques géométriques et électroniques de ce composé seront étudiées et la force de l'interaction métal-borohydrure évaluée. Une seconde partie sera consacrée à l'étude de la polymérisation du MMA : après avoir validé le mécanisme réactionnel de l'initiation par le complexe hydrure $\{Cp_2^{\star}SmH\}_2$, nous déterminerons pourquoi le complexe $Cp_2^{\star}SmBH_4(THF)$ ne catalyse par la polymérisation du MMA. Enfin, nous nous intéresserons au mécanisme de polymérisation de la

ε-caprolactone catalysée par le complexe $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$.

Notons qu'une réaction de polymérisation catalysée par un complexe de type L_2Ln-R ($R = H$ ou BH_4) est composée de trois phases : l'initiation, qui correspond à la première coordination - insertion de monomère dans la liaison $Ln - R$; la propagation, qui correspond aux coordinations - insertions suivantes ; et la terminaison. La substitution d'un ligand hydrure par un ligand borohydrure se traduira par une modification du mécanisme d'initiation. Les mécanismes de propagation et de terminaison, quant à eux, seront identiques. Afin de déterminer les spécificités de $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ par rapport à un catalyseur de type hydrure, il suffira donc de restreindre l'étude à la phase d'initiation.

D.2 Caractéristiques électroniques de $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons aux caractéristiques géométriques et à la nature des liaisons dans le complexe $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$. Dans la suite de ce travail, le ligand $Cp^\star$ sera modélisé par son analogue perhydrogéné Cp. Pour des raisons calculatoires, le samarium sera remplacé par l'europium, qui le suit immédiatement dans la classification périodique, et dont le rayon ionique diffère d'environ 0.01 Å. Les électrons $4f$ des lanthanides ne participant pas à la réactivité chimique (cf. chapitre B), ce remplacement devrait être quasiment sans effet sur les géométries et les grandeurs énergétiques calculées. Pour plus de simplicité, nous noterons par la suite $[Ln]$ le fragment métallique Cp_2Eu.

Dans un premier temps, nous étudierons la géométrie du complexe $[Ln]BH_4(THF)$ et comparerons la structure optimisée aux données expérimentales. Nous analyserons ensuite la nature des interactions lanthanide - borohydrure et lanthanide - THF dans ce composé. Enfin, la force de l'interaction métal - ligand dans le composé borohydrure sera évaluée en comparant avec l'hydrure $[Ln] - H$.

D.2.1 Structure géométrique du complexe $[Ln]BH_4(THF)$

La structure cristallographique du complexe expérimental été déterminée par diffraction des RX, mais les hydrogènes de $BH_4^\ominus$ n'ont pas pu être localisés [171]. Toutefois, des données infrarouge et Raman suggèrent une coordination tridentate du borohydrure au métal [162]. La géométrie optimisée du complexe $[Ln]BH_4(THF)$, présentée figure D.2, est très proche de la structure RX du complexe expérimental, et le calcul théorique confirme que le borohydrure est lié de manière tridentate au métal.

Les principaux paramètres géométriques théoriques et expérimentaux sont rassemblés dans le tableau D.1. On observe que les distances théoriques sont en bon accord avec

les distances expérimentales. La distance $Ln...B$, d'environ 2.60 Å, est légèrement sous-estimée par le calcul théorique. La diminution de l'angle $X...Ln...X$ par rapport à la valeur expérimentale est due à la modélisation de $Cp^\star$ par le ligand Cp moins encombrant. Selon les résultats théoriques, les distances $Ln...H$ correspondantes varient de 2.33 à 2.43 Å, ce qui est supérieur à la distance $Ln...H$ dans le composé hydrure $[Ln]-H$ (2.07Å). La géométrie du ligand $BH_4^\ominus$ est légèrement modifiée par la coordination : la liaison $B-H_\alpha$ est allongée, la liaison $B-H_\delta$ raccourcie et le tétraèdre légèrement distordu, les angles H_i-B-H_δ $(i=\alpha,\beta,\gamma)$ étant de 112 degrés environ.

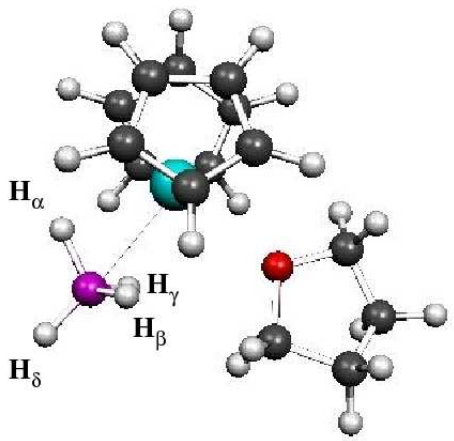


FIG. D.2: Géométrie optimisée de $[Ln]BH_4(THF)$

	Théorique	Expérimental
Distances		
$Ln...X$	2.45	2.47
$Ln...O$	2.46	2.50
$Ln...B$	2.62	2.58
$Ln...H_{\alpha/\beta/\gamma}$	2.33 / 2.45 / 2.46	n.d.
$B...H_{\alpha/\beta/\gamma/\delta}$	1.25 / 1.24 / 1.24 / 1.20	n.d.
Angles		
$X-Ln-X$	134	125
$B-Ln-O$	89	91
$Ln-B-H_{\alpha/\beta/\gamma}$	64 / 70 / 70	n.d.

TAB. D.1: Principaux paramètres géométriques de $[Ln]BH_4(THF)$. X= centroïde du ligand cyclopentadiényle. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

D.2.2 Mode de coordination de $BH_4^{\ominus}$ et du THF

Borohydrure

Dans l'ion borohydrure libre, les distances $B...H$ sont de 1.24 Å et les angles de 109.5 degrés. Une analyse NBO indique que les liaisons $B-H$ sont légèrement polarisées vers l'hydrogène, ce qui est en accord avec la différence d'électronégativité entre B et H (2.04 et 2.20 respectivement sur l'échelle de Pauling). Selon la littérature, les liaisons $B-H$ sont relativement faibles (cf. annexe).

Comme nous l'avons mentionné précédemment, dans le complexe $[Ln]BH_4(THF)$, le ligand $BH_4^{\ominus}$ se coordine au métal par l'intermédiaire de trois hydrogènes pontants. Dans ce composé, les charges NBO du métal et du ligand $BH_4^{\ominus}$ sont importantes (+2.51 et -0.90 respectivement). De plus, aucune liaison covalente entre le métal et les hydrogènes du borohydrure n'est trouvée par l'analyse NBO. Par conséquent, la coordination résulte principalement d'une interaction électrostatique forte entre le ligand et le métal. En outre, l'analyse au second ordre de perturbation indique une forte donation des trois liaisons $B-H$ vers des orbitales vacantes du métal. La décoordination du borohydrure impliquera donc une rupture de l'interaction électrostatique ainsi que la perte des trois interactions donneur-accepteur, et devrait donc être fortement défavorable thermodynamiquement.

THF

Le THF se coordine au centre métallique par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène. Dans le complexe $[Ln]BH_4(THF)$, la charge sur l'oxygène est -0.68, ce qui est inférieur de -0.10 à la charge dans le THF libre. La coordination a donc induit une polarisation des liaisons éther. L'analyse NBO n'indique aucune liaison entre Ln et O ; L'interaction entre le métal et le THF est donc principalement électrostatique. On note toutefois au second ordre de perturbation une légère donation des deux doublets libres de l'oxygène du THF vers des orbitales vacantes du métal, qui permet de stabiliser davantage le composé.

Afin d'évaluer la stabilisation induite par la coordination du THF, la géométrie du complexe $[Ln]BH_4$ a été optimisée et est présentée figure D.3. On observe que la décoordination du THF n'induit quasiment aucune modification dans la structure du composé : les distances $Ln-X$, $Ln-B$ et $Ln-H$ diminuent de moins de 0.02 Å. D'un point de vue électronique, les charges NBO du métal et du ligand $BH_4^{\ominus}$ sont très peu affectées par la décoordination. Selon nos calculs, la décoordination du THF est exothermique de 15.9 kcal.mol^{-1} et exergonique de 3.9 kcal.mol^{-1}. L'interaction métal - THF dans le complexe $[Ln]BH_4(THF)$ est donc relativement faible et la perte de stabilisation du complexe par la décoordination du THF est presque entièrement compensée par le gain d'entropie translationnelle dû à la libération de la molécule de THF.

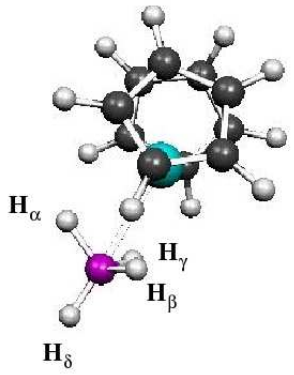


FIG. D.3: Géométrie optimisée du complexes $[Ln] - BH_4$ (sans THF)

D.2.3 Evaluation de la force de l'interaction métal-borohydrure

Afin de comparer les forces des interactions lanthanide - hydrure et lanthanide - borohydrure, nous avons étudié la possibilité de former l'hydrure $[Ln]-H$ à partir du complexe $[Ln]BH_4$ selon la réaction : $[Ln]BH_4 \rightarrow [Ln]-H+BH_3$. L'enthalpie calculée de cette réaction est de 55.5 kcal.mol^{-1}, et l'enthalpie libre de 43.1 kcal.mol^{-1}. Sachant que l'enthalpie de dissociation d'une liaison $B-H$ est d'environ 90 kcal.mol^{-1} (cf. annexe), nous pouvons en déduire que l'interaction lanthanide - borohydrure est plus faible que l'interaction lanthanide - hydrure. Cependant, la réaction est très défavorable thermodynamiquement en raison de la perte de l'interaction entre BH_3 et la base forte $H^{\ominus}$. Par conséquent, pour qu'une réaction impliquant le complexe $[Ln]BH_4$ soit favorable thermodynamiquement, il faut soit qu'elle remplace l'interaction $BH_3...H^{\ominus}$ par une interaction entre BH_3 et une autre base forte, soit qu'elle compense la perte de cette interaction par la création de liaisons ou d'interactions très fortes.

Pour cette raison, le complexe $[Ln]BH_4(THF)$ présente une réactivité spécifique, différente de celle de l'hydrure $[Ln]-H$. Nous illustrerons ceci par deux exemples : la polymérisation du MMA (D.3) et la polymérisation de la ε-caprolactone (section D.4).

D.3 Polymérisation du méthacrylate de méthyle

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe D.1, alors que les hydrures de lanthanide catalysent la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) avec de bons rendements et une faible polydispersité, $Cp^{\star}_2SmBH_4(THF)$ seul n'a aucune activité catalytique en polymérisation du MMA. Afin de comprendre la différence de réactivité entre les complexes hydrure et borohydrure, nous déterminerons dans un premier temps le mécanisme d'initiation par le complexe hydrure $\{Cp^{\star}_2SmH\}_2$; nous montrerons ensuite

pourquoi $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ ne permet pas d'initier la polymérisation du MMA selon ce mécanisme. L'étude théorique sera effectuée, comme précedemment, en modélisant $Cp^\star$ par Cp et en remplaçant le samarium par l'europium. Pour plus de généralité, le fragment métallique $Cp_2^\star Sm$ (expérimental) ou Cp_2Eu (théorique) sera noté $[Ln]$.

D.3.1 Initiation par le complexe hydrure $\{[\mathbf{Ln}]-\mathbf{H}\}_2$

Le mécanisme d'initiation postulé expérimentalement est constitué de trois étapes (cf. figure D.4) [81,153]. Dans un premier temps, le dimère $\{[Ln]-H\}_2$ se dissocie pour donner l'espèce monomérique $[Ln]-H$. Cette étape est très rapide à température ambiante [81], et ne sera donc pas prise en compte dans notre étude. Une première molécule de MMA se coordonne alors au centre métallique, déplaçant le THF, puis s'insère avec l'orientation 1,4 dans la liaison $Ln-H$, ce qui donne un composé de type énolate **B**. Enfin, une seconde molécule de MMA se coordonne au métal, puis se couple avec l'énolate pour former un complexe cétoénolate **D**. Ce dernier, isolé expérimentalement, a pu être cristallisé et sa structure RX établie. En présence du monomère, il catalyse la formation de PMMA et peut donc être considéré comme l'espèce active.

L'objectif de ce paragraphe est de valider ce mécanisme de façon théorique. Nous examinerons également la possibilité de la formation d'un complexe carboxylate, qui pourrait entrer en compétition avec la formation du cétoénolate.

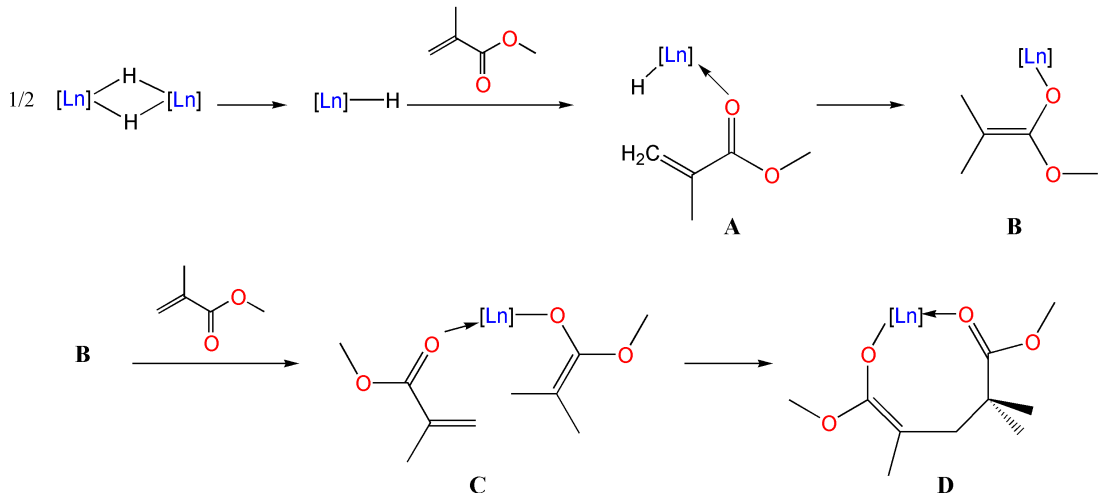


FIG. D.4: Polymérisation du MMA par $\{[Ln]-H\}_2$: mécanisme d'initiation postulé expérimentalement.

Réactifs

Dans l'hydrure d'europium $[Ln]-H$, la distance $Ln\ldots H$ est de 2.07 Å. Les charges sur le métal et l'hydrure sont respectivement de +2.36 et -0.70 ; selon une analyse NBO, la

liaison covalente $Ln-H$ est très polarisée vers l'hydrogène. Le MMA peut se trouver dans une configuration *trans* ou *cis* (cf. figure D.5). Selon nos calculs, la configuration *trans* est légèrement plus stable (de 0.3 kcal.mol^{-1}). Dans les deux configurations, la distance $C_1...O_1$ du carbonyle est de 1.21 Å et la distance $C_1...O_2$ de 1.35 Å. Les charges NPA de C_1, O_1 et O_2 sont de 0.80, -0.60 et -0.54 respectivement.

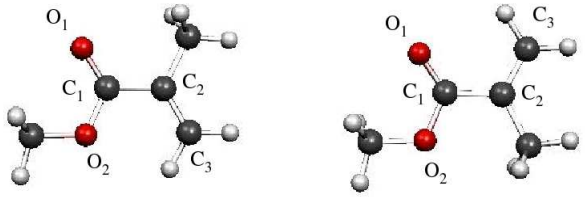


FIG. D.5: Géométries optimisées du MMA en configurations *trans* (à gauche) et *cis* (à droite)

Coordination du MMA

Deux scénarios sont envisageables pour la coordination du MMA : elle peut s'effectuer soit la double liaison $C_2 = C_3$, soit par l'oxygène O_1 du carbonyle. Selon nos résultats théoriques, alors que cette dernière est favorable thermodynamiquement, la coordination par la double liaison est défavorisée d'environ 10 kcal.mol^{-1}. Cette différence peut être expliquée par la plus grande basicité de Lewis de l'oxygène par rapport à une liaison $C = C$. Nous supposerons donc que seuls les adduits O-coordonnés peuvent se former. Parmi ceux-ci, les deux plus stables sont les composés $\mathbf{A}_1$ et $\mathbf{A}_2$ (cf. figure D.6), dont l'enthalpie libre de formation à partir des réactifs séparés est respectivement de - 5.9 et - 5.8 kcal.mol^{-1}. Ces adduits, qui font tous deux intervenir la forme *cis* du MMA, diffèrent par l'orientation de la double liaison $C_2 = C_3$. Dans l'adduit $\mathbf{A}_1$, celle-ci pointe en direction de l'hydrure ; dans l'adduit $\mathbf{A}_2$ c'est le groupe méthoxy qui est orienté vers l'hydrure.

Composé	$\mathbf{A}_1$	$\mathbf{A}_2$
$Ln...H_1$	2.08	2.09
$Ln...O_1$	2.43	2.43
$Ln...C_3/C_4$	3.18	3.18
$C_1...O_1$	1.23	1.24
$Ln-O_1-C_1$	160	154

TAB. D.2: Principales caractéristiques géométriques des adduits $\mathbf{A}_1$ et $\mathbf{A}_2$. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

Nous pouvons observer dans le tableau D.2 que la coordination ne modifie que très peu les distances $Ln...H$ et $C_1...O_1$ par rapport aux réactifs isolés. Pour les deux adduits,

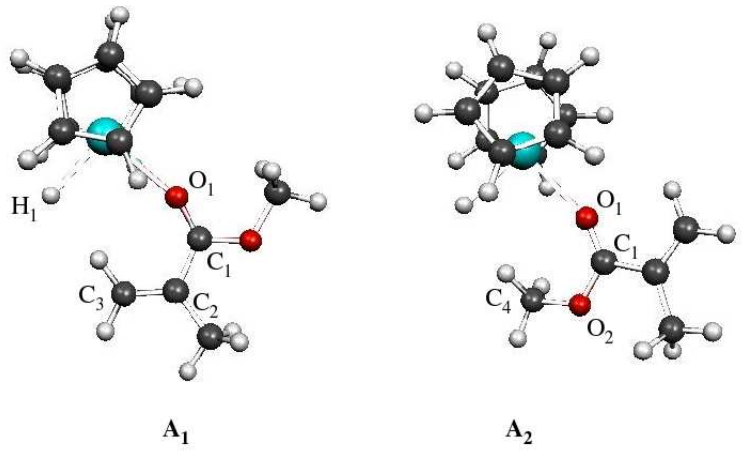


FIG. D.6: Géométries optimisées des adduits A_1 et A_2 de MMA sur $[Ln] - H$.

la distance $Ln...O_1$ est de 2.43 Å. Dans ces composés, les charges NPA sur C_1 et O_1 sont respectivement de 0.88 et -0.77, la coordination a donc induit une repolarisation de la liaison $C_1 = O_1$. L'analyse NBO n'indiquant aucune liaison covalente $Ln...O_1$, l'interaction entre le MMA et le centre métallique est principalement électrostatique. On observe toutefois au second ordre de perturbation une légère donation d'un doublet de O_1 vers une orbitale vacante du métal, qui stabilise davantage les composés.

Formation de l'énolate B

A partir de l'adduit $\mathbf{A}_1$, le composé énolate **B** peut être formé par l'insertion 1,4 du MMA dans la liaison $Ln-H$ (cf. figure D.7). Les principaux paramètres structuraux de ce composé sont rassemblées dans la table D.3. Dans l'énolate **B**, la faible distance $Ln...O_1$ (2.14 Å) présage d'une interaction forte entre l'oxygène O_1 et le métal. De plus, l'angle $Ln-O_1-C_1$ est très supérieur à 120 degrés, ce qui permet *a priori* d'éliminer l'hypothèse d'une liaison de type covalente entre O_1 et le métal.

Composé	**TS $\mathbf{A}_1$−B**	**B**
$Ln...H_1$	2.09	3.55
$Ln...O_1$	2.48	2.14
$Ln...C_3/C_4$	3.51	4.35
$C_1...O_1$	1.24	1.33
$C_1...C_2$	1.47	1.35
$C_2...C_3$	1.35	1.50
$Ln - O_1 - C_1$	128	153

TAB. D.3: Principales caractéristiques géométriques de l'état de transition d'insertion $\mathbf{A}_1$−**B** et du complexe énolate **B**. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

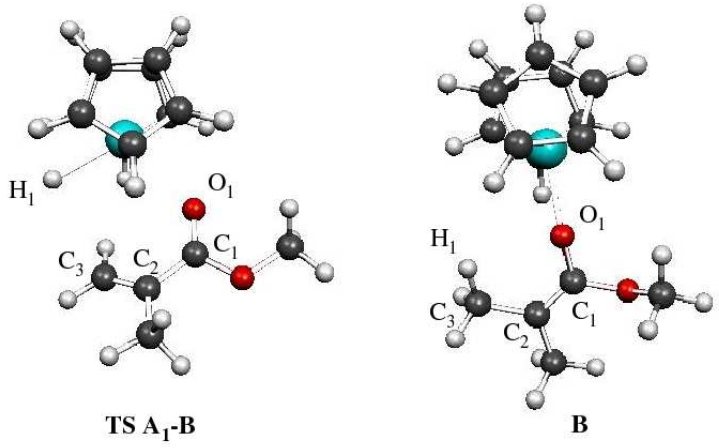


FIG. D.7: Géométries optimisées de l'état de transition d'insertion $\mathbf{A}_1-\mathbf{B}$ et du complexe énolate **B.**

Une analyse NBO indique que les charges sur l'oxygène et le métal sont respectivement de -1.04 et de +2.54. De plus, aucune liaison covalente entre le métal et l'oxygène O_1 n'est trouvée par l'analyse. Par conséquent, le complexe peut être décrit comme un ligand énolate $[(CH_3)_2C = C(O)(OCH_3)]^{\ominus}$, pour lequel la charge négative est localisée sur l'oxygène O_1, en interaction avec le fragment métallique $[Ln]^{\oplus}$par l'intermédiaire de l'oxygène. L'interaction est principalement électrostatique ; toutefois, l'analyse NBO au second ordre de perturbation indique une délocalisation substantielle d'un doublet de O_1 vers des orbitales vacantes du métal, qui permet de stabiliser davantage le composé. L'enthalpie de réaction calculée pour la formation de l'énolate **B** à partir des réactifs séparés est de -41.1 kcal.mol^{-1}. A partir des enthalpies de dissociations reportées dans l'annexe, nous pouvons alors montrer que l'interaction $Ln...O_1$ dans l'énolate **B** est plus forte que l'interaction $Ln...H$ dans le complexe hydrure $[Ln] - H$.

L'état de transition d'insertion 1,4 conduisant de $\mathbf{A}_1$ à **B** a pu être optimisé (cf figure D.7). Seules de faibles différences géométriques sont observées par rapport à l'adduit $\mathbf{A}_1$; la double liaison C_2-C_3, peu allongée, s'est rapprochée de l'hydrure et s'est réorientée afin que le carbone C_3 puisse interagir avec l'hydrogène H_1. L'état de transition est déstabilisé de seulement 3.8 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit $\mathbf{A}_1$, ce qui le situe en-dessous de la voie d'entrée. En accord avec les données expérimentales, la formation de l'énolate **B** devrait donc être instantanée à température ambiante.

Formation du cétoénolate D

La coordination d'une seconde molécule de MMA sur l'énolate **B** permet d'obtenir l'adduit **C**, dont la géométrie optimisée est présentée figure D.8. Dans ce dernier, la distance $Ln...O_3$ (cf. table D.4) est équivalente aux distances $Ln...O_1$ dans les structures $\mathbf{A}_1$

et $\mathbf{A}_2$. La coordination n'entraîne aucune modification notable de la géométrie du MMA. De la même façon, les caractéristiques géométriques du ligand énolate sont très proches de celles relevées dans le composé **B**. Par rapport à ce dernier, la distance $Ln...O_1$ a augmenté de 0.04 Å. Les charges NPA du métal et de O_1 dans l'adduit **C** étant respectivement +2.53 et -1.01, l'interaction $Ln...O_1$ reste importante.

D'après nos calculs, la formation de l'adduit **C** à partir de **B** et d'une molécule de MMA est exergonique de 1.3 kcal.mol^{-1}, ce qui indique que l'interaction entre O_3 et le métal est suffisament importante pour compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination. Selon une analyse NBO, cette interaction est principalement électrostatique ; en outre, une légère donation d'un doublet de O_3 vers des orbitales vacantes du métal peut être relevée.

A partir de cet adduit, une réaction de couplage $C-C$, ou réaction d'addition de Michael, conduit au cétoénolate **D**. Ainsi que nous pouvons l'observer (figure D.8 et table D.4), la géométrie optimisée pour ce composé est proche de la structure RX expérimentale. La faible distance $Ln...O_3$ (2.14 Å) présage d'une interaction forte entre l'oxygène O_3 (simplement lié à C_5) et le métal ; une analyse NBO indique que cette interaction est principalement électrostatique. Le cétoénolate reste également coordiné au métal par l'intermédiaire de l'oxygène O_1, doublement lié à C_1 ; l'interaction $Ln...O_1$, plus faible que l'interaction $Ln...O_3$, est également de nature électrostatique.

L'enthalpie de réaction calculée pour la formation du cétoénolate **D** à partir de l'adduit **C** est -11.6 kcal.mol^{-1}. Ceci peut être expliqué en étudiant le bilan global de la réaction : le couplage a permis de remplacer une liaison $\pi(C=C)$ par une liaison simple $\sigma(C-C)$.

Enfin, l'état de transition conduisant de **C** à **D** n'a pas pu être localisé sur la surface de potentiel. Nous supposerons que la réaction de couplage est accessible cinétiquement, et que sa barrière d'activation est inférieure à 30 kcal.mol^{-1}, si bien que l'état de transition devrait être situé énergétiquement sous la voie d'entrée.

Composé	**C**	**D**	**D** (exp.)
$Ln...O_1$	2.18	2.44	2.39
$Ln...O_3$	2.44	2.18	2.19
$O_1...C_1$	1.33	1.24	1.23
$C_1...C_2$	1.35	1.52	1.53
$O_3...C_5$	1.23	1.36	1.31
$C_5...C_6$	1.48	1.56	1.39
$C_6...C_7$	1.34	1.51	1.52
$C_2...C_7$	4.27	1.56	1.61

TAB. D.4: Principales caractéristiques géométriques de l'adduit **C** et du complexe cétoénolate **D**. Les distances sont en Å. **D** (exp.) : structure RX expérimentale [153].

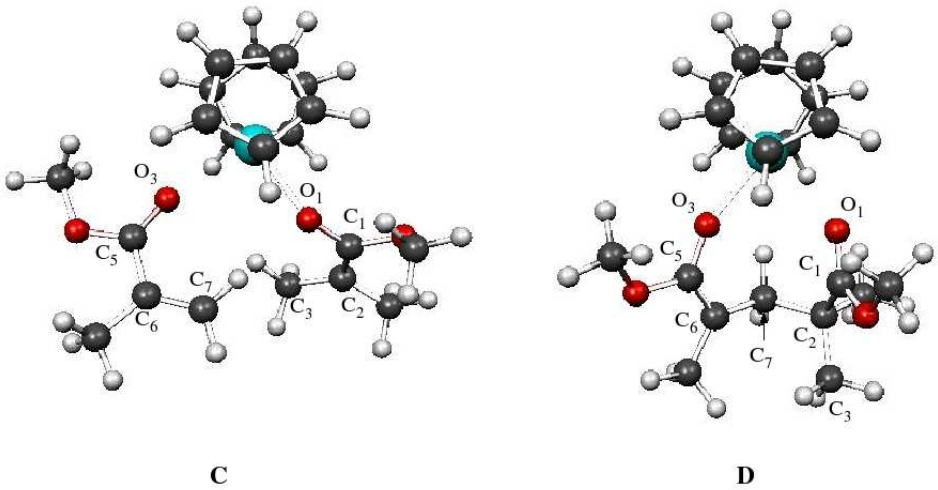


FIG. D.8: Géométries optimisées de l'adduit **C** et du complexe cétoénolate **D**.

Formation du carboxylate E

La formation de l'énolate puis du cétoénolate à partir de l'adduit $\mathbf{A}_1$ n'est pas la seule réaction possible. En effet, à partir de l'adduit $\mathbf{A}_2$, on peut envisager un transfert de l'hydrure H_1 sur le carbone C_4 du groupe méthoxy, suivie d'une libération de la molécule de méthane ainsi obtenue, ce qui conduirait à la formation d'un complexe de type carboxylate **E**. L'étude théorique de cette réaction montre qu'elle se produit en une seule étape. Les géométries optimisées de l'état de transition et du complexe carboxylate sont présentées figure D.9.

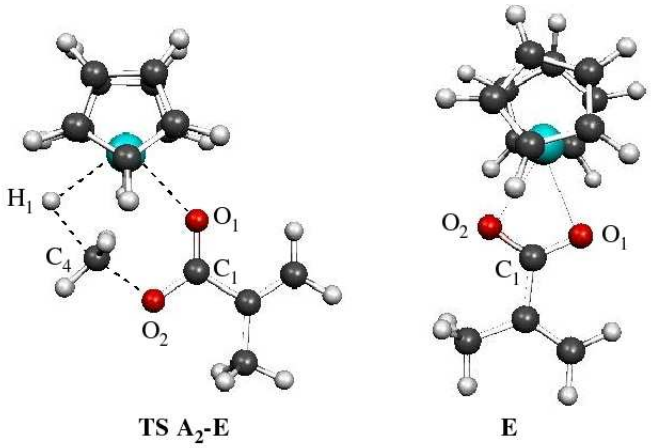


FIG. D.9: Géométries optimisées de l'état de transition $A_1 - E$ et du complexe carboxylate E

L'état de transition est similaire à celui d'une réaction de S_N2 : le carbone C_4 est au centre d'une bipyramide trigonale, dont la base est formée par les trois hydrogènes

et les sommets sont les atomes H_1et O_2. La barrière d'activation correspondante est de 24.3 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit A_2, et 18.5 kcal.mol^{-1} par rapport à la barrière d'entrée. Le passage d'un carbone tétraédrique à un carbone pentavalent est probablement à l'origine de la déstabilisation de l'état de transition par rapport à $\mathbf{A}_2$. L'état de transition conduit à la formation d'une molécule de méthane immédiatement libérée et du complexe carboxylate **E**.

Dans ce composé, les deux atomes d'oxygène O_1 et O_2 sont équidistants du métal (2.39 Å) ; les distances $C_1...O_1$ et $C_1...O_2$ sont identiques (1.28 Å) et intermédiaires entre une simple et une double liaison $C-O$. Ceci est le signe d'une délocalisation des électrons π sur les trois atomes O_1, C_1 et O_2, ce qui est confirmé par l'analyse NBO. La charges NPA sur le métal et les oxygènes O_1 et O_2 sont importantes (2.52 et -0.83), par conséquent l'interaction électrostatique entre le métal et le carboxylate est très forte. De plus, l'analyse au second ordre de perturbation indique une légère donation des doublets de O_1 et O_2 vers les orbitales vacantes du métal.

Le complexe **E** est extrêmement stable : sa formation depuis l'adduit A_2 est exergonique de 73.3 kcal.mol^{-1}. Ceci peut être expliqué par la délocalisation électronique au sein du groupe carboxylate, ainsi que par la création d'une interaction forte entre celui-ci et le métal. En outre, la libération d'une molécule de méthane a permis de gagner de l'entropie translationnelle. L'insertion d'une nouvelle molécule de MMA est alors impossible : en effet, elle nécessiterait une relocalisation des électrons π du carboxylate et une rupture d'une partie de l'interaction au métal, ce qui serait fortement défavorable thermodynamiquement.

Profils énergétiques et conclusion

Les profils énergétiques des deux réactions en compétition, conduisant respectivement à la formation des complexes cétoénolate **D** et carboxylate **E**, sont schématisés figure D.10. On observe que la formation du carboxylate est la plus favorable thermodynamiquement. Cependant, elle nécessite le passage par un état de transition déstabilisé énergétiquement de 18.5 kcal.mol^{-1} par rapport à la voie d'entrée. Au contraire, la formation du cétoénolate, par insertion 1,4 d'une molécule de MMA dans la liaison $Ln-H$ puis addition d'une seconde molécule de MMA, se produit sans barrière par rapport à la voie d'entrée, et est donc favorisée cinétiquement. La réaction est donc sous contrôle cinétique et le cétoénolate **D** devrait être formé majoritairement. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales, selon lesquelles la formation du cétoénolate est instantanée à température ambiante et la formation du carboxylate n'est pas observée, et permettent de valider le mécanisme d'initiation postulé.

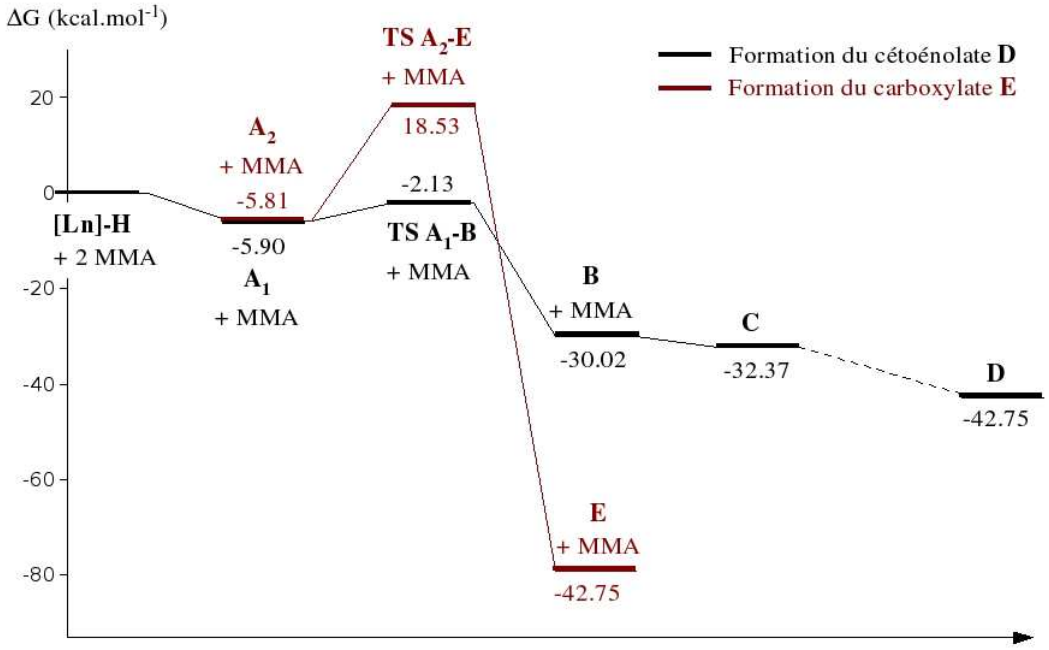


FIG. D.10: Profils énergétiques des deux réactions en compétition à partir du complexe hydrure et du MMA.

D.3.2 Initiation par le complexe borohydrure [Ln]BH_4(THF)

Considérons à présent le cas du complexe borohydrure $[Ln]BH_4(THF)$, dont les caractéristiques structurales et électroniques ont été étudiées dans la section D.2. L'objectif de ce paragraphe est de vérifier si l'initiation de la polymérisation du MMA par ce composé est possible selon le mécanisme coordination/insertion déterminé précédemment.

Coordination du MMA

La première étape est la décoordination du THF et la coordination du MMA au centre métallique. Comme indiqué précédemment, cette dernière peut s'effectuer par l'intermédiaire de la double liaison du MMA ou par l'oxygène. A nouveau, on observe que la coordination par la double liaison $C = C$ est défavorable thermodynamiquement, alors que la coordination par l'oxygène du carbonyle est isergonique. Les deux adduits les plus stables, dont la géométrie est présentée figure D.11, font intervenir la forme *cis* du MMA. Dans l'adduit $\mathbf{A}'_1$, la double liaison $C_2 = C_3$ est proche du borohydrure (d($C_3 - H_1$) = 3.31 Å) ; dans l'adduit $\mathbf{A}'_2$, c'est le groupe méthoxy qui est proche du borohydrure (d($C_4 - H_1$) = 3.38 Å)

Dans les deux composés $\mathbf{A}'_1$ et $\mathbf{A}'_2$, le borohydrure reste tricoordiné ; la distance $Ln...B$ est égale à 2.59 Å, soit seulement 0.03 Å de plus que dans le complexe isolé. La coordination du MMA a donc une influence négligeable sur la liaison lanthanide - borohydrure. Les

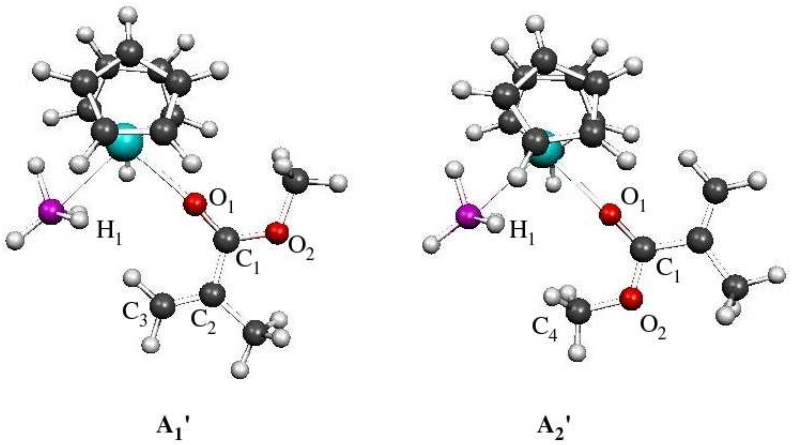


FIG. D.11: Géométries optimisées des adduits $\mathbf{A}'_1$ et $\mathbf{A}'_2$ de MMA sur $[Ln] - BH_4$.

distances $Ln...O_1$ sont équivalentes à celles obtenues dans le cas du complexe hydrure (2.43 Å). Selon une analyse NBO, l'interaction entre le métal et O_1 est principalement électrostatique. Les enthalpies libres de formation de $\mathbf{A}'_1$ et $\mathbf{A}'_2$ à partir des réactifs séparés sont respectivement de 0.0 kcal.mol^{-1} et 0.3 kcal.mol^{-1}, ce qui indique que l'interaction MMA - métal dans $\mathbf{A}'_1$ et $\mathbf{A}'_2$ est du même ordre que l'interaction THF - métal dans $[Ln]BH_4(THF)$. Le THF et le MMA ont donc des pouvoirs coordinants équivalents.

Formation de l'énolate

A partir des adduits $\mathbf{A}'_1$ et $\mathbf{A}'_2$, on peut comme précédemment envisager deux chemins réactionnels, menant l'un au cétoénolate et l'autre au carboxylate. Etudions tout d'abord la formation de l'énolate à partir de $\mathbf{A}'_1$. Celle-ci peut s'effectuer de plusieurs manières, schématisées sur la figure D.12 : soit par un attaque nucléophile du borohydrure, qui conduit au produit **B'**, soit par un transfert de l'hydrure, le bore restant au voisinage du métal, qui mène au produit **B**". A partir de **B'** ou **B**", une décoordination de BH_3 donne l'énolate **B** obtenu dans le paragraphe précédent. Enfin, la possibilité de coordination de BH_3 à l'oxygène O_2 n'a pas été envisagée car celui-ci est loin géométriquement.

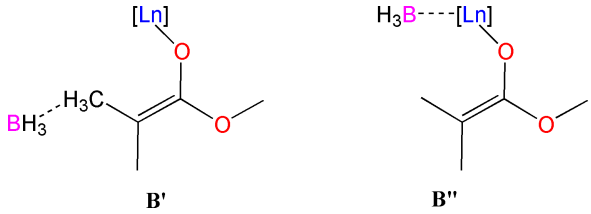


FIG. D.12: Complexes énolates pouvant être formés à partir du borohydrure de lanthanide $[Ln] - BH_4$

L'étude théorique nous a permis d'optimiser la structure du produit **B**" ; en revanche le produit **B'** n'a pas pu être localisé comme un minimum sur la surface de potentiel. Ceci peut être expliqué par le fait que CH_3 n'est pas une base de Lewis suffisamment forte pour stabiliser BH_3.

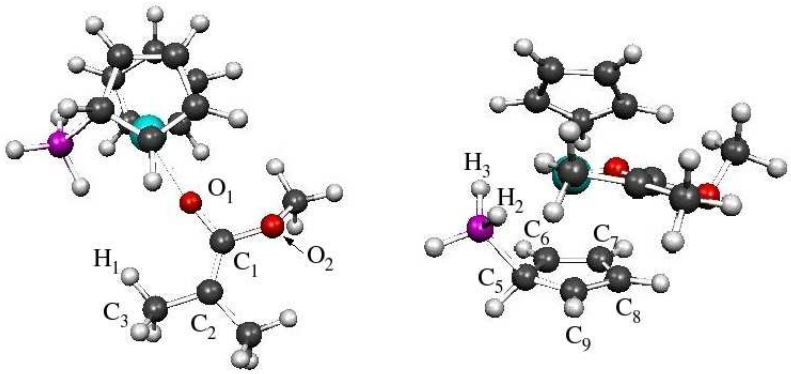


FIG. D.13: Géométrie optimisée du complexe énolate **B"**. La vue de droite permet de vérifier que le bore reste proche du métal.

Distances					
$Ln...O_1$	2.12	$Ln...B$	2.63	$C_5...C_6$	1.47
$O_1...C_1$	1.33	$Ln...H_2$	2.37	$C_6...C_7$	1.37
$C_1...C_2$	1.35	$Ln...H_3$	2.45	$C_7...C_8$	1.46
$C_2...C_3$	1.50	$C_5...B$	1.79	$C_8...C_9$	1.37
$C_3...H_3$	1.09			$C_5...C_9$	1.47
Angles					
$Ln-O_1-C_1$	163.0	$C_1-C_2-C_3$	121.3		
$O_1-C_1-C_2$	125.8	$C_2-C_3-H_3$	111.9		

TAB. D.5: Principaux paramètres structuraux de l'énolate **B"**. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

La géométrie optimisée de **B**" est présentée figure D.13 et les principaux paramètres structuraux sont rassemblés dans le tableau D.5. Dans le composé **B**" , le bore est transféré sur un des ligands cyclopentadiényles et interagit avec l'un des carbones. Les distances $C...C$ dans le ligand cyclopentadiényle sont alternées et la distance du métal au centroïde du Cp portant BH_3 a augmenté de 0.15 Å par rapport au complexe initial. D'après ces caractéristiques structurales, nous pouvons supposer qu'une liaison $B-C$ a été formée ; dans le ligand résultant $C_4H_4CH(BH_3)^{\ominus}$, les liaisons π du cyclopentadiényle ont été relocalisées. La coordination du ligand $C_4H_4CH(BH_3)^{\ominus}$, de type butadiénique, se fait alors à la fois par l'intérmédiaire de deux hydrogènes pontants et par les deux liaisons π du ligand $C_4H_4CH(BH_3)^{\ominus}$.

Cette hypothèse est étayée par une analyse NBO, qui indique une liaison $B-C$ fortement polarisée vers le carbone, et deux liaisons π peu délocalisées sur le cycle. Selon l'analyse au second ordre de perturbation, le ligand $C_4H_4CH(BH_3)^{\ominus}$ interagit avec le métal non seulement par une interaction électrostatique, mais également par une donation des liaisons $\pi(C-C)$ (plus faible cependant que dans le ligand Cp) et de deux liaisons $B-H$ vers des orbitales vacantes du métal.

Enfin, les charges NPA sur le métal et O_1 étant très élevées (2.54 et -1.04 respectivement), comme dans le composé **B**, l'interaction entre le métal et l'oxygène est avant tout électrostatique. En outre, l'analyse au second ordre de perturbation indique une légère donation des doublets de l'oxygène O_1 vers le métal.

Selon nos résultats, la formation de l'énolate **B**" est endergonique de 12.0 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit $\mathbf{A}'_1$. Ceci signifie donc que la création d'une interaction métal - oxygène forte et d'une interaction entre BH_3 et le ligand cyclopentadiényle, qui donne lieu à la formation du ligand $C_4H_4CH(BH_3)^{\ominus}$, ne suffisent pas à compenser la perte de l'interaction entre BH_3 et $H^{\ominus}$. Le cyclopentadiényle n'est donc pas une base de Lewis suffisamment forte pour stabiliser BH_3. Par conséquent, l'énolate **B**" ne devrait pas être formé. Il en est de même pour l'énolate **B**, dont la formation, accompagnée de la libération de BH_3, est endergonique de 15.9 kcal.mol^{-1} à partir de $\mathbf{A}'_1$. Le complexe borohydrure $[Ln]BH_4$ ne permet donc pas d'initier la polymérisation du MMA par le mécanisme coordination - insertion validé pour l'hydrure.

Enfin, la formation des énolates **B** et **B**" étant défavorisée thermodynamiquement, les états de transition y conduisant n'ont pas été recherchés.

Formation du carboxylate

En ce qui concerne la formation du carboxylate à partir de l'adduit $\mathbf{A}'_2$, elle ne peut se produire que par transfert d'hydrure. En effet, une attaque nucléophile du borohydrure conduirait à la formation du composé organique $CH_4 \cdots BH_3$, qui n'a pas pu être optimisé comme un minimum sur la surface de potentiel. Les deux produits pouvant alors être obtenus sont le complexe **E** décrit précedemment (si BH_3 est libéré), ou un composé **E**", où le bore reste au voisinage du métal. La géométrie optimisée de **E**" est présentée figure D.14. Les distances $Ln...O$ sont similaires à celles observées dans le complexe **E** (2.38 et 2.41Å).

Comme dans le cas de l'hydrure, la formation des composés carboxylate est très exergonique (-36.0 kcal.mol^{-1} pour **E** et -37.7 kcal.mol^{-1} pour **E**" à partir des réactifs séparés), en raison de la formation de deux interactions fortes $Ln-O$ et de la délocalisation électronique au sein du groupement carboxylate.

La géométrie optimisée de l'état de transition entre l'adduit $\mathbf{A}'_2$ et le carboxylate **E**"

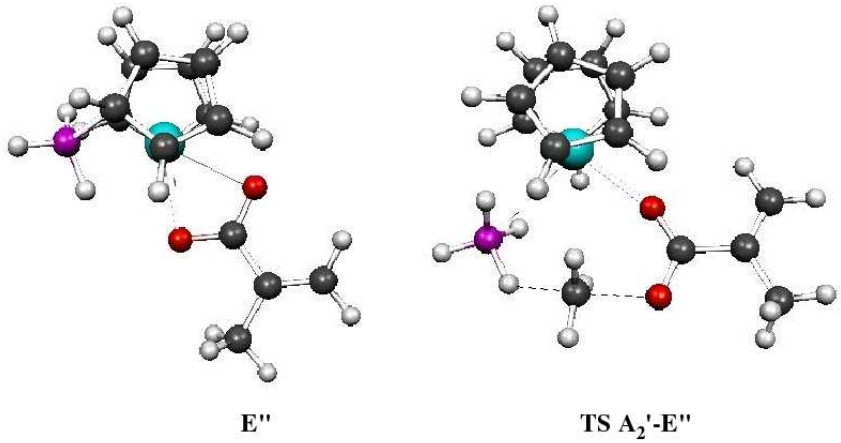


FIG. D.14: Géométries optimisées du complexe carbonxylate **E"** et de l'état de transition $\mathbf{A}_2'$–**E"** .

est présentée figure D.14. La liaison $B-H$ sur le point de se rompre est étirée (1.30 Å), de même que la liaison $C=O$. Le groupement CH_3 du méthoxy est plan. Comme dans le cas précédent, la réaction peut donc être vue comme la substitution nucléophile d'un oxygène par un hydrure. La barrière d'activation correspondante est de 37.9 kcal.mol^{-1} à partir de $\mathbf{A}_2'$. Le passage d'un carbone tétraédrique à un carbone pentavalent est probablement à l'origine de la forte déstabilisation de l'état de transition par rapport à $\mathbf{A}_2'$.

Profils énergétiques et bilan

Les profils énergétiques des réactions possibles à partir de $[Ln]BH_4(THF)$ et d'une molécule de MMA sont schématisés sur la figure D.15. Selon nos résultats théoriques, contrairement au cas de l'hydrure, la formation des composés énolate est défavorable thermodynamiquement et ne devrait donc pas être observée. La formation des composés carboxylate, bien que très exergonique, est très difficile cinétiquement et ne devrait donc pas se produire à température ambiante. En accord avec les données expérimentales, ces résultats expliquent la non polymérisation du MMA par le complexe borohydrure. De plus, ils permettent de comprendre pourquoi la formation d'un carboyxlate et la libération de méthane ne sont pas observées expérimentalement.

Conclusion

La réactivité de l'hydrure et du borohydrure vis-à-vis le MMA est donc différente. Le premier permet d'initier la polymérisation grâce à la formation, favorable thermodynamiquement et cinétiquement, d'un énolate puis d'un cétoénolate ; le second, pour des raisons thermodynamiques, ne peut pas conduire à la formation d'un énolate et ne peut donc

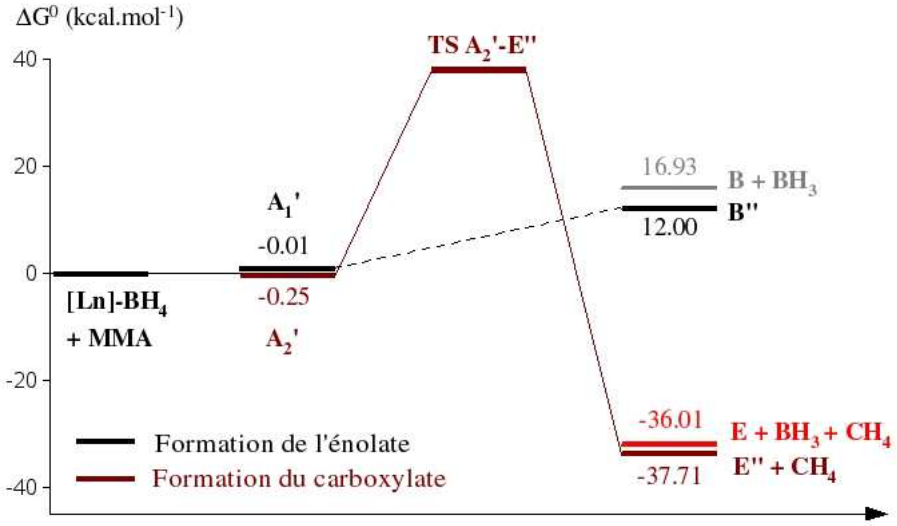


FIG. D.15: Profils énergétiques des deux réactions en compétition à partir du complexe borohydrure $[Ln]BH_4(THF)$ et du MMA.

pas initier la polymérisation. En présence d'un cocatalyseur de type $BuLi$, nous pouvons supposer que le ligand borohydrure est décoordiné pour former le sel $Li^{\oplus}BH_4^{\ominus}$ et un complexe alkyle $[Ln]-C_4H_9$, dont la réactivité devrait être similaire à celle de l'hydrure. Une autre possibilité envisageable serait la formation du composé hydrure à partir de l'alkyle par une réaction de β-élimination du butène.

D.4 Polymérisation de la ε-caprolactone

La polymérisation par ouverture de cycle de la ε-caprolactone, lactone comportant un cycle à 7 chaînons, permet d'obtenir un polyester biocompatible et biodégradable (cf. figure D.16) d'un grand intérêt pour le domaine médical. Selon les résultats expérimentaux, le complexe $Cp_2^{\star}SmBH_4(THF)$ catalyse la polymérisation de la ε-caprolactone avec de bons rendements et une faible polydispersité. L'objectif de cette étude théorique est de déterminer le mécanisme d'initiation de cette réaction et de comprendre quels facteurs spécifiques font que $Cp_2^{\star}SmBH_4(THF)$, inefficace en polymérisation du MMA, permet d'initier la polymérisation de la ε-caprolactone. Comme dans le paragraphe précédent, la validation du mécanisme sera effectuée en modélisant le ligand $Cp^{\star}$ par Cp et en remplaçant le samarium par l'europium. Pour plus de généralité, le fragment métallique $Cp_2^{\star}Sm$ (expérimental) ou Cp_2Eu (théorique) sera noté $[Ln]$.

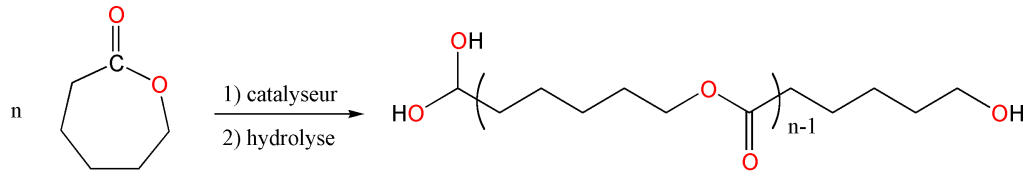


FIG. D.16: Polymérisation de la ε-caprolactone

D.4.1 Données expérimentales

Pour la polymérisation de la ε-caprolactone par un borohydrure de lanthanide, le mécanisme d'initiation postulé est composé de trois étapes [167] (cf. figure D.17) : dans un premier temps, une molécule de ε-caprolactone se coordonne au centre métallique, déplaçant le THF, pour donner un adduit **A** ; une attaque nucléophile du borohydrure conduit alors à l'ouverture du cycle et à la formation d'un intermédiaire **B** ; enfin, une seconde activation $B-H$ permet d'obtenir le produit **C**, dans lequel le carbonyle a été réduit. L'hypothèse de la réduction du carbonyle est étayée par le fait que le polymère final présente une extrémité CH_2-O-BH_2, qui donne une terminaison alcool par hydrolyse.

L'intermédiaire **B** n'a pas pu être observé expérimentalement ; sa formation reste donc hypothétique. En revanche l'intermédiaire **C** a pu être isolé, mais non caractérisé, dans le cas d'un mélange 1 :1 du complexe $[Ln]BH_4(THF)$ et de la ε-caprolactone. L'hydrolyse de **C** conduit à la formation du 1,6 hexanediol $HO-(CH_2)_6-OH$, ce qui confirme la réduction du carbonyle dès l'initiation. De plus, en présence du monomère, il catalyse la formation du polyester et peut donc être considéré comme l'espèce active.

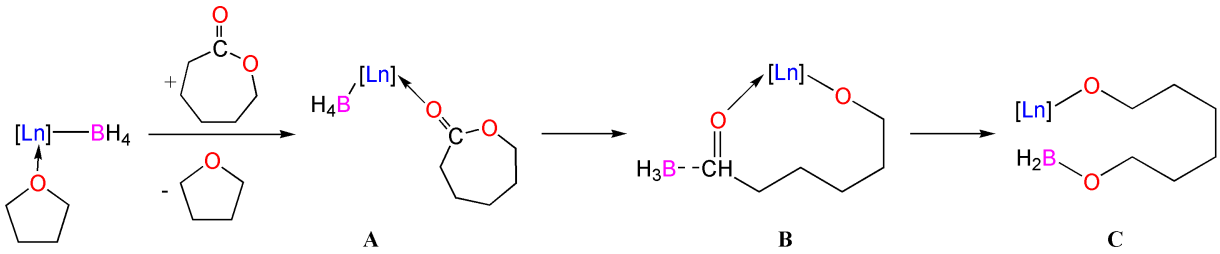


FIG. D.17: Mécanisme d'initiation postulé pour la polymérisation de la ε-caprolactone par $[Ln](BH_4)(THF)$

L'hypothèse du passage par un adduit **A** a pu être confirmée en étudiant la réactivité de la γ-butyrolactone avec le complexe borohydrure (cf. figure D.18). En effet, ce monomère a une enthalpie de polymérisation positive et ne peut donc pas être polymérisé [167]. Selon les résultats expérimentaux, la réaction de $[Ln]BH_4(THF)$ avec la γ-butyrolactone conduit à un composé pour lequel une caractérisation RMN permet de confirmer une interaction entre un carbonyle et le métal, et qui redonne par hydrolyse la γ-butyrolactone.

Il s'agit donc très probablement de l'adduit monocoordiné $\mathbf{A}_{\gamma-BL}$ schématisé figure D.18.

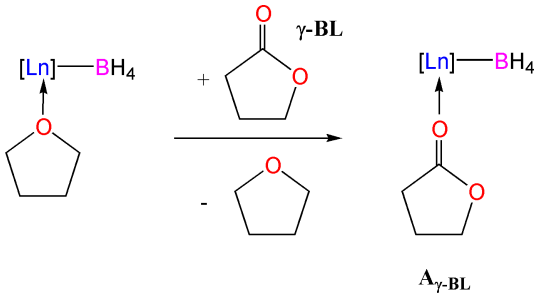


FIG. D.18: Réaction de la γ-butyrolactone avec $[Ln](BH_4)(THF)$

D.4.2 Validation théorique du mécanisme d'initiation

Coordination

La géométrie optimisée de la la ε-caprolactone est présentée figure D.19. Dans la ε-caprolactone libre, la distance $C_1...O_1$ est 1.20 Å et la distance $C_1...O_2$ de 1.37 Å. Les charges NPA sur C_1, O_1 et O_2 sont respectivement de 0.83, -0.55 et -0.60.

Selon les propositions expérimentales, l'initiation débute par une décoordination du THF et une coordination de la ε-caprolactone sur le centre métallique. Celle-ci peut s'effectuer par O_1 ou O_2 (adduits monocoordinés) ou par les deux oxygènes simultanément (adduit biscoordiné). Toutefois, seule une des formes monodentates, où la ε-caprolactone est coordinée par l'oxygène du carbonyle O_1, a pu être localisée comme un minimum sur la surface de potentiel.

La géométrie optimisée de **A** est présentée figure D.19. La distance $Ln...O_1$ est de 2.43 Å. La liaison $C_1 = O_1$ est étirée de 0.03 Å par rapport à la caprolactone libre. Dans ce composé, le borohydrure reste tridentate ; les distances $Ln...B$ et $Ln...H$ sont légèrement allongées de 0.02 Å par rapport au complexe initial. Les géométries du borohydrure et de la ε-caprolactone ne sont donc que faiblement affectées par la coordination.

D'un point de vue électronique, les charges NPA sur le métal et le ligand $BH_4^{\ominus}$ sont identiques à celles du complexe initial ; en ce qui concerne la ε-caprolactone, sa coordination au centre métallique a induit une polarisation de la liaison $C_1 = O_1$, ce qui se traduit par une charge très négative de -0.73 sur l'oxygène du carbonyle O_1. L'interaction entre et O_1 et le métal est donc principalement électrostatique ; on peut toutefois noter au second ordre de perturbation une donation d'un doublet de O_1 vers une orbitale vacante du métal. Selon nos résultats, la formation de l'adduit monocoordiné à partir de $[Ln]BH_4(THF)$ est exergonique de 7.90 kcal.mol^{-1}.

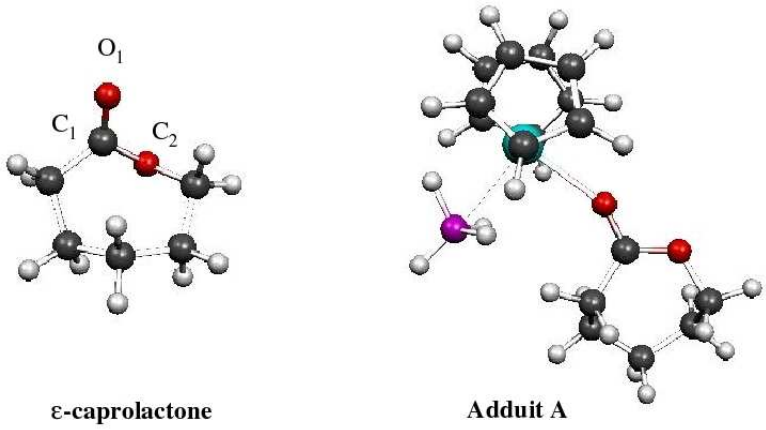


FIG. D.19: Géométrie optimisée de la caprolactone et de l'adduit A.

Formation de l'intermédiaire B

A partir de l'adduit **A**, plusieurs intermédiaires réactionnels peuvent être formés, ainsi que le schématise la figure D.20. Le premier mécanisme possible est l'attaque nucléophile de $BH_4^{\ominus}$ sur le carbonyle, qui peut soit provoquer l'ouverture du cycle (intermédiaire $\mathbf{B}'_1$), soit induire une réduction du carbonyle (intermédiaire $\mathbf{B}'_2$). Dans les deux intermédiaires $\mathbf{B}'_1$ et $\mathbf{B}'_2$, le groupement BH_3 reste coordiné au carbone du carbonyle ; il peut également être libéré, ce qui conduit à la formation des intermédiaires $\mathbf{B}_1$ et $\mathbf{B}_2$. Un autre mécanisme envisageable est le transfert d'hydrure entre le borohydrure et le carbonyle. Celui-ci peut conduire à la formation de l'intermédiaire $\mathbf{B}_1$", dans lequel le cycle a été ouvert ; il peut également mener à l'intermédiaire $\mathbf{B}_2$", dans lequel le carbonyle a été réduit.

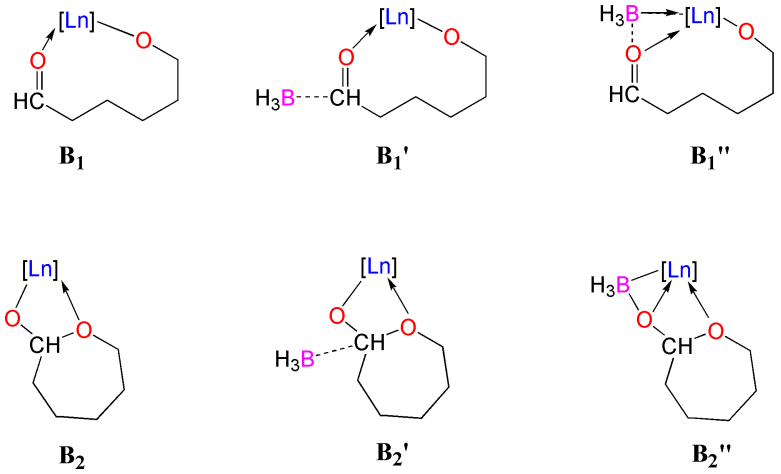


FIG. D.20: Intermédiaires pouvant être formés à partir de l'adduit A.

Les géométries des intermédiaires $\mathbf{B}_1$, $\mathbf{B}_1$", $\mathbf{B}_2$, $\mathbf{B}'_2$ et $\mathbf{B}_2$" ont pu être optimisées et

sont présentées sur la figure D.21 ; les principaux paramètres géométriques ainsi que les enthalpies libres de formation de ces composés sont rassemblées dans le tableau D.6. En revanche, les essais d'optimisation de $\mathbf{B}'_1$ ont systématiquement conduit à la décoordination de BH_3 et à la formation du composé $\mathbf{B}_1$.

D'après nos calculs, seule la formation de l'intermédiaire $\mathbf{B}_2$" est favorable thermodynamiquement. Les autres intermédiaires, déstabilisés de plus de 10 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit $\mathbf{A}$, ne devraient pas être formés. Selon nos résultats, la seconde étape de l'initiation n'est donc pas l'ouverture du cycle lactone par l'attaque nucléophile de $BH_4^{\ominus}$, mais la réduction du carbonyle en alcool par un transfert d'hydrure.

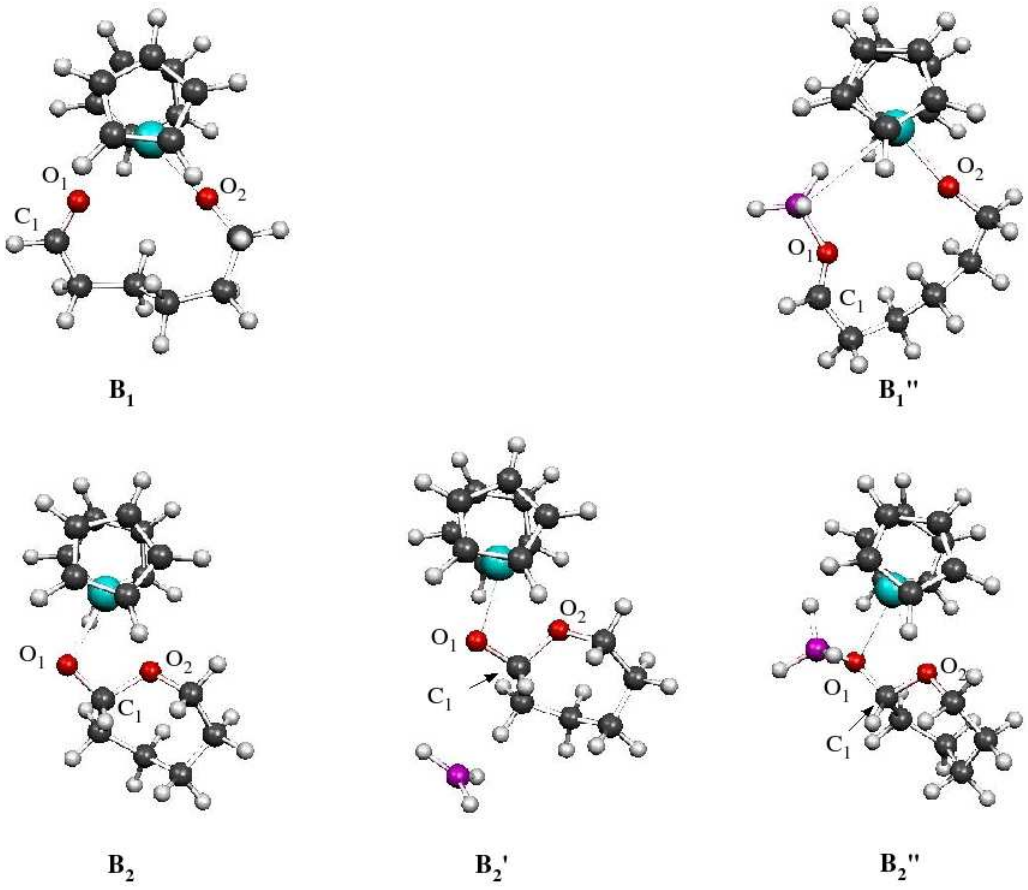


FIG. D.21: Géométries optimisées des intermédiaires $\mathbf{B}_i$, $\mathbf{B}'_2$ et $\mathbf{B}_i$" $(i = 1, 2)$.

Dans le composé $\mathbf{B}_2$", la distance $C_1...O_1$ est de 1.38 Å, ce qui confirme la réduction du carbonyle. La distance $O_1...B$ très courte présage de la formation d'une liaison entre O_1 et B. Ceci est confirmé par une analyse NBO, qui indique une liaison simple polarisée vers l'oxygène. Par conséquent, on peut considérer formellement qu'un borate $[BH_3OR]^{\ominus}$ a été formé. Ce borate est fortement chargé négativement (-1.11), de sorte que son interaction électrostatique avec le métal est importante. En outre, il semble coordiné au centre mé-

Intermédiaire	$\mathbf{B}_1$	$\mathbf{B}_1$"	$\mathbf{B}_2$	$\mathbf{B}'_2$	$\mathbf{B}_2$"
$\Delta_r G^0$	16.09	16.33	14.38	23.56	-7.61
Cycle	Ouvert	Ouvert	Fermé	Fermé	Fermé
$Ln...O_1$	2.50	3.87	2.22	2.23	2.48
$Ln...O_2$	2.11	2.12	3.79	2.49	2.53
$Ln...B$	/	3.32	/	/	2.69
$C_1...O_1$	1.22	1.23	1.34	1.34	1.38
$C_1...B$	/	/	/	3.84	/
$O_1...B$	/	1.59	/	/	1.53

TAB. D.6: Principales caractéristiques géométriques et énergétiques des intermédiaires $\mathbf{B}_i$, $\mathbf{B}'_2$ et $\mathbf{B}_i$" $(i = 1, 2)$. $\Delta_r G^0$ = enthalpie libre de formation à partir de l'adduit **A** (en kcal.mol $^{-1}$). Les distances sont en Å.

tallique à la fois par un des hydrures proches du métal et l'oxygène O_1. Ceci est confirmé par le second ordre de perturbation de l'analyse NBO, qui révèle une délocalisation vers le métal de la liaison $B - H$ et de la liaison $O_1 - B$ ainsi qu'une légère donation d'un doublet de l'oxygène vers le métal. La stabilisation de $\mathbf{B}_2$" par rapport à l'adduit **A** peut être attribuée à la force de la liaison $B - O$ du borate par rapport à la liaison $B - H$ dans $BH_4^{\ominus}$ (cf. annexe).

Malgré nos efforts calculatoires, la géométrie de l'état de transition conduisant de l'adduit **A** à l'intermédiaire $\mathbf{B}_2$" n'a pas pu être optimisée exactement. Toutefois, à partir d'une géométrie approchée, ne présentant qu'une seule fréquence imaginaire, et connectant par un suivi de la coordonnée intrinsèque (IRC) l'adduit **A** et l'intermédiaire $\mathbf{B}_2$", nous avons pu estimer que la barrière d'activation pour passer de **A** à $\mathbf{B}_2$" est probablement inférieure à 20 kcal.mol^{-1}par rapport à l'adduit **A**. Cette étape devrait donc être accessible cinétiquement.

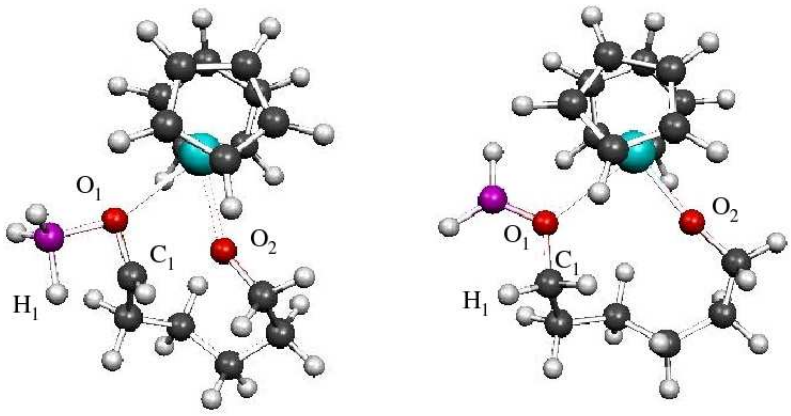
Formation de l'intermédiaire C

Une activation $B - H$ et un second transfert d'hydrure sur le carbone C_1 conduisent à partir de $\mathbf{B}_2$" à la formation de l'intermédiaire **C**. La réaction est exergonique de 9.7 kcal.mol^{-1}, et la barrière d'activation est de 34.9 kcal.mol^{-1} par rapport à $\mathbf{B}_2$". Les géométries optimisées de **C** et de l'état de transition conduisant de $\mathbf{B}_2$" à **C** (noté **TS** $\mathbf{B}_2$"$-$**C**) sont présentées figure D.22. Le tableau D.7 permet de visualiser l'évolution des principales caractéristiques géométriques de $\mathbf{B}_2$" à **C**.

A l'état de transition, la liaison $B-H_1$ est légèrement allongée, et les angles C_1-O_1-B et $O_1 - B - H_1$ diminuent, par conséquent H_1 se rapproche de C_1. La liaison $C_1 - O_2$ est étirée, de telle sorte que l'ouverture du cycle est déjà largement entamée. Les trois atomes H_1, C_1 et O_2 sont quasiment alignés, si bien que le carbone C_1 est situé au

centre d'une bipyramide trigonale dont la base est formée par les atomes O_1, C et H directement liés à C_1 et les sommets sont les atomes H_1 et O_2. La réaction peut donc être vue comme une substitution nucléophile de l'oxygène O_2 par l'hydrure H_1, et passe par un état de transition de type S_N2 faisant intervenir un carbone pentavalent. Enfin, la distance $Ln...O_2$ raccourcit, ce qui indique une augmentation de l'interaction entre O_2 et le métal. Le passage d'un carbone tétraédrique à un carbone pentavalent, ainsi que la déformation des angles $C_1 - O_1 - B$ et $O_1 - B - H_1$ sont probablement à l'origine de la forte déstabilisation de l'état de transition par rapport à $\mathbf{B}_2$" (34.9 kcal.mol^{-1}).

Dans l'intermédiaire **C**, le cycle est totalement ouvert, et la liaison $C_1 - H_1$ formée. La liaison $C_1 - O_1$ est une liaison simple légèrement allongée (1.46 Å). La courte distance $O_1...B$ (1.36 Å), les angles $O_1 - B - H$ proches de 120° ainsi que la planéité du bore permettent d'envisager une liaison double $O_1 = B$. Ceci est validé par une analyse NBO, qui indique une double liaison $O_1 = B$ très polarisée vers l'oxygène. Par conséquent, les doublet de l'oxygène sont moins accessibles pour l'interaction avec le métal, ce qui explique l'allongement de la distance $Ln...O_1$ par rapport à l'intermédiaire $\mathbf{B}_2$". Enfin, la courte distance $Ln...O_2$ est due à une forte interaction entre l'oxygène O_2 et le métal, de nature à la fois électrostatique et donneur-accepteur, confirmée par l'analyse NBO. Nous pouvons supposer que la stabilisation relative de **C** par rapport à $\mathbf{B}_2$" peut être expliquée par la création de cette interaction, ainsi que par la force de la liaison $O_1 = B$ formée.



TS B$_2$" - C **Intermédiaire C**

FIG. D.22: Géométries optimisées de **C** et de l'état de transition entre $\mathbf{B}_2$" et **C**.

Bilan

Selon nos résultats théoriques, l'initiation de la polymérisation de la ε-caprolactone par $[Ln]BH_4(THF)$ se produit donc en trois étapes successives, schématisées sur la figure

Structure	$\mathbf{B_2}$"	**TS** $\mathbf{B_2}$"$-$**C**	**C**
Distances			
$B...H_1$	1.23	1.26	2.52
$O_1...B$	1.53	1.57	1.36
$C_1...H_1$	2.65	2.38	1.09
$C_1...O_2$	1.46	2.88	3.59
$Ln...O_1$	2.48	2.43	2.64
$Ln...O_2$	2.53	2.23	2.10
Angles			
$O_1 - B - H_1$	108.4	99.3	/
$C_1 - O_1 - B$	118.3	89.6	120.0
$H_1 - C_1 - O_2$	/	162.3	/

TAB. D.7: Principales caractéristiques géométriques de $\mathbf{B_2}$", **C** et de l'état de transition les connectant. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

D.15. Tout d'abord, une molécule de ε-caprolactone se coordine au métal par l'intermédiaire du carbonyle, pour donner l'adduit monocoordiné **A**. Cette étape est favorable thermodynamiquement, en raison de la création d'une interaction stabilisante entre l'oxygène du carbonyle et le métal. Dans un second temps, le transfert d'un hydrure du bore vers le carbonyle entraîne la réduction de celui-ci, et la formation d'un borate $[BH_3OR]^{\ominus}$ restant coordiné au métal (intermédiaire $\mathbf{B_2}$"). Cette étape est exergonique, principalement en raison de la formation du borate, et accessible cinétiquement. Enfin, le transfert d'un second hydrure du bore vers le carbone conduit à l'ouverture du cycle, et à la formation d'une liaison formellement double $O = B$. La stabilisation relative de **C** par rapport à $\mathbf{B_2}$" est associée à plusieurs facteurs : la perte de la tension de cycle, la formation de la liaison double $O = B$ ainsi que la création d'une interaction forte oxygène-métal. Cette étape, qui passe par un état de transition assez haut en énergie, devrait être l'étape limitante. Ce mécanisme est en accord avec les données expérimentales, selon lesquelles la polymérisation débute par une coordination de la ε-caprolactone et le carbonyle est réduit dès la phase d'initiation.

Conclusion

Grâce à cette étude théorique, nous avons donc pu réfuter le mécanisme postulé expérimentalement et proposer et valider un mécanisme alternatif. Nous avons pu, parmi plusieurs intermédiaires possibles, montrer que seul le passage par $\mathbf{B_2}$", dans lequel BH_3 reste coordiné au métal, est favorable thermodynamiquement. Contrairement au mécanisme postulé par les expérimentateurs, le premier transfert d'hydrure sert à réduire le carbonyle ; c'est le second transfert qui permet l'ouverture du cycle.

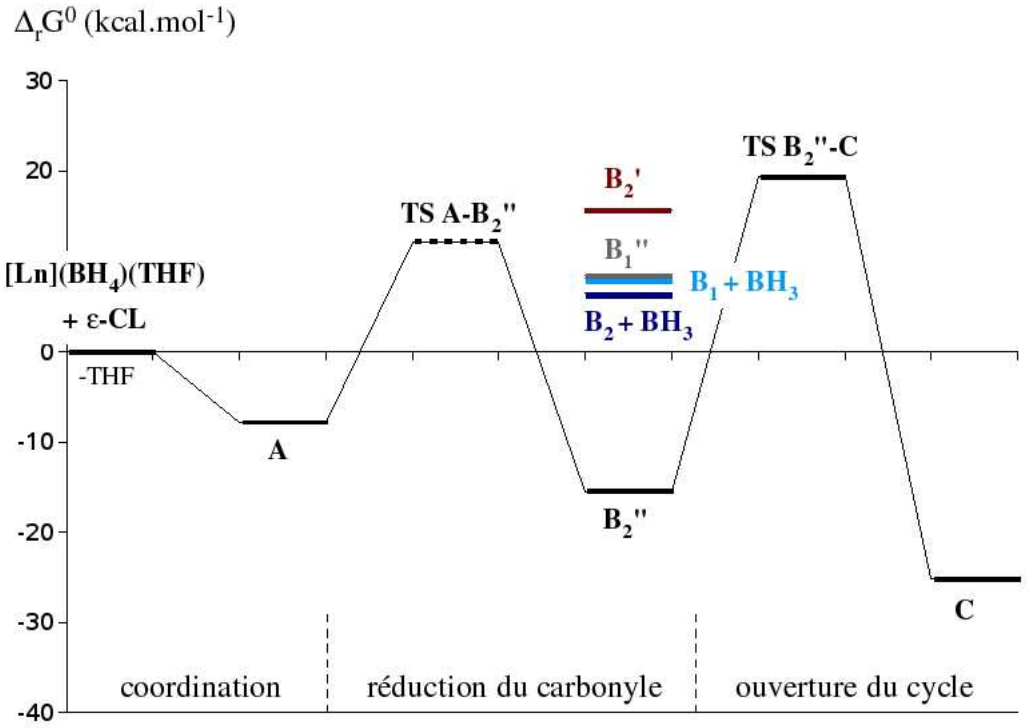


FIG. D.23: Profil énergétique de l'initiation de la polymérisation de la ε-caprolactone par $[Ln](BH_4)(THF)$

D.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réactivité catalytique du complexe borohydure $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ pour la polymérisation de monomères polaires. Selon nos résultats, celle-ci est principalement régie par des facteurs thermodynamiques. En effet, la perte de l'interaction entre BH_3 et l'hydrure $H^\ominus$ est très défavorable thermodynamiquement. Par conséquent, pour qu'une réaction impliquant le complexe $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ soit exergonique, il faut soit qu'elle crée une nouvelle interaction entre BH_3 et une base de Lewis forte, soit qu'elle compense la perte de cette interaction par la création de liaisons covalentes ou d'interactions très fortes.

Dans le cas de la polymérisation du MMA, nous avons vérifié que, conformément au postulat expérimental, l'espèce active est un complexe énolate. Selon nos résultats, la formation de ce composé à partir du complexe hydrure $\{Cp_2^\star SmH\}_2$ est exergonique et sans barrière d'activation, par conséquent ce complexe permet d'initier la polymérisation du MMA. En revanche, la formation de l'énolate à partir du complexe borohydrure $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ est défavorable thermodynamiquement et ne devrait donc pas être observée, si bien que $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$ employé seul est inefficace en polymérisation du MMA. L'ajout d'un cocatalyseur de type $BuLi$ est alors nécessaire pour décoordi-

ner le borohydrure et former le complexe $Cp_2^\star SmBu$, qui devrait présenter une réactivité similaire à celle de l'hydrure.

En ce qui concerne la polymérisation par ouverture de cycle de la ε-caprolactone, nous avons montré qu'elle peut être initiée par le complexe borohydrure $Cp_2^\star SmBH_4(THF)$. La formation de l'espèce active, qui correspond à l'insertion du premier monomère, devrait se produire en trois étapes élémentaires : dans un premier temps, une molécule de ε-caprolactone se coordine au centre métallique ; le transfert d'un hydrure du bore vers le carbonyle entraîne ensuite la réduction de celui-ci ; enfin, le transfert d'un second hydrure du bore vers le carbone conduit à l'ouverture du cycle. La formation de l'espèce active est favorable thermodynamiquement ; ceci peut être expliqué par la formation d'une liaison $B = O$ formellement double, ainsi que par la création d'une interaction forte entre un oxygène et le métal, qui compensent la perte de l'interaction entre BH_3 et l'hydrure.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que la méthode théorique proposée dans le chapitre B peut être employée pour étudier l'initiation de la polymérisation de monomères polaires. En collaboration avec l'expérience, il sera donc possible d'analyser, et éventuellement de prévoir la réactivité de ces composés vis-à-vis de différents monomères polaires. En particulier, l'étude théorique de la polymérisation par ouverture de cycle des $O-$ et $N-$ carboxyanhydrides devrait permettre d'identifier les paramètres - clés (stériques, électroniques) qui contrôlent la sélectivité et l'efficacité de la réaction de polymérisation.

Chapitre E

Conclusion

Selon les résultats obtenus, la méthode théorique proposée et validée pour décrire la réactivité stoechiométrique des complexes organométalliques lanthanides peut être employée dans le cas de réactions catalytiques. Dans cette section, nous avons pu déterminer les mécanismes de réactions catalysées par des complexes de lanthanides de type métallocène. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données mécanistiques expérimentales. La formation des produits secondaires observés expérimentalement a été justifiée en envisageant la possibilité de réactions parasites. En outre, dans certains cas, la présence de ces réactions a permis d'expliquer l'effondrement des rendements catalytiques expérimentaux.

Conformément aux propositions expérimentales, nous avons montré que la réaction d'hydrométhylation des $\alpha-$oléfines se produit par une insertion du propène suivie d'une activation du méthane. Dans le cas de l'hydrométhylation du propène par $Cp_2^\star ScCH_3$, le cycle catalytique est favorable ; cependant, le rendement demeure modeste en raison de la désactivation du catalyseur par l'activation vinylique du propène. Le complexe de lutécium $Cp_2^\star LuCH_3$, quant à lui, favorise les réactions avec le propène, si bien que l'activation du méthane n'est plus compétitive et que le catalyseur ne peut pas être régénéré. Enfin, l'utilisation du complexe de type *ansa* Op_2ScCH_3 permet d'effectuer l'hydrométhylation de l'isobutène. Cependant, la réactivité du complexe Op_2ScCH_3 se rapproche alors de celle de $Cp_2^\star LuCH_3$, par conséquent, quel que soit l'alcène employé, la régénération du catalyseur est difficile et les rendements devraient rester faibles.

En ce qui concerne la réaction d'hydrosilylation catalytique des alcènes, l'étude théorique est plus complexe. En effet, deux mécanismes sont en compétition : l'un est catalysé par l'hydrure de lanthanide, et l'autre par un complexe silyle, formé *in situ*. De plus, un grand nombre de réactions parasites doivent être considérées pour décrire le système de façon exhaustive. A partir d'un modèle simpliste, nous avons pu montrer que, contrairement au postulat expérimental, le mécanisme catalysé par le complexe silyle est compétitif. Ceci reste vérifié pour les systèmes plus réalistes étudiés par la suite. Selon nos résultats, les

effets de la substitution de l'alcène sont principalement stériques ; en revanche, l'influence de la substitution du silane ne peut être expliquée que par des facteurs d'ordre électronique. Enfin, la complexité des mécanismes impliqués permet de comprendre pourquoi, malgré les efforts des expérimentateurs, la mise au point d'une procédure expérimentale permettant de former systématiquement le produit branché d'hydrosilylation n'a pas pu être effectuée.

Enfin, nous avons montré que la polymérisation de monomères polaires par des complexes organométalliques de lanthanides s'effectue par un mécanisme de coordination / insertion. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle, la formation de l'espèce active énolate est défavorable thermodynamiquement car elle entraîne la perte de la stabilisation de BH_3 par l'hydrure. En revanche, la polymérisation par ouverture de cycle de la $\varepsilon-$caprolactone est favorable car, dans l'intermédiaire formé, cette interaction est remplacée par une interaction lanthanide - oxygène et une liaison oxygène - bore fortes.

En conclusion, l'étude théorique de réactions catalytiques a permis d'apporter une meilleure compréhension des propriétés catalytiques des composés organométalliques de lanthanides. Il est à noter que ce type d'étude est relativement ardue car les complexes organolanthanides, très réactifs, conduisent à un grand nombre de réactions parasites. En particulier, ils tendent à former dès que possible des interactions fortes avec des ligands très électronégatifs, ce qui peut entraîner une désactivation du catalyseur. Afin d'éviter de telles réactions, la compréhension fine des mécanismes impliqués est indispensable. C'est alors le rôle primordial du théoricien de proposer des nouvelles pistes, qui permettront *in fine* d'améliorer les rendements catalytiques.

Troisième partie

Structure et réactivité de complexes organométalliques d'uranium

Chapitre A

Introduction

La chimie organométallique des actinides, notamment de l'uranium, connaît depuis une quinzaine d'années un essor spectaculaire, avec la synthèse de nouveaux composés moléculaires intéressants tant par leur structure que par leurs propriétés physiques et chimiques [172]. Les actinides conduisent en effet à une très grande variété de complexes, présentant parfois des structures « exotiques » inexistantes en chimie organométallique des métaux de transition et des lanthanides (voir par exemple [173]). De plus, ces composés présentent une réactivité très différente de celle des organolanthanides, ainsi que nous le détaillerons dans la section C.1.

La richesse de la chimie des organoactinides est liée à plusieurs facteurs : tout d'abord, les actinides sont plus volumineux que les lanthanides [54], et peuvent donc donner lieu à des complexes ayant des nombres de coordination plus élevés. De plus, un grand nombre de degrés d'oxydation sont accessibles pour les actinides, alors que les lanthanides ne peuvent présenter au maximum que deux degrés d'oxydation. Enfin, il est connu que l'extension radiale des orbitales $5f$ est très supérieure de celle des orbitales $4f$, impliquant l'utilisation des orbitales $5f$ pour former des liaisons [72, 73, 174]. Par conséquent, l'interaction des actinides avec les ligands organiques est très différente de celle des lanthanides. Cette différence est exploitée lors de l'extraction sélective des actinides dans le combustible nucléaire usé.

La nature des liaisons chimiques dans les composés organoactinides et les mécanismes régissant leur réactivité restent mal connus. Ceci peut être expliqué en particulier par les difficultés inhérentes à la manipulation expérimentale des actinides. En outre, la présence d'électrons $5f$ non appariés rend ardues les analyses spectroscopiques de ces complexes. C'est pourquoi l'apport de la théorie à la chimie organométallique des actinides se révèle indispensable.

D'un point de vue théorique, l'étude des complexes organométalliques d'actinides se heurte toutefois à un grand nombre de difficultés. Tout d'abord, les effets de la relativité,

qui deviennent prépondérants dans le cas des métaux lourds, doivent être pris en compte [37]. La plupart des études théoriques se sont donc centrées sur la description de petites molécules. A partir de calculs post Hartree-Fock prenant en compte de façon rigoureuse la relativité et la corrélation, il été confirmé théoriquement que les orbitales $5f$ des actinides, en particulier ceux du début de la série (Pa, U, Np, Pu), participent de façon active aux liaisons chimiques [77,175–177]. Contrairement au cas des lanthanides, il est donc difficile d'inclure les électrons $5f$ dans un pseudopotentiel de coeur. Par conséquent, la présence de couches ouvertes $5f$ actives nécessite en toute rigueur l'utilisation de méthodes de calcul multiréférentielles, qui ne peuvent être appliqués que sur des systèmes de petite taille. La DFT, qui est par essence monoréférentielle, n'est *a priori* pas adaptée à l'étude de tels systèmes.

Cependant, plusieurs travaux théoriques ont été consacrés à la comparaison de différentes méthodes de la chimie quantique pour la description des composés d'actinides. Selon la littérature, la DFT semble donner de bons résultats pour l'optimisation de géométries et le calcul de fréquences de vibration, même dans le cas de systèmes possédant un fort caractère multiréférentiel [70, 77]. En outre, elle permet d'analyser les interactions métal-ligand de manière adéquate [114].

L'emploi de la DFT a donc permis d'augmenter la taille des systèmes considérés afin de se rapprocher des complexes expérimentaux. En particulier, la géométrie et la structure électronique de complexes comportant des ligands cyclopentadiényle, très présents en chimie organométallique des actinides, ont pu être déterminées [66, 68, 178]. De la même façon, l'interaction des actinides avec les ligands azotés, utilisés pour l'extraction sélective des actinides, a pu être analysée [78, 179]. Ces études confirment la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques, ce qui entraîne l'apparition de nouveaux modes d'interaction métal-ligand.

En revanche, l'utilisation de la DFT pour la détermination de mécanismes réactionnels et le calcul de grandeurs énergétiques permettant de décrire les réactions chimiques reste extrêmement marginale [180]. La réactivité des complexes organométalliques d'actinides demeure donc un domaine quasiment inexploré en chimie théorique. Pourtant, l'étude de la réactivité chimique est un moyen supplémentaire d'accéder à la compréhension de la nature des liaisons dans ces composés.

Dans ce contexte, nous présenterons ici deux approches différentes de l'étude théorique des interactions métal - ligand dans des complexes organométalliques d'uranium. La première approche choisie sera de type structurale. En effet, le premier chapitre, en collaboration avec le groupe expérimental de M. Ephritikhine (C.E.A. Saclay), sera consacré à l'analyse structurale de complexes biscyclopentadiényle d'uranium présentant une géométrie linéaire. Nous montrerons que l'existence même de ces complexes implique la

participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques. Nous analyserons ensuite la stabilité de ces composés en fonction du degré d'oxydation de l'uranium. Enfin, après avoir démontré l'analogie isolobale entre le ligand Cp^{2-} et le ligand oxo O^{3-}, nous montrerons que la stabilité de complexes de l'uranyle UO_2^{2+} peut être prédite par une démarche similaire.

Dans un second chapitre, en collaboration avec l'équipe de R. A. Andersen (Berkeley), nous montrerons comment l'étude de la réactivité peut apporter des informations sur la nature des interactions métal - ligand dans les complexes organométalliques d'uranium. Pour cela, nous nous intéresserons à la structure électronique et à la réactivité de deux complexes isoélectroniques d'uranium (IV) : les composés $Cp_2^{'}UO$ et$Cp_2^{'}UNMe$. Tout d'abord, l'utilisation de la DFT pour l'étude de la réactivité de ces composés sera validée. Nous déterminerons ensuite si la différence de réactivité entre les deux composés, observée expérimentalement, peut être expliquée par des natures de liaison différentes.

Chapitre B

Etude de complexes métallocènes d'uranium linéaires et coudés

B.1 Contexte expérimental

B.1.1 Métallocènes linéaires et coudés de métaux de transition

Les complexes métallocènes de type $Cp^{"}_2MX_n$, où $Cp^{"}$ est un ligand cyclopentadiényle substitué ou non, M un métal et X un ligand, sont très présents en chimie organométallique. La nature des liaisons métal - ligand dans ces composés a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. En effet, ils peuvent exister sous deux formes. Dans les métallocènes « linéaires », qui prédominent pour les métaux de transition de la fin de la série $(Cr, Mn, Fe, Ru, Os...)$, les deux cycles $Cp^{"}$ sont parallèles, et aucun ligand additionnel n'est présent. En revanche, les métaux de transition du début de la série $(Sc, Ti, V, Y, Zr...)$, ainsi que les lanthanides, conduisent exclusivement à des métallocènes « coudés », dans lesquels l'angle entre les deux ligands $Cp^{"}$ est inférieur à 170 degrés. La sphère de coordination des métaux est alors complétée par l'ajout de 1 à 3 ligands de type X dans le plan équatorial (cf. figure B.1).

Grâce à des considérations orbitalaires, il a été montré que la différence de stabilité entre les deux formes est due à des facteurs électroniques [181,182]. Pour un même métal, à un degré d'oxydation donné, le passage de la forme coudée à la forme linéaire ne peut donc être obtenu qu'en augmentant l'encombrement stérique des substituants sur les ligands $Cp^{"}$ [183] ; au contraire, l'unique façon de forcer le « coudage » d'un métallocène linéaire est de contraindre l'angle $Cp^{"} - M - Cp^{"}$ en introduisant un pont interannulaire entre les ligands $Cp^{"}$ [184].

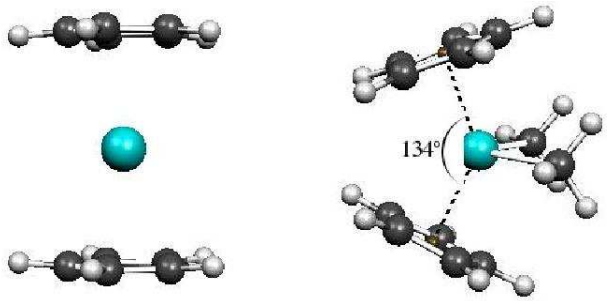


FIG. B.1: Deux exemples de métallocènes : le complexe linéaire ferrocène Cp_2Fe (gauche) et le complexe coudé Cp_2ZrMe_2 (droite).

B.1.2 Complexes linéaires d'uranium

Un grand nombre de complexes métallocènes d'uranium ont été reportés dans la littérature (voir par exemple [81,185–189]). Jusqu'à très récemment, pour les degrés d'oxydation de l'uranium de III à VI, ces composés présentaient systématiquement une structure coudée. En 2006, l'équipe de M. Ephritikhine a pour la première fois reporté la synthèse d'un métallocène linéaire d'uranium (IV) : le complexe $[Cp_2^\star U(NCMe)_5]^{2+}$ [190]. Ce composé, formé à partir de $Cp_2^\star UI_2$ dans l'acétonitrile, a pu être isolé et sa structure RX établie. D'après les données expérimentales, il présente cinq ligands acétonitrile dans le plan équatorial ; en outre, les deux ligands $Cp^\star$ sont éclipsés, si bien que la molécule présente une symétrie D_{5h}.

Une série de complexes présentant des ligands cyanure CN^- ont ensuite été synthétisés à partir de précurseurs iodés et de KCN dans l'acétonitrile [191]. Selon les données expérimentales, en fonction du degré d'oxydation de l'uranium et de la stoechiométrie de la réaction, différentes structures peuvent être obtenues.

- A partir du précurseur d'uranium (III) $Cp_2^\star UI(py)$ et de trois équivalents d'ions cyanure, le métallocène coudé $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{2-}$ est formé (cf. figure B.2). Ce complexe est inerte vis-à-vis d'un excès d'ions cyanure.

- A partir du précurseur d'uranium (IV) $Cp_2^\star UI_2$ et de trois équivalents d'ions cyanure, le métallocène coudé $[Cp_2^\star U(CN)_3]^-$ est obtenu. En présence d'un excès d'ions cyanure, ce complexe est converti en un métallocène pentacyano $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$, qui présente une structure linéaire.

- Enfin, l'oxydation par l'air du complexe $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$ conduit à la formation du composé d'uranium (V) $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{2-}$. En revanche, la formation du complexe coudé d'uranium (V) n'a pas été observée.

Les structures RX des ces composés sont présentées figure B.2. Ainsi que nous pouvons l'observer dans la table B.1, les distances uranium - ligand diminuent quand le degré

d'oxydation augmente, ce qui sera commenté dans la section B.2. De plus, pour les complexes d'uranium (IV), lors du passage de la forme coudée à la forme linéaire, on observe un accroissement des distances métal - ligand. Celle-ci est en accord avec l'augmentation du nombre de coordination du métal.

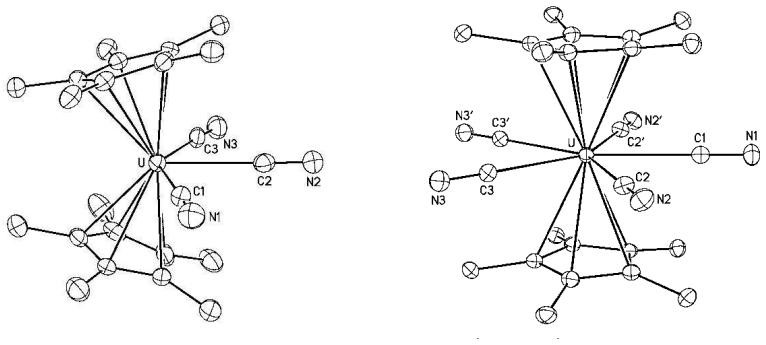


FIG. B.2: Structures RX des complexes métallocènes d'uranium $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{2-}$(gauche) et $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$ (droite). Les principaux paramètres géométriques de ces complexes sont présentés dans la table B.1.

Complexe	$[Cp_2^\star U(CN)_3]^{2-}$	$[Cp_2^\star U(CN)_3]^{-}$	$[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$	$[Cp_2^\star U(CN)_5]^{2-}$
Degré d'oxydation	U(III)	U(IV)	U(IV)	U(V)
Type de métallocène	Coudé	Coudé	Linéaire	Linéaire
$< U...C(Cp^\star) >$	2.808(16)	2.727(15)	2.86(2)	2.795(12)
$< U...ct >$	2.534	2.446	2.594	2.521
$U...C_1$	2.636(5)	2.504(7)	2.584(6)	2.550(4)
$U...C_2$	2.643(3)	2.541(6)	2.634(7)	2.540(2)
$U...C_3$	2.643(3)	2.515(7)	2.668(7)	2.540(2)
$< N...C >$	1.1565(25)	1.158(11)	1.162(8)	1.152(7)
$ct - U - ct$	142.0	144.6	177.5	179.1
$N_1 - C_1 - U$	177.6(3)	176.6(5)	175.8(6)	177.6(2)
$C_1 - U - C_2$	73.69(7)	72.60(19)	73.6(2)	71.69(7)
$C_2 - U - C_3$	73.69(7)	71.54(19)	75.80(19)	71.69(7)

TAB. B.1: Paramètres géométriques sélectionnés pour les complexes expérimentaux $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{2-}$, $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{-}$, $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$ et $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{2-}$. Les distances sont en Å et les angles en degrés. ct =centroïde d'un ligand $Cp^\star$.

D'après ces résultats, les complexes métallocènes linéaires de type $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$ (où p est le degré d'oxydation de l'uranium) ne peuvent être formés que pour l'uranium aux degrés d'oxydation IV et V. L'objectif de notre étude théorique est donc d'analyser la stabilité relative des complexes linéaires et coudés d'uranium, afin de comprendre si celle-ci est due à la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques. Dans un premier

temps, nous analyserons la nature des liaisons dans les complexes métallocènes coudés et linéaires d'uranium. Après avoir proposé un diagramme orbitalaire qualitatif pour ces composés, nous discuterons ensuite les différents facteurs pouvant influer sur leur stabilité, et postulerons l'existence d'un complexe linéaire pour le degré d'oxydation VI de l'uranium. Enfin, grâce à l'analogie isolobale, nous établirons un parallèle entre les métallocènes linéaires d'uranium et les complexes de l'uranyle UO_2^{2+}, qui nous permettra de justifier la stabilité des composés cyanure d'uranyle et de prédire la stabilité de composés isocyanate de type $[UO_2(NCO)_5]^{(9-p)-}$ et $[Cp_2^\star U(NCO)_5]^{(7-p)-}$.

Dans cette étude, nous supposerons que les complexes peuvent être décrits par la DFT, qui permet selon la littérature d'obtenir des géométries en bon accord avec l'expérience et une description correcte des structures électroniques des complexes organométalliques d'uranium.

B.2 Analyse des interactions dans les métallocènes - d'uranium

L'objectif de cette section est d'analyser la nature des interactions métal - ligand dans les métallocènes coudés et linéaires d'uranium, afin de déterminer si les orbitales $5f$ participent aux liaisons chimiques. Après avoir optimisé les géométries des complexes coudés $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{(5-p)-}$ et linéaires $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$ pour les degrés d'oxydation p =III à V de l'uranium, nous proposerons un diagramme qualitatif des orbitales du fragment $[Cp_2^\star U]^{(p-2)+}$, qui nous permettra de postuler la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques dans le cas des métallocènes linéaires. Les résultats obtenus seront ensuite confirmés par une analyse par la méthode NBO des liaisons métal - ligand dans les deux types de métallocènes.

B.2.1 Optimisation des géométries

Les géométries des complexes métallocènes coudés et linéaires ont été optimisées sans contrainte de symétrie pour les degrés d'oxydation III à V de l'uranium. Les ligands $Cp^\star$ ont été modélisés par leur analogue perhydrogéné Cp. Nous supposerons que les complexes d'uranium (III) et d'uranium (IV) ont un état fondamental respectivement quadruplet et triplet. En effet, les études reportées dans la littérature tendent à prouver que la règle de Hund est vérifiée pour les complexes d'uranium. Ceci a été vérifié dans le cas du complexe d'uranium (IV) $[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$, en optimisant également la structure à l'état singulet : l'écart énergétique triplet - singulet calculé est alors supérieur à 30 kcal.mol^{-1}. Enfin, dans tous les cas, seule une faible contamination de spin est observée.

Pour chacun des degrés d'oxydation, les deux composés coudé $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$ et linéaire $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$ ont pu être optimisés comme des *minima* sur la surface de potentiel. En particulier, des structures ont pu être obtenues pour le complexe coudé d'uranium (V) $Cp_2U(CN)_3$ et le complexe linéaire d'uranium (III) $[Cp_2U(CN)_5]^{4-}$, non observés expérimentalement. Les géométries optimisées de $[Cp_2U(CN)_3]^-$ et $[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$, pour lesquels l'uranium est au degré d'oxydation IV, sont présentées figure B.3. Les principaux paramètres géométriques des structures obtenues pour les degrés d'oxydation III à V de l'uranium sont rassemblées dans les tables B.2 (composés coudés) et B.3 (composés linéaires).

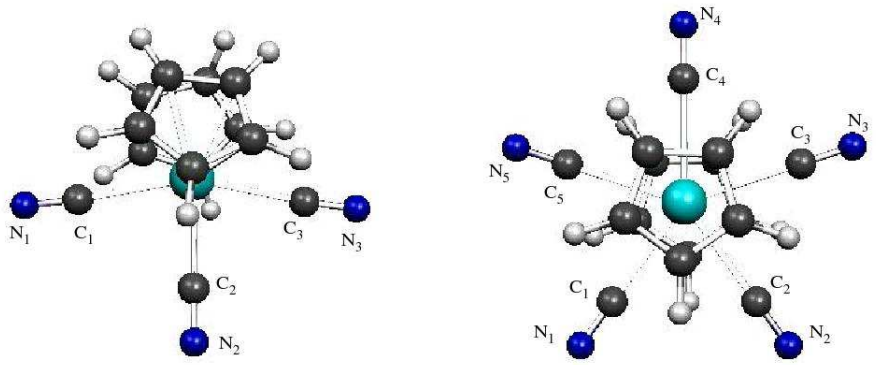


FIG. B.3: Géométries optimisées des complexes métallocènes d'uranium (IV) $[Cp_2U(CN)_3]^-$(gauche) et $[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$ (droite).

Métallocènes coudés

Dans les complexes coudés $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$ (p =III et IV), les distances expérimentales $U...C_i$ et $N_i...C_i$ ($i = 1..3$) sont reproduites avec une erreur inférieure à 0.04 Å. Les distances entre le métal et les centroïdes des ligands Cp sont sous-estimées par le calcul, ainsi que les angles $ct - U - ct$ (où ct représente le centroïde d'un Cp). Ceci peut être attribué au fait que les ligands modèles Cp sont moins encombrants que les ligands réels $Cp^\star$. Le pincement de l'angle $ct - U - ct$ entraîne une ouverture de la sphère de coordination du métal ; par conséquent, les angles entre deux ligands cyanure augmentent par rapport aux structures expérimentales.

Une diminution des distances $U...C_i$ ($i = 1..3$) et $U...Cp$ est observée avec l'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium. Ce résultat, en accord avec la diminution des rayons ioniques, peut être *a priori* interprété par un accroissement de l'interaction électrostatique entre le métal et les ligands.

Complexe	$[Cp_2U(CN)_3]^{2-}$	$[Cp_2U(CN)_3]^{-}$	$Cp_2U(CN)_3$
Degré d'oxydation	U(III)	U(IV)	U(V)
$< U...C(Cp) >$	2.86	2.77	2.75
$< U...ct >$	2.59	2.48	2.47
$U...C_1$	2.89	2.50	2.43
$U...C_2$	2.66	2.53	2.46
$U...C_3$	2.69	2.53	2.46
$< U...C_i > (i = 1..3)$	2.68	2.52	2.45
$< N...C >$	1.18	1.16	1.17
$ct - U - ct$	122.9	121.4	118.7
$N_1 - C_1 - U$	174.1	176.1	174.4
$C_1 - U - C_2$	81.1	80.8	87.6
$C_2 - U - C_3$	81.2	80.7	87.1

TAB. B.2: Principaux paramètres géométriques obtenus pour les métallocènes coudés d'uranium. Les distances sont en Å et les angles en degrés. *cent* =centroïde d'un ligand Cp.

Métallocènes linéaires

En ce qui concerne les métallocènes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$, les géométries optimisées sont en bon accord avec les structures expérimentales obtenues pour les degrés d'oxydation p =IV et V. Les deux ligands Cp sont quasiment parallèles, avec des angles $ct - U - ct$ supérieurs à 175 degrés. En outre, ils sont éclipsés, et les ligands cyanure s'intercalent entre deux hydrogènes de Cp.

Nous pouvons remarquer que les distances $U...Cp$ diminuent d'environ 0.05 Å par rapport à l'expérience. La différence est probablement d'ordre stérique : la substitution des hydrogènes du Cp par des groupes méthyle peut induire une répulsion entre le métal et les ligands $Cp^\star$, ou entre ces derniers et les ligands cyanure.

En outre, une légère surestimation des distances $U...C_i$ $(i = 1..5)$ peut également être observée. Ceci est probablement un effet indirect de la diminution des distances entre l'uranium et les Cp. En effet, l'uranium, plus impliqué dans les interactions avec les Cp, est alors moins disponible pour former des interactions avec les cyanure. Enfin, les distances $N_i...C_i$ $(i = 1..5)$ sont bien reproduites par le calcul.

Enfin, nous pouvons à nouveau observer que l'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium se traduit par une raccourcissement des distances $U...C_i$ $(i = 1..5)$ et $U...Cp$.

Quel que soit le degré d'oxydation de l'uranium, le passage du métallocène coudé (à trois ligands CN) au métallocène linéaire (à cinq ligands CN) entraîne une augmentation des distances métal - ligand. Ceci peut être expliqué *a priori* par des considérations purement électrostatiques : en effet, l'ajout de deux ligands cyanure entraîne une augmentation de la répulsion entre les ligands.

Complexe	$[Cp_2U(CN)_5]^{4-}$	$[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$	$[Cp_2U(CN)_5]^{2-}$
Degré d'oxydation	U(III)	U(IV)	U(V)
$< U...C(Cp) >$	3.03	2.81	2.76
$< U...ct >$	2.76	2.55	2.49
$< U...C_i > (i = 1..5)$	2.89	2.67	2.56
$< N_i...C_i > (i = 1..5)$	1.18	1.18	1.17
$ct - U - ct$	178.5	179.9	179.0
$< N_i - C_i - U > (i = 1..5)$	179.5	179.6	179.0
$< C_i - U - C_{i+1} > (i = 1..5)$	72.0	72.0	72.0

TAB. B.3: Principaux paramètres géométriques obtenus pour les métallocènes linéaires d'uranium. Les distances sont en Å et les angles en degrés. ct =centroïde d'un ligand Cp.

B.2.2 Participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques

Afin de déterminer la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques, nous avons établi un diagramme qualitatif d'orbitales pour les deux fragments $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ coudé et linéaire (p =III à V). Pour plus de clarté, les diagrammes ont été effectués en symétrie ; le groupe de symétrie est C_{2v} pour le fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ et D_{5h} pour le fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ linéaire.

Supposons dans un premier temps que les orbitales $5f$ ne participent pas aux liaisons chimiques. L'uranium, quel que soit son degré d'oxydation, est alors équivalent à un métal de transition d^0. Les diagrammes orbitalaires des fragments $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ coudé et linéaire peuvent alors être schématisés de la façon suivante (cf. figure B.4).

Dans le fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ coudé, l'interaction entre les orbitales occupées du fragment Cp_2^{2-} et les orbitales vacantes $6d$, $7s$ et $7p$ de l'uranium conduit à la formation de trois blocs distincts d'orbitales de fragment. Le premier est constitué des orbitales liantes, fortement développées sur le ligand Cp_2^{2-}, qui sont toutes occupées ; le second regroupe des orbitales vacantes, présentant un fort caractère métallique $6d$, qui sont globalement non liantes ; enfin, le dernier bloc est composé des orbitales antiliantes. Les trois orbitales non liantes sont symétriques par rapport au plan équatorial. Or, la partie covalente de l'interaction entre un ligand cyanure CN^- et le métal s'effectue par le doublet non liant localisé sur le carbone, symétrique par rapport au plan équatorial. Par conséquent, au maximum trois ligands cyanure peuvent donc être coordinés. Nous retrouvons donc ici la règle des 18 électrons.

La structure électronique des complexes coudés $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$ peut donc être décrite sans présupposer la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques. En effet, des complexes similaires avec des métaux de transition d^0 ont été reportés dans la littérature [192]. Par conséquent, cette analyse qualititative ne permet ni d'infirmer ni de confirmer la participation des électrons $5f$ aux liaisons chimiques dans le cas des métal-

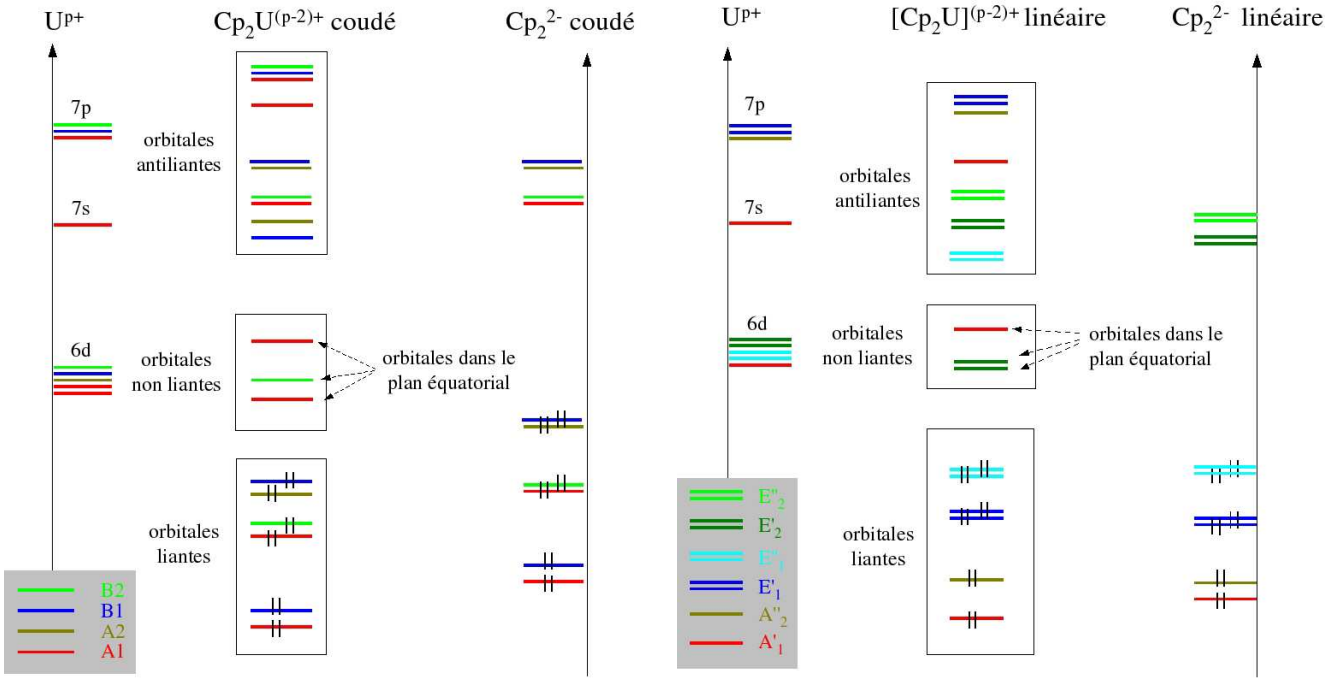


FIG. B.4: Diagrammes qualitatifs des fragments $[Cp_2^\star U]^{(p-2)+}$ coudé (gauche) et linéaire (droite), dans l'hypothèse où les orbitales $5f$ ne participent pas aux liaisons chimiques et ne sont pas représentées.

locènes coudés d'uranium.

En ce qui concerne le fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ linéaire, les trois mêmes blocs d'orbitales peuvent être retrouvées. Comme dans le fragment coudé, seules trois orbitales non liantes sont alors symétriques par rapport au plan équatorial. Il est donc impossible de coordiner plus de trois ligands cyanure de façon covalente sur le centre métallique. Les métallocènes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$, qui comportent cinq ligands cyanure dans le plan équatorial, ne peuvent donc pas être formés. Par conséquent, afin de décrire la structure électronique des complexes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$, il est nécessaire d'impliquer les orbitales $5f$ dans les liaisons chimiques.

Le diagramme orbitalaire qualitatif alors obtenu pour le fragment $[Cp_2U]^{4+}$, ce qui correspond à l'uranium au degré d'oxydation VI, est schématisé figure B.5. Les orbitales obtenues, issues de l'interaction entre les orbitales du fragment Cp_2^{2-} et des orbitales $5f$, $6d$, $7s$ et $7p$ de l'uranium, peuvent être réparties en trois blocs. Dans le bloc liant, nous pouvons en particulier remarquer une stabilisation de trois orbitales du ligand, de symétrie a_2'' et e_1'', par rapport au diagramme précédent. En effet, ces orbitales interagissent respectivement avec des orbitales $5f_0$ et $5f_1$ de l'uranium (cf. figure B.6). Le second bloc est composés de sept orbitales $5f$ et $6d$ globalement non liantes, dont cinq sont symétriques par rapport au plan équatorial. Au maximum cinq ligands cyanure pourront donc se

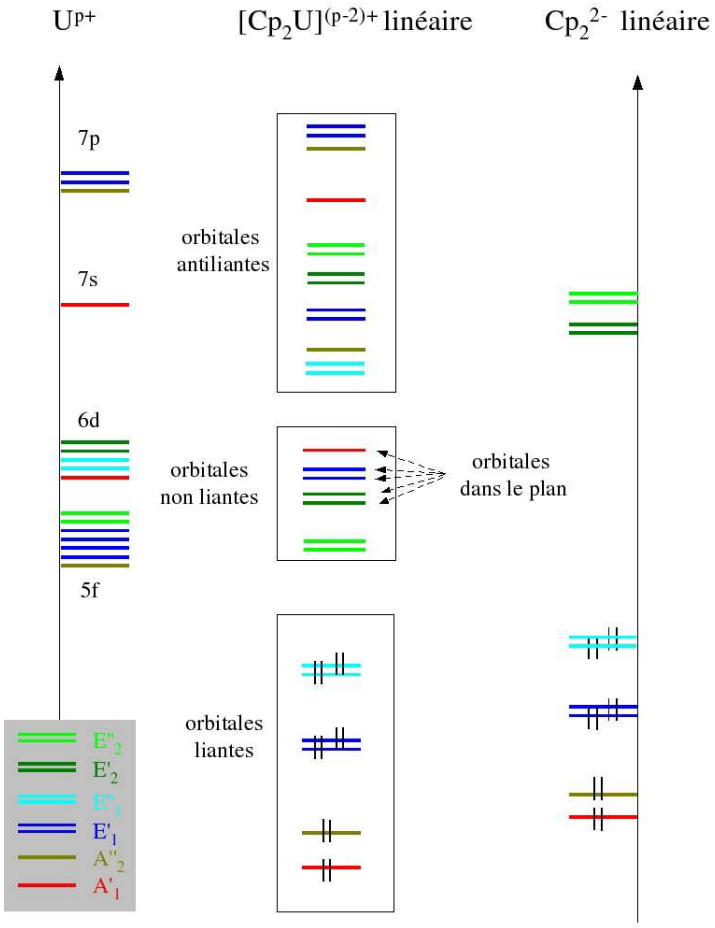


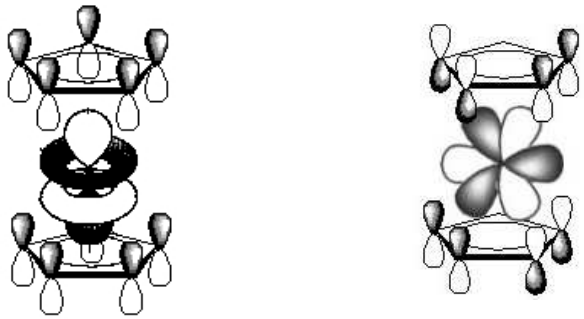
FIG. B.5: Diagramme qualitatif du fragment $[Cp_2^\star U]^{6+}$ linéaire, présupposant la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques.

coordiner au centre métallique. Enfin, les orbitales antiliantes sont regroupées dans le dernier bloc.

En prenant en compte la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques, il est donc possible de décrire qualitativement la structure électronique d'un métallocène fictif d'uranium (VI) $[Cp_2U(CN)_5]^-$. Le diagramme orbitalaire des structures optimisées pour l'uranium aux degrés d'oxydation III à V sera alors obtenu en ajoutant progressivement les électrons $5f$ dans les orbitales non liantes. Il est à noter qu'à l'aide de la suite de programmes ADF [193], qui permet de tracer des diagrammes d'interaction calculés au niveau DFT, un diagramme similaire a été retrouvé.

B.2.3 Analyse quantitative des interactions métal - ligand

Ainsi que nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, la participation des orbitales $5f$ est indispensable à la stabilité des métallocènes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$.



Interaction d'une orbitale a_2'' avec l'orbitale $5f_0$

Interaction d'une orbitale e_1'' avec une orbitale $5f_1$

FIG. B.6: Schéma des interactions entre les orbitales du fragment Cp_2^{2-} et des orbitales $5f$ de l'uranium.

En revanche, nous n'avons pas pu déterminer si les orbitales $5f$ participent aux liaisons chimiques dans les complexes coudés $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$. Afin de valider la première proposition et de lever l'indétermination sur le second point, une analyse quantitative de la structure électronique de ces composés est donc nécessaire.

Métallocènes coudés

Pour chaque degré d'oxydation, les charges NPA sur l'uranium et les ligands Cp et CN sont reportées dans la table B.4. La première information est que les interactions entre les ligands et le métal ne sont pas purement électrostatiques dans les complexes $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$. En effet, la charge de l'uranium est très inférieure à son degré d'oxydation formel et les valeurs absolues des charges des ligands sont inférieures à 1.

D'après la table B.4, l'augmentation du degré d'oxydation du métal induit une diminution de la charge négative moyenne des ligands Cp et CN. Ce résultat est relativement intuitif étant donné que la charge globale du complexe décroît également. En revanche, les variations de la charge de l'uranium sont plus inhabituelles. En effet, ce dernier est légèrement moins chargé dans le complexe d'uranium (V) que dans le complexe d'uranium (IV). Le métallocène coudé d'uranium (V) $Cp_2U(CN)_3$ semble donc être particulièrement covalent.

Le caractère covalent dans chaque métallocène peut être évalué en calculant le rapport entre la charge NPA et la charge formelle de l'uranium, égale à son degré d'oxydation [194]. Plus ce rapport est faible, plus le métal est covalent. Selon nos résultats, la covalence augmente avec le degré d'oxydation de l'uranium. La diminution des distances métal - ligand ne serait donc pas due à un effet purement ionique, mais également à un renforcement du

Complexe	$[Cp_2U(CN)_3]^{2-}$	$[Cp_2U(CN)_3]^{-}$	$Cp_2U(CN)_3$
d.o.(U)	U(III)	U(IV)	U(V)
$q(U)$	+1.91	+2.19	+2.18
$< q(Cp) >$	-0.75	-0.55	-0.19
$< q(CN) >$	-0.81	-0.70	-0.60
$q(U)$/d.o.(U)	0.63	0.55	0.43

TAB. B.4: Charges NPA obtenues pour les métallocènes coudés d'uranium. d.o.(U) représente le degré d'oxydation formel de l'uranium dans le complexe.

caractère covalent.

L'analyse NBO n'indique aucune liaison covalente entre les ligands Cp et CN et l'uranium. Toutefois, au second ordre de perturbation, une importante donation du système π des ligands cyclopentadiényle et des doublets non liants des ligands cyanure vers l'uranium est détectée. Celle-ci s'effectue principalement vers des orbitales hybrides $7s/6d/5f$ possédant un fort caractère f. En accord avec les résultats précédents, cette interaction croît fortement avec le degré d'oxydation du métal. Enfin, les électrons de valence de l'uranium sont localisés dans des orbitales $5f$ pures. Aucune rétrodonation de ces électrons n'est observée.

D'après cette analyse, dans les complexes coudés $[Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-}$, les interactions métal - ligand s'effectuent principalement par une donation importante des ligands vers des orbitales à fort caractère f de l'uranium. Ceci confirme donc que les orbitales $5f$ participent aux liaisons chimiques. La covalence, et donc la participation des orbitales $5f$, augmente avec le degré d'oxydation de l'uranium.

Métallocènes linéaires

Dans le cas des métallocènes linéaires (cf. table B.5), les charges NPA obtenues sur l'uranium sont inférieures à celles des complexes coudés. Ceci est en accord avec l'augmentation du nombre de ligands, mais ne présage pas nécessairement d'un renforcement de la covalence. En effet, les charges NPA sur les ligands Cp et CN sont globalement inchangées par rapport aux métallocènes linéaires.

Comme précédemment, nous pouvons observer une augmentation du caractère covalent avec le degré d'oxydation de l'uranium. Selon l'analyse NBO, l'interaction entre le métal et les ligands ne conduit pas à la formation de liaisons covalentes ; toutefois, l'analyse au second ordre de perturbation indique une forte interaction donneur - accepteur entre les ligands Cp et CN et des orbitales vacantes de l'uranium. La donation, qui croît avec le degré d'oxydation du métal, s'effectue dans ce cas vers des orbitales hybrides $7s/5f$. Enfin, les électrons de valence de l'uranium sont localisés dans des orbitales $5f$ pures. A

Complexe	$[Cp_2U(CN)_5]^{4-}$	$[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$	$[Cp_2U(CN)_5]^{2-}$
d. o. (U)	U(III)	U(IV)	U(V)
$q(U)$	+1.71	+1.66	+1.65
$q(Cp)$	-0.80	-0.48	-0.20
$q(CN)$	-0.82	-0.70	-0.65
$q(U)$/d.o.(U)	0.57	0.41	0.33

TAB. B.5: Charges NPA obtenues pour les métallocènes coudés d'uranium. d.o.(U)représente le degré d'oxydation formel de l'uranium dans le complexe.

nouveau, aucune rétrodonation de ces électrons n'est observée.

L'analyse NBO de la structure électronique des métallocènes linéaires d'uranium confirme donc la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques. Nous pouvons remarquer que, lors du passage de la structure coudée à la structure linéaire, la contribution des orbitales $6d$ aux liaisons diminue tandis que celle des orbitales $5f$ augmente. La « linéarisation » du complexe permet donc une meilleure utilisation des orbitales $5f$. Il est à noter que, selon la littérature, la NBO a tendance à surestimer légèrement la contribution des orbitales $5f$ aux liaisons, et à sous-estimer celle des $6d$ [195]. Cependant, les tendances obtenues devraient être correctes.

B.2.4 Bilan

Les géométries des métallocènes coudés et linéaires d'uranium ont pu être optimisées pour les degrés d'oxydation III à V de l'uranium. En accord avec les données expérimentales, un raccourcissement des distances métal - ligand avec l'augmentation du degré d'oxydation de l'uranium est observée. Grâce à un diagramme qualitatif d'orbitales du fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ linéaire, nous avons montré que l'existence des complexes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$ à cinq ligands cyanure implique nécessairement la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques dans ces composés. Ceci a été confirmé par une analyse NBO de ces composés. Dans le cas des métallocènes coudés, la participation des orbitales $5f$ aux liaisons a également été démontrée, mais la contribution des orbitales $6d$ devrait être supérieure. Enfin, selon nos résultats, la diminution des distances lors du passage de l'uranium (III) à l'uranium (V) est liée à un renforcement de la covalence.

B.3 Stabilité des formes coudée et linéaire

D'après les données expérimentales, la stabilité relative des métallocènes coudés $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{(5-p)-}$ et linéaires $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$ (p =III à V) dépend du degré d'oxydation de l'uranium. Lorsque celui-ci est au degré d'oxydation III, même en excès de cyanure,

seule la forme coudée est observée. Cette dernière est donc plus stable que la forme linéaire. En revanche, le complexe linéaire d'uranium (V) est stable et sa dissociation pour donner le composé coudé $Cp_2^\star U(CN)_3$ n'est pas observée. Dans le cas intermédiaire où l'uranium est au degré d'oxydation IV, les métallocènes coudé et linéaire peuvent être formés ; par conséquent, nous pouvons supposer que la formation des deux complexes est quasiment isoénergétique, et qu'un excès d'ions cyanure suffit à déplacer l'équilibre en faveur du complexe linéaire $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$.

B.3.1 Energies de dissociation des métallocènes linéaires

Pour les degrés d'oxydation III à V, les caractéristiques énérgétiques de la réaction de dissociation du métallocène linéaire (équation B.1) ont été calculées (cf. table B.6).

$$[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-} \rightarrow [Cp_2U(CN)_3]^{(5-p)-} + 2\,CN^- \tag{B.1}$$

D'après les résultats obtenus, le complexe linéaire $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{4-}$, dans lequel l'uranium est au degré d'oxydation III, est instable et devrait se dissocier spontanément pour donner le complexe coudé $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{2-}$. En revanche, la dissociation du métallocène linéaire d'uranium (V) est très défavorable thermodynamiquement. En ce qui concerne l'uranium au degré d'oxydation IV, les résultats obtenus sont en désaccord avec l'expérience. En effet, d'après nos calculs, la dissociation du complexe linéaire $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{3-}$ devrait être spontanée.

Degré d'oxydation de l'uranium	III	IV	V
ΔG^0	-292	-114	75
ΔE^0	-256	-93	-53

TAB. B.6: Caractéristiques énergétiques calculées de la réaction de dissociation des métallocènes linéaires $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$. L'énergie de réaction ΔE^0 et l'enthalpie libre de réaction ΔG^0 sont en kcal.mol^{-1}.

L'incertitude sur les données énergétiques calculées peut être liée à deux facteurs. D'une part, les systèmes calculés étant *a priori* multiréférentiels, il est possible que la DFT ne soit pas adaptée pour le calcul de grandeurs énergétiques. D'autre part, nous avons lors de cette étude négligé l'effet du solvant. Or, l'acétonitrile est un solvant polaire et peut donc stabiliser les espèces chargées, ce qui peut entraîner une modification conséquente des énergies et enthalpies libres de réaction.

Bien que les valeurs absolues obtenues ne soient pas significatives, la tendance obtenue est toutefois en accord avec les données expérimentales. En effet, selon nos calculs, l'énergie et l'enthalpie libre de la réaction augmentent très fortement lors du passage de l'uranium

(III) à l'uranium (V). La stabilité du métallocène linéaire augmente donc avec le degré d'oxydation de l'uranium.

B.3.2 Interprétation

Les calculs théoriques confirment donc la tendance observée expérimentalement, selon laquelle la stabilité des métallocènes linéaires $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$ augmente avec le degré d'oxydation de l'uranium. Ceci peut être interprété, du moins partiellement, par des considérations orbitalaires.

Reprenons tout d'abord le diagramme du fragment métallique linéaire présenté figure B.5. Supposons que cinq ligands cyanure soient coordinés au centre métallique. Les orbitales non liantes de symétrie $a_1^{'}$, $e_1^{'}$ et $e_2^{'}$ sont alors utilisées pour la coordination des ligands (cf. figure B.7). Seules deux orbitales non liantes, de symétrie $e_2^{"}$, sont alors accessibles pour les électrons $5f$. Dans le cas des composés d'uranium (IV) et (V), les électrons $5f$ seront donc répartis dans ces deux orbitales. En revanche, pour le complexe d'uranium (III), qui possède trois électrons $5f$. il est alors nécessaire soit d'apparier deux électrons dans l'une des orbitales de symétrie $e_2^{"}$, soit de peupler une orbitale antiliante, ce qui est défavorable énergétiquement. Cette analyse, qui permet d'interpréter la déstabilisation relative du métallocène linéaire d'uranium (III), a fait l'objet d'une publication [191].

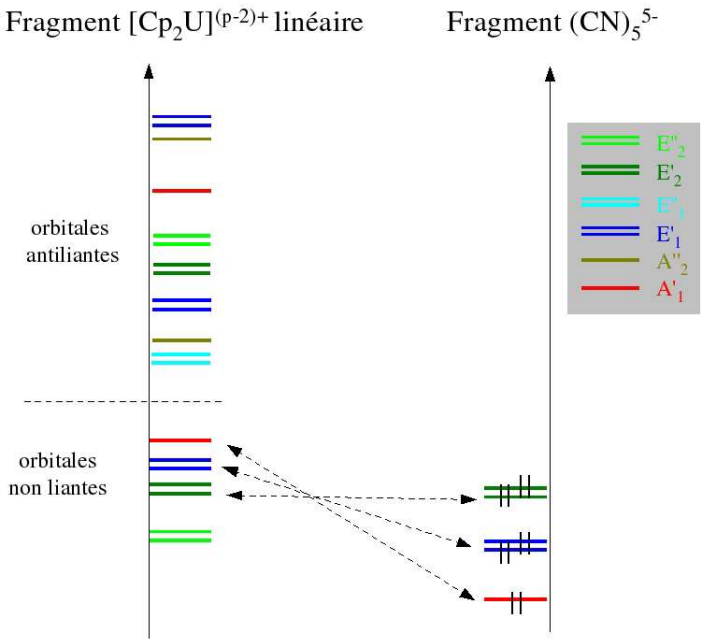


FIG. B.7: Diagramme qualitatif d'interaction entre le fragment $[Cp_2^\star U]^{(p-2)+}$ linéaire et les combinaisons des paires libres des carbones des cinq ligands cyanure.

L'analyse NBO permet de proposer une explication plus quantitative. En effet, selon

cette analyse, les électrons de valence de l'uranium sont localisés dans des orbitales $5f$ pures. Lors du passage du degré d'oxydation V à III, la densité électronique localisée sur le métal, et due à ces électrons, augmente donc considérablement. Ceci peut induire une répulsion électrostatique avec les doublets non liants des ligands cyanure, si bien que la donation de ces doublets vers des orbitales vacantes de l'uranium décroît. Par conséquent, la stabilité du métallocène diminue et la dissociation d'un ligand cyanure est alors plus favorable énergétiquement. Cette explication est en accord avec la diminution observée de la covalence avec le degré d'oxydation.

Selon cette analyse, la stabilité croissante du complexe linéaire avec le degré d'oxydation de l'uranium est liée à une diminution de la répulsion entre les électrons $5f$ localisés sur l'uranium et les ligands. D'après ces considérations, le métallocène linéaire d'uranium (VI) $[Cp_2^\star U(CN)_5]^-$, qui ne possède aucun électron $5f$, devrait être stable. La géométrie de ce complexe hypothétique a pu être optimisée et sera présentée dans la section suivante.

B.4 Analogie avec les complexes d'uranyle

B.4.1 Résumé de l'article

Dans cette article, un parallèle a été établi entre les complexes de type $[UO_2L_5]^{(9-p)-}$ et les complexes métallocènes d'uranium $[Cp_2UL_5]^{(7-p)-}$, où p est le degré d'oxydation de l'uranium (p =IV à VI) et L est un ligand chargé négativement, de type cyanure CN^- ou cyanate OCN^-. En effet, les diagrammes orbitalaires de $UO_2^{(p-4)+}$ et du fragment $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ présentent de grandes similarités. Par conséquent, ces fragments peuvent être considérés comme isolobaux.

Dans le cas des complexes de l'ion uranyle UO_2^{2+}, des calculs tests ont permis de valider l'emploi d'un pseudopotentiel à 78 électrons pour l'uranium. La comparaison des complexes cyanure $[UO_2(CN)_5]^{3-}$ et isocyanure $[UO_2(NC)_5]^{3-}$ a permis de montrer que l'ion cyanure se coordine prédérentiellement *via* le carbone. De même, l'ion cyanate conduit préférentiellement à la formation du complexe isocyanate $[UO_2(NCO)_5]^{3-}$, où les ligands sont coordinés *via* l'azote. La stabilité des complexes cyanure et isocyanate d'uranium (V) et (VI) a pu être prédite et rationalisée grâce à des considérations orbitalaires ; en revanche, les géométries des complexes d'uranium (IV) $[UO_2(CN)_5]^{5-}$ et $[UO_2(NCO)_5]^{5-}$, très chargés négativement, n'ont pas pu être optimisés comme des *minima* sur la surface de potentiel.

Les géométries des métallocènes linéaires $[Cp_2U(CN)_5]^{(7-p)-}$ et $[Cp_2U(NCO)_5]^{(7-p)-}$ ont été optimisées pour les degrés d'oxydation IV à VI de l'uranium. Une analyse qualitative des diagrammes orbitalaires des fragments $[Cp_2U]^{(p-2)+}$ a permis de rationaliser la

stabilité de ces complexes.

D'après l'analogie isolobale, les complexes d'uranium (IV) $[UO_2L_5]^{5-}$, comme les métallocènes $[Cp_2UL_5]^{3-}$, devraient être stables. Cependant, l'analyse proposée repose uniquement sur des considérations orbitalaires et ne tient pas compte de la répulsion électrostatique entre les ligands. Afin de surmonter le problème crucial de la répulsion électrostatique dans le cas des complexes de type UO_2L_5, l'emploi de ligands neutres de type CO est donc proposé.

B.4.2 Article : Analogie entre les complexes uranyle et uranocène

Linear Uranium Complexes X_2UL_5 with L=cyanide, isocyanate: DFT evidence for similarities between Uranyl (X=O) and Uranocenes (X=Cp) derivatives

Nathalie Iché-Tarrat,[†] Noémi Barros,[‡,§] Colin J. Marsden,[†] and Laurent Maron[‡,*]

[†]Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (UMR 5626)
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne,F-31062 Toulouse Cedex 9 (France)

[‡]Laboratoire de Physique et Chimie des Nano objets (UMR 5215)
INSA, Université Paul Sabatier, 135, avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex (France)

[§] Service de Chimie des Procédés de Séparation
DEN, DRCP, CEA Valrhô, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze (France)

*To whom correspondence should be addressed at E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

Abstract: A DFT study of the isostructural compounds $[UO_2L_5]^{n-}$ with n=3-5 and linear $[Cp_2UL_5]^{m-}$ with m=1-3 has been carried out for two different anionic ligands. Structurally stable structures are obtained for all systems. The coordination competition between cyanide (CN^-) and isocyanide (NC^-) as well as between cyanate (OCN^-) and isocyanate (NCO^-) has been studied in the uranyl case. A clear preference for cyanide and isocyanate complexes is reported. The coordination of five ligands in the equatorial plane is rationalized by the analysis of the MO diagram of both systems. Moreover, the qualitative comparison of the two MO diagrams shows a high similarity in agreement with the isolobality concept. The existence of linear $[Cp_2UL_5]^-$ organometallic U(VI) complexes is thus proposed as well as the possibility of obtaining complexes of both type for U(VI) and U(V) with OCN^- ligands. In addition, the U(IV) linear metallocene is calculated to be stable for the later ligand.

Introduction

The development of actinide chemistry has been increased in the last decade mainly supported by the problem of nuclear waste storage. This problem is still challenging for both theoretical and experimental chemists. From the experimental point of view, the manipulation of radioactive species requires special facilities and results reported in the literature are generally limited to early actinides up to uranium. In particular, the case of the uranyl ion UO_2^{2+} has been extensively investigated both experimentally and theoretically [1-7]. The nature of the bonding in such a dication has been unequivocally determined and the role of the 5f orbitals in the bonding demonstrated [1-7]. Adopting an ionic picture, the U-O bond can be described as a sigma bond with two strong donor-acceptor (with strong electrostatic character) interactions between the p_x and p_y lone pairs on oxygen and empty d/f orbitals on uranium. However, other kind of mesomeric forms can be drawn (figure 1).

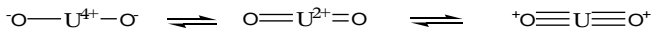


Figure 1: Different bonding models for uranyl ion

These different bonding models can be drawn since in U(VI) both the 5f or 6d orbitals are unoccupied and can be used for establishing the bond with the oxo ligand. It should be kept in mind that the third model in figure 1, which looks rather inappropriate with a plus charge on the oxygen, is the one obtained from a pure covalent bonding model. Indeed, the MO diagram (figure 2) clearly indicates that the uranium atom has enough symmetry-adapted orbitals to establish 3 bonds with each oxygen atom. The analysis of such a MO diagram shows that seven non-bonding orbitals are still accessible, so such a dication can coordinate more ligands. In particular, the remaining orbitals are mainly oriented in the equatorial plane (5 orbitals) whereas other two are more out-of-plane. The coordination in the equatorial plane has thus been experimentally widely studied for a variety of ligands such as chlorides [8], hydroxides [9-10], carbonate [11], iodates [12] and very recently cyanides [13] and isocyanates [14]. The understanding of the metal-ligand interaction is thus a key question that has been investigated by different groups using theoretical methods [1-7].

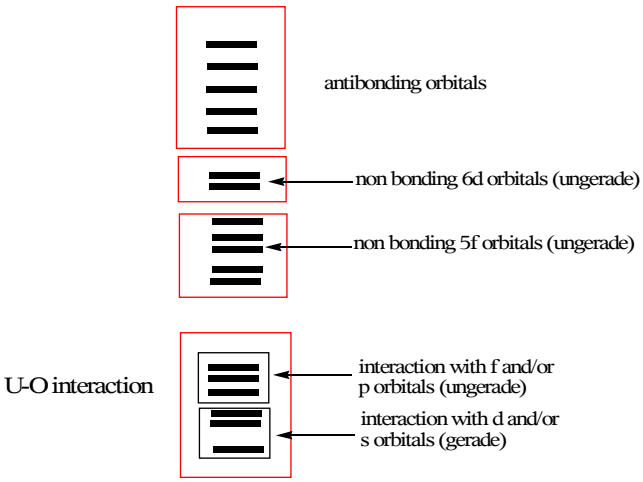


Figure 2: Qualitative MO diagram of the uranyl ion in D_{nh} symmetry

Parallel to the experimental studies on uranyl-ligand interaction, the group of Ephritikhine has also been working on organometallic uranium complexes such as Cp_2U. This group has recently reported the synthesis of linear uranocene compounds of U(IV) and U(V) exhibiting either five cyanides or five acetonitrile molecules in the equatorial plane [15-17]: in this context, a linear complex is one that contains a five-fold axis that passes trough the U atom. This result seems puzzling, since the Cp_2M fragment is bent for transition metals or lanthanides, due to the use of the d orbitals. This kind of compound was obtained for U(III). These experimental facts were explained by DFT calculations [17] and rationalized by the analysis of the MO diagram (figure 3). As can be seen in figure 3, the linear structure can be obtained for U(IV) and U(V) since seven or six non-bonding orbitals are occupied, respectively, but in the case of U(III) an additional antibonding one has to be occupied. The latter thus appears not to be structurally stable and the bent structure is obtained by means of a the second-order Jahn-Teller effect. It should be noticed that the MO diagrams of uranyl (figure 2) and of linear uranocene (left hand side figure 3) seem rather similar and thus a parallel between the two systems seems plausibl.

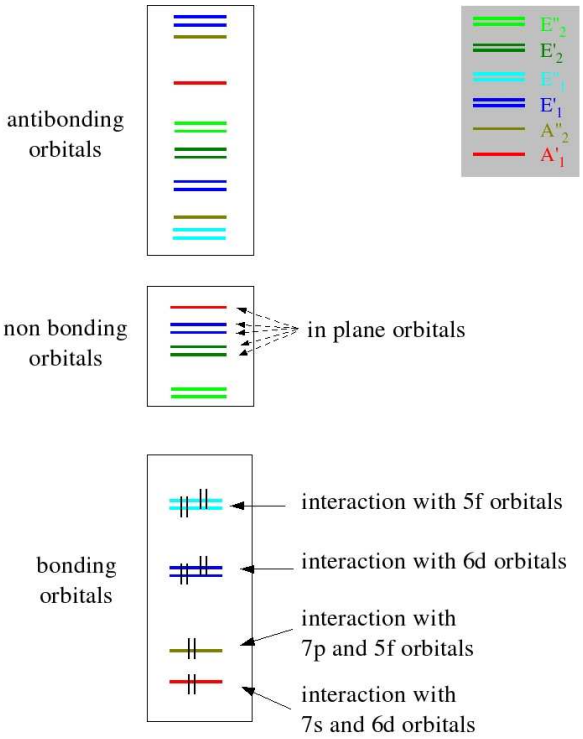


Figure 3: Qualitative MO diagrams for the linear $[Cp_2U]^{4+}$ fragment in D_{5h} symmetry

This observation clearly defines an isolobality between the Oxo-ligand and the Cyclopentadienyl one as proposed by Hoffmann [18]. Thus, in this paper, the isolobality between the uranyl and uranocene systems has been investigated by theoretical approaches. Five coordinated U(IV), U(V) and U(VI) complexes of both types have been investigated and found to be structurally stable. In a first part, test calculations on the choice of the core size of the uranium ECP have been carried out on $[UO_2L_5]^{3-}$. For that purpose, the possibility of obtaining either cyanide or isocyanide compounds as well as cyanate or isocyanate complexes has been explored. This was related to the difference of results obtained by Clavaguerra-Sarrio et al. [19] and Sonneberg et al. [20]. In the case of UO_2L_2, the isocyanide compounds was found to be more energetically stable whereas the cyanide one was obtained for $[UO_2L_5]^{3-}$. The results are compared with the experimental structures when known and the structure of linear $Cp_2U(VI)$ complex is proposed. Moreover, structurally stable linear uranocene structures are proposed in the case of isocyanate auxiliary ligands.

Computational Details

Uranium has been represented by either a very small core RECP [21] (32 valence electrons) or a small-core RECP[22] (14 valence electrons) extracted by the Stuttgart-Dresden-Bonn group in combination with the corresponding basis set (up to g functions). Carbon, nitrogen, oxygen and hydrogen have been represented by either an all-electron, double-ζ quality, 6-31G(d,p) basis set[23] or an ECP for Carbon, nitrogen, oxygen in combination with the adapted basis set [24]. Calculations have been carried out at the DFT(B3LYP and B3PW91) level[25,26,27] of theory with Gaussian 03.[28] The nature of the extrema has been established with analytical vibrational frequency calculations. The reaction enthalpy has been calculated at 298 K using the harmonic approximation.

Results and Discussion

Test calculations on $[UO_2L_5]^{3-}$ with L= CN^-, NC^-, OCN^-, NCO^-.

In order to perform calculations on the Cp_2U system, the possibility of performing the calculations with the small core ECP (14 valence electrons) has been tested. Geometry optimisation were carried out on $[UO_2L_5]^{3-}$ with L=CN^- and NCO^- using both small core and very small core ECPs. These two compounds were considered since experimental data are available [13,14]. The geometries of the optimized complexes are presented in figures 4 and 5. The key geometrical parameters as well as the experimental ones are reported in table 1. As can be seen, the geometries obtained are in very good agreement with each other as well as with the experimental results.

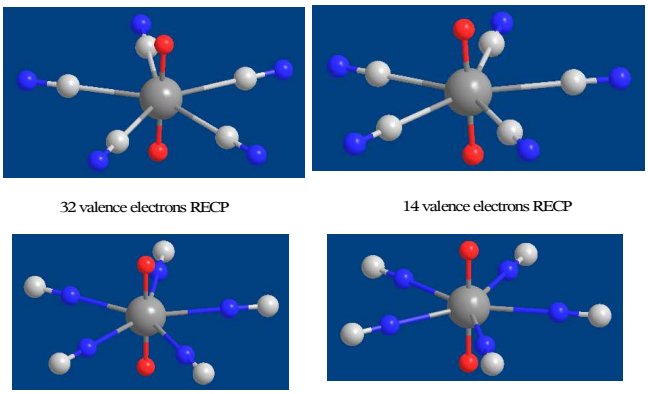


Figure 4: Optimized structure of $[UO_2(CN)_5]^{3-}$ (upper part) and $[UO_2(NC)_5]^{3-}$ (lower part) at the DFT(B3LYP) level using two different RECP

Indeed, the U-O distance differs by 0.02 Å and the U…C ones by only 0.04 Å for the $[UO_2(CN)_5]^{3-}$ complex optimized at the two levels of theory. Comparing with experiment, the major discrepancy is found to be 0.01Å for the U-O and U…C distances and around 0.02Å for C-N. A similar result is obtained for the isocyanate complex. Indeed, the difference obtained with both RECP is in the same range as for the cyanide complex: 0.02 – 0.03 Å for the U-O and U…N distances, respectively. The comparison with the experimental structure is more complicated since only two isocyanates are coordinated and two phosphine oxides. Thus, the optimized U…N distances are found to be underestimated by 0.2 Å. In order to verify the validity of the DFT approach in reproducing geometries of uranium complexes, the experimental isocyanate complex has also been optimized (the Me groups on the nitrogen were replaced by hydrogens). The U…N distance as well as the U…O one are found to be in excellent agreement with the experiment (U…N B3LYP 2.379 Å, B3PW91: 2.351 Å, exp: 2.336 Å and U…O B3LYP: 2.367 Å, B3PW91: 2.354 Å, exp: 2.277 Å). The geometry were optimized either with B3LYP or B3PW91 functional and the results are almost identical. The energetic difference between a cyanate and an isocyanate complex has also been investigated for the experimental complex. Experimentally, only the isocyanate complex has been reported. The calculation finds the cyanate complex to be 22.5 kcal.mol^{-1} higher in energy than the corresponding isocyanate one. This is in agreement with the experimental data since no cyanate complex has been reported and thus the validity of the theoretical approach used hereafter has been demonstrated.

The difference between both types of calculation (small core ECPs and very small core ECPs) can be explained by a slightly better treatment of core-valence interaction with the very small core ECP since the whole 5 shell is explicitly included in the calculation which is not the case with the small core one.

From an energetic point of view, the coordination of the anionic auxiliary ligand in the equatorial plane is calculated to be very favourable. Indeed, the total binding energy is calculated to be -447.0 kcal.mol^{-1} and -438.0 kcal.mol^{-1} for the isocyanate and cyanide ligands respectively using the very small core RECP. For comparison, the binding energies are found to be 433.0 kcal.mol^{-1} and 420.0 kcal.mol^{-1}, respectively, using the small core ECP. These results are found to be in fair agreement with each other. The binding energy is obtained by computing the free energy of reaction in the gas phase of the reaction (equation 1):

$$UO_2^{2+} + 5L^- \rightarrow \left[UO_2 L_5\right]^{3-} \qquad \text{(equation 1)}$$

It should be kept in mind at this stage that the absolute value is clearly overestimated since no solvent effects have been considered that should favour the left-hand side of equation 1. However, this favourable coordination can be explained by the important electrostatic interaction between the cationic uranium centre and the anionic ligand. This would clearly not be overcome by solvation effects. This interaction overcomes both the electrostatic repulsion between two auxiliary ligands and the entropic loss due to coordination.

To ensure the comparison between the two RECP as well as to study the possibility of both type of coordination proposed in the literature [19,20], the geometry of isocyanide and cyanate complexes has been optimized (figure 4 and 5). For the later, a similar study was already done for the experimental system reported by Crawford *et al.* and a preference for the isocyanate complex by more than 20 kcal.mol^{-1} is found.

In the isocyanide case, both structures have been optimized as minimum on the potential energy surface. This is in agreement with the earlier work by Clavaguerra-Sarrio et al. [19] and Sonnenberg et al. [20]. From the geometrical point of view, as expected, the U…N distance is found to be smaller than the U…C one by roughly 0.1Å. This can be explained by two facts. First, the nitrogen lone pair is found to be more localized then the carbon one in the cyanide ligand, as might be expected given the higher effective nuclear charge for N than for C, so that the interaction between the lone pair on the ligand and an empty orbital on the uranium centre should be at shorter distance. Secondly, the interaction in the isocyanide complex should overcome the attractive charge-dipole interaction present in the cyanide case. From the energetic point of view, the cyanide complex is found to be more structurally stable than the isocyanide one by 17 kcal.mol^{-1}. This result is in agreement with the work of Sonnenberg et al. who reported that the more stable structure in pentacoordination is found with a cyanide ligand and the change in stability between the cyanide and the isocyanide was found for a tetracoordination.

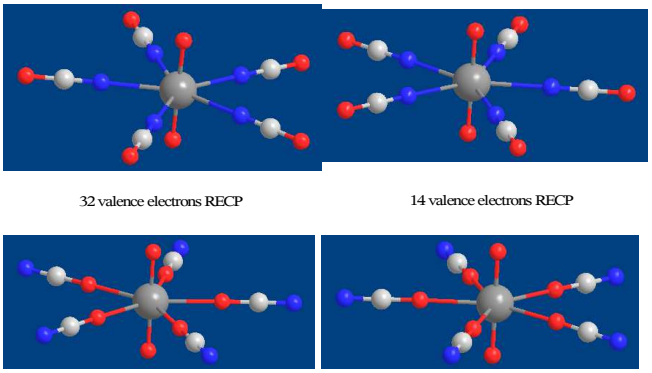


Figure 5: Optimized structure of $[UO_2(NCO)_5]^{3-}$ (upper part) and $[UO_2(OCN)_5]^{3-}$ (lower part) at the DFT(B3LYP) level using two different RECP

Concerning the cyanate/isocyanate coordination problem, the situation is somewhat different. Using both RECP, the cyanate complex is not found as a minimum. The structure presented on figure 5 exhibits 5 or 6 imaginary vibrational frequencies. Thus only the isocyanate compound is structurally stable, in agreement with the work of Crawford et al. [14].

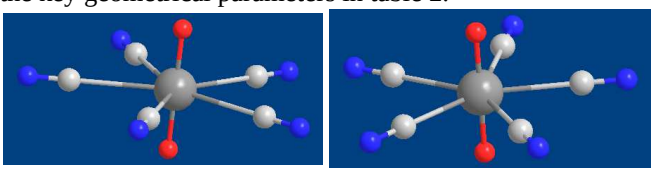
To conclude, the use of small core RECP leads to satisfactory results for the uranyl complexes so that such an ECP will be used in the following, in particular, for the Cp_2U complexes. Moreover, test calculations on the choice of the functional (B3LYP or B3PW91) has given results in good agreement with each other. The results are, as expected, not strongly dependant on the choice of the functional. Thus, in the following, the calculations will be performed either using one or the other functional.

	U-O	U…L	N-C
$[UO_2(CN)_5]^{3-}$ (32e ECP)	1.789	2.653	1.180
$[UO_2(CN)_5]^{3-}$ (14e ECP)	1.761	2.691	1.180
$[UO_2(CN)_5]^{3-}$ exp.	1.772	From 2.549 to 2.579	From 1.156 to 1.166
$[UO_2(NCO)_5]^{3-}$ (32e ECP)	1.791	2.506	1.190
$[UO_2(NCO)_5]^{3-}$ (14e ECP)	1.763	2.526	1.191
$UO_2(NCO)_2(OP(NR_2)_3)_2$ exp.	1.765	2.336	1.145

Table 1: Key geometrical parameters of the optimized structures as well as the experimental ones. Distances are given in Å

Calculations on $[UO_2L_5]^{q-}$ q=3-5 with L= CN^-, NCO^-.

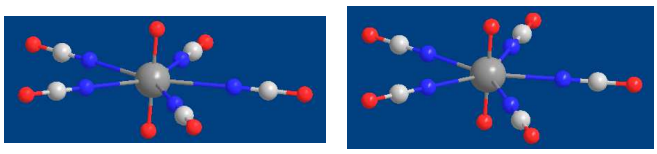
In this section, the structure obtained for U(IV), U(V) and U(VI) derivatives of the uranyl ion will be presented. The discussion on the stability will be proposed in another section by comparison with the Cp_2U linear system. Geometry optimisations have been performed at the DFT level for $[UO_2L_5]^{5-}$, $[UO_2L_5]^{4-}$ and $[UO_2L_5]^{3-}$ with the cyanide and the isocyanate ligands. The optimised structures are presented in figures 6 (cyanide) and 7 (isocyanate) and the key geometrical parameters in table 2.



$[UO_2(CN)_5]^{4-}$ $[UO_2(CN)_5]^{3-}$

Figure 6: DFT Optimised structures of the U(V) and U(VI) cyanide complexes

It should be noticed at this stage that the complexes are highly negatively charged so that the geometry optimisation has been difficult to perform. In particular, in the U(IV) case (charge of -5), the structures were impossible to obtain. From an experimental point of view, the UO_2 moiety is difficult to dissolve so that such a structure would certainly never been observed.



$[UO_2(NCO)_5]^{4-}$ $[UO_2(NCO)_5]^{3-}$

Figure 7: DFT Optimised structures of the U(IV), U(V) and U(VI) isocyanate complexes

For the U(VI) complexes, it should be noticed that the coordination of the ligand leads to an appreciable elongation of the U-O bond by 0.08Å. Thus, the coordination of a strong anionic σ donor in the equatorial plane results in a weakening of the strong -yl bond, so the U-O bond would be more reactive.

	U-O	U…L	N-C
$[UO_2(CN)_5]^{4-}$	1.803	3.029	1.186
$[UO_2(CN)_5]^{3-}$	1.761	2.691	1.180
$[UO_2(NCO)_5]^{4-}$	1.808	2.783	1.190
$[UO_2(NCO)_5]^{3-}$	1.763	2.526	1.191

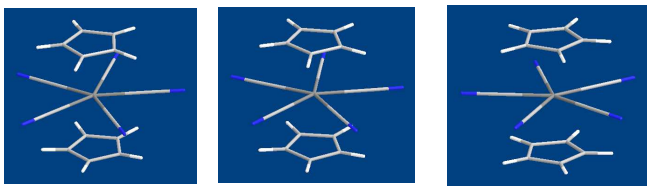
Table 2: Key geometrical parameters of the optimized structures. Distances are given in Å

A similar result is obtained in the U(V) case. The ligand coordination weakens the U-O bond since the bond is elongated by 0.06Å. From the energetic point of view, the coordination according to equation 1 is calculated to be endergonic by 83.2 and 67.7 kcal.mol^{-1} for the isocyanate and the cyanide complexes, respectively. These results have to be compared with the coordination energies for the U(VI) which were highly exergonic (around 440 kcal.mol^{-1}). The difference between the two results can be attributed to the longer U…L distances found and a lower positive charge of the uranium centre, leading to a lower electrostatic interaction. Moreover, in the U(V) case, there is an unpaired electron that is leading to an electronic repulsion with the ligand lone pairs. However, such a structure is found to be a minimum on the potential energy surface and under specific experimental conditions U(V) complexes may be isolable. Using a similar argument, the U(IV) complexes should be even less structurally stable than the U(V) ones, in agreement with the fact that the geometry optimisation was not possible.

Comparing the two ligands, it should be noticed that the U…L distances are found to be systematically lower for the isocyanate ligand than for the cyanide one. This can simply be explained by the difference of dipole moment between the two ligands. The calculated dipole moments are found to be equal to 0.0173 D for the cyanide and 1.5061 D for the isocyanate ion. Thus, for the later, a stronger charge-dipole interaction is obtained leading to a smaller U…L distance. Thus, isocyanate ligands are found to be slightly better ligand than the cyanide ones for uranyl complexes in terms of charge-dipole interaction, leading to stronger coordination. A similar study has been performed on the Cp_2UL_5 family.

Calculations on $[Cp_2UL_5]^{q-}$ q=1-3 with L= CN^-, NCO^-.

Geometry optimisations have been performed on the U(IV), U(V) and U(VI) linear uranocene complexes for both ligands. The optimized geometries are presented in figures 8 (cyanide complexes) and 9 (isocyanate complexes). The key geometrical parameters are reported in table 3.



$[Cp_2U(CN)_5]^{3-}$ $[Cp_2U(CN)_5]^{2-}$ $[Cp_2U(CN)_5]^{-}$

Figure 8: DFT optimised geometry of the cyanide complexes

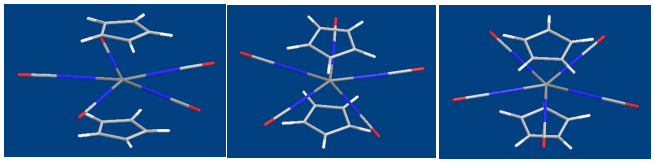
Let us start by analyzing the cyanide complexes. The U(IV) and U(V) systems are known experimentally [17]. The optimized geometries are in good agreement with the experimental ones. The U…L distances are well reproduced with a maximum discrepancy of 0.05 Å in the U(IV) case. The U-X distances are much more complicated to compare since the experimental structures were obtained with Cp*(C_5Me_5) ligands and the calculations were performed with Cp(C_5H_5). Thus, for steric reasons, the optimized U-X distances are expected to be shorter than the experimental ones. This is what we find. It should be noticed that the short U-X distances is not influencing the cyanide coordination to the uranium centre. This clearly means that the cyanide coordination is driven by electronic effects whereas the U-X distances are mainly affected by the steric influence of the methyl groups. To summarize, the linear structure was found to be possible for pentacoordinated uranium complexes according to the MO diagram (figure 3). Indeed, the use of the 5f orbitals to make the bonding induces the presence of seven nonbonding orbitals for the Cp_2U fragment with five pointing in the equatorial plane and two out of the plane. Thus, from a MO point of view, a pentacoordinated complex with a maximum of two unpaired electrons can adopt a linear structure. It means that U(IV), U(V) and U(VI) can adopt such a structure. It was also shown that in the case of U(IV), the presence of the two unpaired electrons on the uranium centre induces an electrostatic repulsion with the lone pairs located on the ligands, so both linear and bent structures can exist. This repulsion becomes smaller when going from U(IV) to U(V) so that the later is experimentally found to be stable in a linear form.

	U-X (Cp centroid)	U…L	N-C
$[UCp_2(CN)_5]^{3-}$	2.547	2.673	1.176
$[UCp_2(CN)_5]^{2-}$	2.485	2.559	1.174
$[UCp_2(CN)_5]^{-}$	2.436	2.477	1.176
$[UCp_2(NCO)_5]^{3-}$	2.573	2.540	1.191
$[UCp_2(NCO)_5]^{2-}$	2.526	2.421	1.195
$[UCp_2(NCO)_5]^{-}$	2.491	2.330	1.200

Table 3: Key geometrical parameters of the optimized structures. Distances are given in Å

Following this argument, the repulsion is non-existent in the U(VI) case, so that the linear complex should be structurally the most stable of the series. From a theoretical point of view, such a structure has been optimized. As expected, the U-X and the U…L distances are calculated to be smaller than in the corresponding ones for the U(IV) and U(V) complexes. This can be explained both by the increase of the positive charge at the uranium centre and also by the non-existence of the electrostatic repulsion between the lone pair on the ligand and the uranium unpaired electrons. Experimental work is in progress to generate such a complex that would be the first linear organometallic complex of U(VI).

Since it was shown in the first part of the paper that the coordination of five isocyanate ligands to the uranyl moiety was even more exergonic than of cyanide, the possibility of obtaining structurally stable linear uranocene with five isocyanates in the equatorial plane has been investigated. The optimised structures are presented on figure 9. As expected, it has been possible to obtain structurally stable structures for U(IV), U(V) and U(VI). This finding is in agreement with the MO diagram (figure 3) and the argument proposed for the cyanide case.



$[Cp_2U(NCO)_5]^{3-}$ $[Cp_2U(NCO)_5]^{2-}$ $[Cp_2U(NCO)_5]^{-}$

Figure 9: DFT optimised structures of the isocyanate complexes

In terms of geometry, a similar variation is observed with respect to the oxidation state of the uranium centre as for the cyanide complexes. The distances are decreasing as expected and following the argument stated before. For a given oxidation state, it should be noticed that the U…L distance as well as the U-X distances is smaller for the isocyanate ligand than for the cyanide. This was already observed in the uranyl derivatives case and attributed to a better charge-dipole interaction with the isocyanate ligand.
As for the U(VI) linear uranocene complex of cyanide, the three isocyanate linear complexes are predicted to be structurally stable.

Comparison of the two types of systems.

Comparing the two families of systems a parallel seems to be drawn since U(VI) and U(V) linear systems are predicted to be structurally stable from our computational point of view. The validity of the isolobality concept is these examples is thus firmly established. The comparison of the MO diagrams clearly shows that both uranyl and uranocene derivatives should exhibit a similar stability. The same number of non-bonding orbitals is found for both systems, so a system existing for one family should also exists in the other family. This has been verified in the cases of $[UO_2(CN)_5]^{4-}$ where the linear Cp_2-homologue exists and for $[Cp_2U(CN)_5]^{-}$ where the uranyl equivalent is also structurally stable. Considering this similarity of the MO diagrams, $[UO_2(CN)_5]^{5-}$ would be structurally stable but here, the limit of a pure covalent model applies. Even though the orbital interaction is favourable, the electrostatic repulsion between ligands and the electron-electron repulsion between lone pairs on the ligands and the unpaired uranium electrons have to be taken into account.
On the other hand, the MO diagrams show that every ligand possessing a lone pair can in principle coordinate in the equatorial plane of a uranium complex of both families. Thus, it should be possible to obtain the linear uranocene structures with other kind of ligands. In particular, isocyanate can possibly be used for such a purpose. To overcome the problem of the electrostatic repulsion between ligands in the uranyl case, where it appears to be crucial, the use of neutral ligands can be considered. Work is in progress in that direction: preliminary results show that the U(IV),

U(V) and U(VI) uranyl-type pentacoordinated complexes of CO are structurally stable.

Conclusion

In this paper, we have reported a comprehensive study of pentacoordinated cyanide and isocyanate linear complexes of U(IV), U(V) and U(VI) with either two oxo ligands (uranyl-type) or two cyclopentadienyl ligands (Cp-type). In a first part, the use of a small core RECP (14 electrons) to treat the uranium center has been checked and validated by comparison with either experimental structures or very small core RECP (32 electrons) results. The possibility of getting either cyanide or isocyanide as well as cyanate or isocyanate complexes has been investigated. It has been shown that the cyanide pentacoordination is preferred but that the isocyanide is also a minimum whereas only the isocyanate complexation leads to a minimum on the PES.

Two structurally stable structures have been predicted with cyanide ligands: $[UO_2(CN)_5]^{4-}$ and $[Cp_2U(CN)_5]^-$. Their existence has been rationalized by analysis of the MO diagrams (figure 2 and 3) and follows the isolobality concept. In particular, the similarity between the two MO diagrams allows us to draw a parallel between the two families of complexes.

The influence of the electrostatic repulsion between anionic ligands has been considered to explain the difficulty of characterizing highly negatively charged complexes of uranyl-type. This was verified by test calculations using the neutral ligand (CO). Work is in progress in that direction and the results will be presented in a forthcoming paper.

Acknowledgment: L.M. is grateful to the Institut Universitaire de France. CalMip (CNRS, Toulouse, France) is acknowledged for calculation facilities.

Supplementary Material Available: Computational details (Z-matrices) (PDF). This material is available free of charge *via* the Internet at http://pubs.acs.org.

References and notes:

[1] Pyykkö, P. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 989
[2] Vallet, V., Schimmelpfennig, B., Maron, L., Teichteil, Ch., Leininger, T., Gropen, O., Grenthe, I., Wahlgren, U. *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 185
[3] Vallet, V., Maron, L., Schimmelpfennig, B., Leininger, T., Teichteil, Ch., Gropen, O., Grenthe, I., Wahlgren, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9285
[4] Dolg, M., Fulde, P., Stoll, H., Preuss, H., Chang, A., Pitzer, R. M. *Chem. Phys.* **1995**, *195*, 71
[5] Maron, L., Leininger, T., Schimmelpfennig, B., Vallet, V., Heully, J.-L., Teichteil, Ch., Gropen, O., Wahlgren, U. *Chem. Phys.* **1999**, *244*, 195
[6] Wang, W., Andrews, L., Li, J., Bursten, B. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2554
[7] Ismail, N., Heully, J.-L., Saue, T., Daudey, J.-P., Marsden, C. J., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 296
[8] Denning, R. G. *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, *79*, 215
[9] Eliet, V., Bidoglio, G., Omenetto, N., Parma, L., Grenthe, I. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*. **1995**, *91*, 2275
[10] Palmer, D. A., Nguyen-Trunc, C. *J. Chem. Solution* **1995**, *24*, 1281
[11] Clark, D. L., Hobart, D. E., Neu, M. P. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 25
[12] Bean, A. C., Peper, S. M., Albrecht-Schmitt, T. E. *Chem. Matter* **2001**, *13*, 1266
[13] Berthet, J.-C., Thuéry, P., Ephrithkine, M. *Chem. Comm.* **2007**, 604
[14] Crawford, M.-J., Mayer, P., Nöth, H., Suter, M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *43*, 6860
[15] Maynadié, J., Berthet, J.-C., Thuéry, P., Ephritikhine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1082
[16] Maynadié, J., Berthet, J.C., Thuéry, P., Ephritikhine, M. *Organometallics* (ASAP)
[17] Maynadié, J., Barros, N., Berthet, J.-C., Thuéry, P., Maron, L., Ephritikhine, M. *Angew. Chemie Intd Ed* **2007**, *46*, 2010
[18] See for example Hoffmann, R. Nobel lecture **1981**
[19] Clavaguera-Sarrio, C., Hoyau, S., Ismail, N., Marsden, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4515
[20] Sonneberg, J. L., Hay, P. J., Martin, R. L., Bursten, B. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2255
[21] Kuechle, W., Dolg, M., Stoll, H., Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535
[22] Kuechle, W. http://www.theochem.uni.stuttgart.de/pseudopotentials/
[23] Hariharan, P. C., Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
[24] Bergner, A., Dolg, M., Kuechle, W., Stoll, H., Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431
[25] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
[26] Lee, C., E. Yang, E., Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988,** *37*, 785
[27] Burke, K., Perdew, J. P., Yang, W. in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Plenum Press, New York, 1998.
[28] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004..

B.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les structures électroniques des métallocènes coudés $[Cp_2^\star U(CN)_3]^{(5-p)-}$ et linéaires $[Cp_2^\star U(CN)_5]^{(7-p)-}$ ont été analysées qualitativement et quantitativement. D'après les résultats obtenus, dans ces composés, les orbitales $5f$ de l'uranium participent aux liaisons chimiques métal - ligand. En accord avec les données expérimentales, nous avons pu montrer que la stabilité des métallocènes linéaires augmente avec le degré d'oxydation de l'uranium. Ceci peut être expliqué par la diminution de la répulsion électronique entre les électrons $5f$, localisés sur l'uranium, et les ligands, chargés négativement. Pour la même raison, l'augmentation du degré d'oxydation induit un renforcement de la covalence. Enfin, à partir de considérations orbitalaires, nous avons pu établir une analogie entre les métallocènes linéaires d'uranium et les composés de type $[UO_2L_2]^{9-p}$, pour des degrés d'oxydation IV à VI de l'uranium. Nous avons ainsi postuler la stabilité de complexes d'uranium comportant cinq ligands cyanure ou isocyanate dans le plan équatorial. Enfin, grâce à cette étude, nous avons pu illustrer comment, à partir de considérations orbitalaires qualitatives et grâce à l'analyse quantitative des liaisons chimiques au niveau DFT, il est possible d'appréhender la nature des interactions métal - ligand dans les complexes métallocènes d'uranium.

Chapitre C

Structure et réactivité des complexes $Cp_2'UO$ et $Cp_2'UNMe$

C.1 Introduction et données expérimentales

C.1.1 Contexte

Ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, la réactivité des composés organométalliques d'uranium est très riche : selon la littérature, ils peuvent rompre des liaisons simples de type $C-H$, $C-N$, et $C-O$ [196–199]. L'insertion de nitriles dans des liaisons $U-R$ ($R =$ groupe alkyle ou aryle) a également été reportée [200]. Enfin, dans certains cas, il a été montré que les composés d'uranium peuvent réagir avec CO, CO_2 et l'ion azide N_3^- [201–203]. En ce qui concerne la réactivité catalytique, les complexes $Cp_2^\star UMe_2$ et $[(Et_2N)_3U]BPh_4$ sont d'excellents catalyseurs pour l'oligomérisation et l'hydrofonctionnalisation d'alcynes terminaux [199]. Ils permettent également de catalyser la polymérisation par ouverture de cycle de lactones et de lactides [204], et, en présence d'un cocatalyseur, la polymérisation des $\alpha-$oléfines.

Les mécanismes régissant la réactivité des complexes organométalliques d'uranium restent toutefois mal connus. En effet, la participation des électrons $5f$ aux liaisons chimiques peut entraîner l'apparition de nouveaux modes de coordination et de réaction. De plus, contrairement aux lanthanides, l'uranium est stable en chimie organométallique à plusieurs degrés d'oxydation. Les composés d'uranium peuvent donc réagir soit par un mécanisme de métathèse, soit par un mécanisme d'addition oxydante - élimination réductrice.

Les travaux théoriques concernant la réactivité de complexes d'uranium sont rares. En effet, la taille des systèmes considérés interdit l'utilisation des méthodes post-Hartree-Fock multiréférentielles pour l'optimisation des géométries et le calcul des grandeurs réaction-

nelles. L'emploi de la DFT est alors la seule option. Selon la littérature, cette méthode permet d'obtenir des géométries en bon accord avec l'expérience et des schémas de liaison pertinents [66–69]. Elle a toutefois peu été testée pour la détermination de mécanismes réactionnels et le calcul de grandeurs thermodynamiques et cinétiques.

Dans ce chapitre, en collaboration avec l'équipe expérimentale R. A. Andersen, nous nous intéresserons à la réactivité de deux complexes d'uranium (IV) : les composés Cp'_2UO et Cp'_2UNMe ($Cp' = \eta^5 - 1,2,4-(Me_3C)_3C_5H_2$, $Me = CH_3$). Cette étude nous permettra de vérifier si l'utilisation de la DFT est efficace pour la détermination et la validation de mécanismes réactionnels de complexes d'uranium. Ce travail a fait l'objet d'une publication [194].

C.1.2 Données expérimentales

Synthèse de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe

Les complexes Cp'_2UO et Cp'_2UNMe ont été synthétisés par l'équipe expérimentales de R. A. Andersen. La synthèse s'effectue selon les protocoles suivants [189, 205] :

Cp'_2UO La réaction de la pyridine N-oxyde sur le complexeCp'_2U(bipyridine) permet de former le composé Cp'_2UO(py) (cf. figure C.1). L'ajout de la 4-(N, N-dimethylamino)pyridine (dmap) déplace la pyridine et donne le complexe Cp'_2UO(dmap), dont la structure RX a pu être établie. Afin de préparer le complexe Cp'_2UO sans base, les composés Cp'_2UO(py) ou Cp'_2UO(dmap) sont mis en présence de BPh_3 dans le toluène, ce qui entraîne la précipitation de BPh_3(py) ou BPh_3(dmap) ; le complexe Cp'_2UO peut alors être isolé. Selon les résultats expérimentaux, Cp'_2UO est monomérique en phase gazeuse.

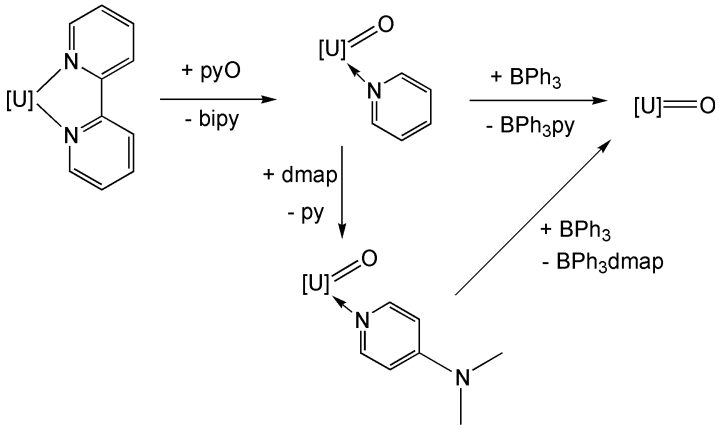


FIG. C.1: Synthèse de Cp'_2UO à partir de Cp'_2U(bipyridine)

Cp'_2UNMe La première étape de la synthèse consiste à préparer le diamide $Cp'_2U(NHMe_2)$ à partir du composé Cp'_2UMe_2 et de la méthylamine H_2NMe. Ce composé, mis en solution dans le benzène, est en équilibre avec Cp'_2UNMe, qui peut alors être isolé et purifié. D'après les données expérimentales, Cp'_2UNMe est monomérique en phase gazeuse. Ce complexe n'a pas été cristallisé ; cependant, le composé Cp'_2UN(p-tolyl) (p-tolyl= para $- MeC_6H_4$), préparé de façon identique, a pu être cristallisé et est monomérique à l'état solide.

Structure

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les complexes Cp'_2UO et Cp'_2UNMe n'ont pas été cristallisés. En revanche, la structure RX des composés Cp'_2UO(dmap) et Cp'_2UN(p-tolyl) a pu être établie et est présentée figure C.2. Les principaux paramètres structuraux sont rassemblés dans la table C.1. Dans la suite, nous supposerons que les caractéristiques structurales de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe sont proches de celles de Cp'_2UO(dmap) et Cp'_2UN(p-tolyl) respectivement.

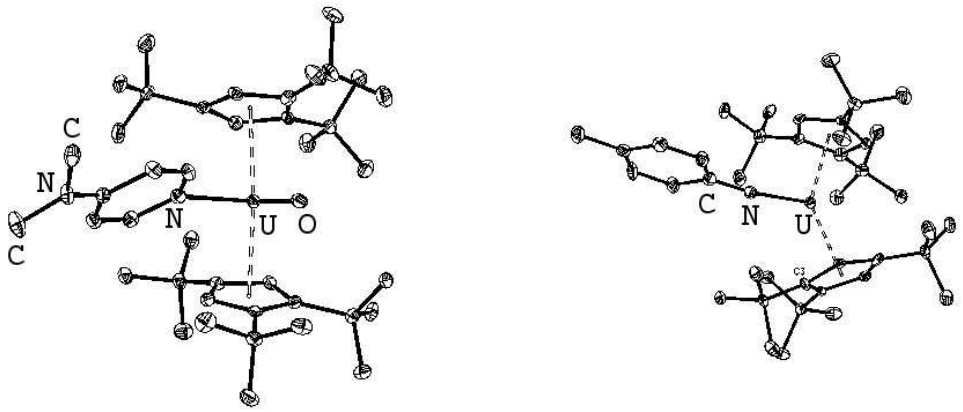


FIG. C.2: Structures RX des composés Cp'_2UO(dmap) (gauche) et Cp'_2UN(p-tolyl) (droite)

Nous pouvons remarquer que la distance $U...O$ dans Cp'_2UO(dmap) est équivalente aux distances $U...O$ dans les complexes $Cp^\star_2U(O)(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$ et $Cp^\star_2U(O)(N-2,6-iPr_2C_6H_3)$, obtenus par l'équipe de C. Burns, dans lesquels l'uranium est respectivement aux degrés d'oxydation +V et +VI [206]. En revanche, elle est supérieure aux distances $U...O$ dans les sels d'uranyle UO_2^{2+}, qui se situent entre 1.70 et 1.76 Å [77].

Dans le complexe Cp'_2UN(p-tolyl), la distance $U...N$ est du même ordre de grandeur que celles observées dans le complexe d'uranium (IV) $Cp^\star_2U(N-2,4,6-(tBu)_3C_6H_2)$ [187] et dans les composés d'uranium (VI) $Cp^\star_2U(O)(N-2,6-iPr_2C_6H_3)$ [206] et

	Cp'_2UO(dmap)	Cp'_2UN(p-tolyl)
$U...O$ ou $U...N$	$U...O$ 1.860(3)	1.988(5)
	$U...N$ 2.535(4)	
$U-N-CH_3$	/	172.3(5)
$<U...Cp'(cent)>$	2.61	2.53
$Cp'(cent)-U-Cp'(cent)$	142	142

TAB. C.1: Principaux paramètres structuraux des complexes Cp'_2UO(dmap) et Cp'_2UN(p-tolyl). Les distances sont en Å et les angles en degrés. $Cp'(cent)$ = centroïde du ligand Cp'.

$Cp^{\star}_2U(NPh)_2$ [186]. Enfin, ainsi que nous pouvons l'observer dans la table C.1, dans le complexe Cp'_2UN(p-tolyl), l'angle $U-N-CH_3$ est proche de 180°.

Réactivité

Selon les résultats expérimentaux, le composé Cp'_2UNMe réagit avec la benzophénone pour former Cp'_2UO et $Ph_2C=NMe$ (équation C.1). Cette réaction est immédiate, totale et irréversible à température ambiante. Expérimentalement, il est connu que la liaison CO dans $Ph_2C=O$ est plus forte que la liaison CN dans $Ph_2C=NMe$ d'environ 30 kcal.mol^{-1} [207]. A partir de ces données, nous pouvons déduire que la liaison UO dans Cp'_2UO est plus forte que la liaison UN dans Cp'_2UNMe.

$$Cp'_2UNMe + Ph_2C=O \longrightarrow Cp'_2UO + Ph_2C=NMe \tag{C.1}$$

Cp'_2UO ne réagit pas avec le diméthyl- ou le diphénylacétylène $R'C \equiv CR'$ ($R'=Me$ ou Ph). En revanche, en présence de Cp'_2UNMe la formation du produit de cycloaddition $Cp'_2U[N(Me)CR'=CR']$ selon l'équation C.2 est immédiate à température ambiante. Cette réaction est irréversible : en présence d'un alcyne dans le milieu réactionnel, aucun échange n'est observé. La structure expérimentale et les principaux paramètres géométriques du composé $Cp'_2U[N(Me)CR'=CR']$ sont présentés figure C.3.

$$Cp'_2UNMe + R'C \equiv CR' \longrightarrow Cp'_2U[N(Me)CR'=CR'] \; (R'=Me, Ph) \tag{C.2}$$

En ce qui concerne l'activation de liaisons simples, Cp'_2UO réagit avec les composés Me_3SiX ($X=Cl, Br, I, CN$), pour former les complexes $Cp'_2U(OSiMe_3)(X)$ (équation C.3). Le complexe Cp'_2UO permet donc d'activer des liaisons simples de type $Si-X$. Dans le cas où $X=CN$, la structure RX du produit d'activation a pu être établie et est présentée figure C.4 ; nous pouvons remarquer que l'angle $U-O-Si$ est proche de 180 degrés. En revanche, Cp'_2UNMe ne réagit pas avec Me_3SiX. Enfin, sous pression de

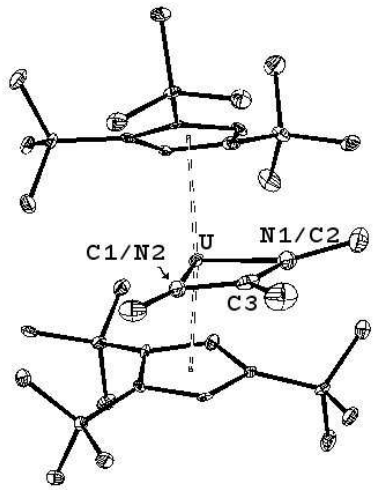


FIG. C.3: Structure RX du composé $Cp'_2U[N(CH_3)CMe = CMe]$.
La position de l'azote dans le métallacycle n'a pas pu être déterminée. Distances (Å) et angles (degrés) : $< U...X >$ 2.55, $U...N1/C2$ 2.202(6), $U...C1/N2$ 2.270(6), $C3...N1/C2$ 1.410(9), $C3...C1/N2$ 1.390(9), $N1/C2 - U - C1/N2$ 65.1(2), $N1/C2 - C3 - C1/N2$ 118.5(7).

dihydrogène, aucune réaction entre Cp'_2UO et H_2 n'est observée.

$$Cp'_2UO + Me_3SiX \longrightarrow Cp'_2U(OSiMe_3)(X)\ (X = Cl, Br, I, CN) \tag{C.3}$$

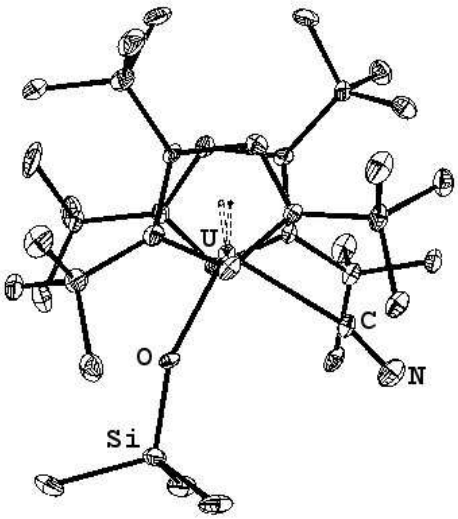


FIG. C.4: Structure RX du composé $Cp'_2U(OSiMe_3)(CN)$..
Distances (Å) et angles (degrés) : $< U...X >$ 2.51, $U...O$ 2.104(4), $U...C$ 2.415(6), $O-U-C$ 86.6(2), $U - O - Si$ 160.6(3), $U - C - N$ 164.5(7).

C.1.3 Objectifs de l'étude théorique

Dans les complexes Cp'_2UX ($X = O$ ou NMe), la liaison UX est formellement double et l'uranium est au degré d'oxydation +IV. Par conséquent, ces deux complexes sont isoélectroniques. Cependant, leur réactivité vis-à-vis des acétylènes et des composés du type Me_3SiX est différente. De plus, la réactivité de Cp'_2UNMe avec la benzophénone semble indiquer que la liaison UO est plus forte que la liaison UN. L'objectif de ce chapitre est donc de comprendre la différence de réactivité entre ces deux composés isoélectroniques : peut-elle être expliquée simplement par des facteurs stériques, ou est-elle due à une nature différente des liaisons UO et UN ?

La première partie de cette étude sera donc consacrée à la détermination de la nature des liaisons UX dans les complexes Cp'_2UX ($X = O$ ou NMe). Après avoir validé l'utilisation de la DFT, nous analyserons la nature des liaisons grâce à la méthode NBO. Dans une seconde partie, à partir de l'étude de la réaction C.1, nous comparerons les forces des liaisons UO et UN et déterminerons pourquoi Cp'_2UO ne réagit pas avec le diméthylacétylène (réaction C.2). Enfin, l'exploration de la réactivité du complexe Cp'_2UO nous permettra de montrer que celle-ci est principalement gouvernée par des facteurs thermodynamiques.

C.2 Structure électronique de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe

Les complexes Cp'_2UO et Cp'_2UNMe, bien qu'isoélectroniques, présentent une réactivité différente. L'une des hypothèses permettant de rationnaliser cette observation est d'ordre électronique : la différence de réactivité serait due à la nature différente des liaisons UO et UN dans ces composés. Afin de vérifier cette proposition, il est nécessaire de déterminer la structure électronique à l'état fondamental des complexes Cp'_2UO et Cp'_2UNMe. Tout d'abord, nous validerons l'emploi de la DFT pour la description des propriétés électroniques de Cp'_2UO et Cp'_2UNMe. Nous comparerons ensuite les géométries optimisées aux structures expérimentales et analyserons la nature des liaisons UO et UN dans les deux complexes. Dans la suite de cette étude, le ligand Cp' ($Cp' = \eta^5 - 1,2,4 - (Me_3C)_3C_5H_2$) sera modélisé par Cp.

C.2.1 Validité de la DFT

Dans les composés Cp_2UO et Cp_2UNMe, l'uranium est à l'état d'oxydation +IV. Sa configuration électronique à l'état fondamental est donc $[Rn]7s^06d^05f^2$. En toute rigueur, ces complexes devraient donc être traités avec des méthodes multiréférentielles, qui permettraient de répartir les deux électrons de valence de l'uranium sur les sept orbitales

$5f$. Cependant, la taille des systèmes étudiés ne permet pas d'employer les méthodes post Hartree-Fock pour l'optimisation des géométries et le calcul des grandeurs thermodynamiques de réaction. C'est pourquoi nous avons choisi d'employer la DFT.

Un préliminaire indispensable consiste donc à déterminer la validité de la DFT pour l'évaluation des propriétés électroniques à l'état fondamental des complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe. Pour ce faire, nous comparerons les résultats obtenus en DFT avec des calculs obtenus par des méthodes multiréférentielles.

Lors de cette étude, les calculs multiréférentiels ont été effectués avec la suite de programmes MOLCAS 5.4 [208]. Deux programmes ont été utilisés : l'algorithme RASSCF, qui permet de calculer des fonctions d'onde multiréférentielles au niveau CASSCF, et le programme NOSCF [115], développé à Toulouse, qui génère des orbitales locales optimisées au niveau CASSCF. L'atome d'uranium a été traité par un potentiel modèle *ab initio* (AIMP) incluant 78 électrons dans le coeur, avec la base d'orbitales associée [209]. Enfin, les atomes C, N, O et H ont été représentés par des bases de type ANO [210].

Afin de réduire la taille des systèmes considérés, l'étude a été effectuée dans le groupe de symétrie C_S. Le plan de symétrie est le plan bissecteur des ligands Cp.

Détermination de la multiplicité de spin

Selon la littérature, la plupart des complexes d'uranium (IV) à l'état fondamental présentent deux électrons non appariés localisés dans deux orbitales $5f$ pures. Nous allons à présent vérifier que c'est également le cas pour Cp_2UO.

La géométrie du complexe Cp_2UO a été optimisée en DFT, selon la méthode proposée dans le chapitre B, pour une multiplicité de spin 1 ou 3. Dans les deux cas, aucune contamination de spin n'est observée. Les deux géométries optimisées sont similaires ; les distances diffèrent de moins de 0.1 Å. La configuration triplet est la plus stable d'environ 40 kcal.mol^{-1}.

A partir de la géométrie optimisée en DFT dans le cas du triplet, un calcul « simple point » NOSCF corrélé au niveau CASSCF[2,7] permet d'évaluer les stabilités relatives des différentes configurations possibles, en fonction de la symétrie de spin et d'espace. Ce calcul indique que l'état fondamental est un triplet symétrique par rapport au plan équatorial ; le triplet antisymétrique est plus haut en énergie d'environ 0.3 kcal mol^{-1}. Enfin, les deux configurations singulet sont déstabilisées de plus de 10 kcal.mol^{-1} par rapport aux configurations triplet. Ceci permet de confirmer que la configuration fondamentale du complexe Cp_2UO est un triplet, où les deux électrons f sont non appariés.

L'écart énergétique entre les configuration triplet et singulet étant supérieur à 10 kcal.mol^{-1} dans le cas de Cp_2UO, nous supposerons par la suite que tous les complexes étudiés présentent une configuration triplet à l'état fondamental.

Evaluation du caractère multiréférentiel de l'état fondamental

Ainsi que nous l'avons mentionné dans le chapitre B, la théorie de la fonctionnelle de la densité s'applique en principe dans le cas d'un état fondamental non dégénéré. Afin de vérifier que c'est effectivement le cas pour le complexe Cp_2UO, la fonction d'onde à l'état fondamental triplet symétrique par rapport au plan a été déterminée au niveau CASSCF[2,7] pour la géométrie optimisée en DFT. Selon les résultats obtenus, le système peut être décrit correctement par un seul déterminant. Les deux électrons $5f$ sont alors répartis dans deux orbitales localisées sur l'uranium, dont l'une correspond à l'orbitale $5f_{2+}$ quasiment pure, et l'autre est une combinaison linéaire des orbitales $5f_{3-}$ et $5f_{1-}$(cf. figure C.5). Ceci indique donc que la présence des ligands Cp et O a induit une légère levée de dégénérescence des orbitales $5f$ de l'uranium.

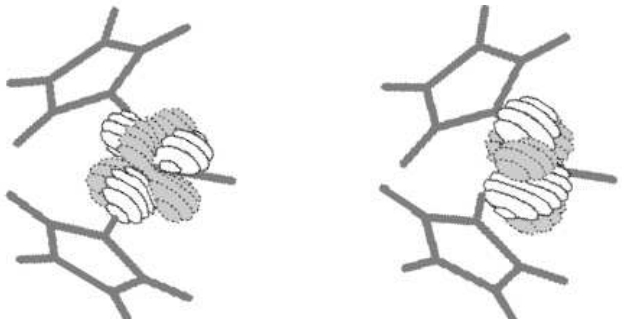


FIG. C.5: Orbitales occupées par les électrons $5f$ dans le complexe Cp_2UO.

D'après cette étude, la prise en compte de ces deux orbitales dans l'espace actif CASSCF devrait être suffisante pour décrire l'état fondamental de Cp_2UO. La géométrie du complexe Cp_2UO a donc été réoptimisée au niveau CASSCF[2,2]. A partir de la géométrie obtenue, correspondant à un minimum d'énergie au niveau CASSCF[2,2], un nouveau calcul « simple point » au niveau corrélé CASSCF[2,7] a été effectué. La fonction d'onde calculée pour le système à l'état fondamental triplet ne possède qu'un faible caractère multiréférentiel : elle est composée de deux déterminants, dont l'un est prédominant, avec un poids supérieur à 80%.

Ces résultats permettent de confirmer que l'état fondamental du complexe Cp_2UO possède un caractère multiréférentiel faible. Par conséquent, l'utilisation de la DFT pour décrire les propriétés électroniques de ce système est pertinente. La même analyse, effectuée pour le complexe Cp_2UNMe, conduit à un résultat similaire. Nous supposerons donc par la suite que tous les complexes considérés dans ce chapitre peuvent être décrits au niveau DFT.

C.2.2 Analyse des liaisons UO et UN

Géométries optimisées et comparaison avec l'expérience

Les géométries des complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe ont été optimisées sans contrainte de symétrie en DFT. Les structures obtenues, présentées dans la figure C.6, sont très proches des géométries symétriques déterminées précédemment.

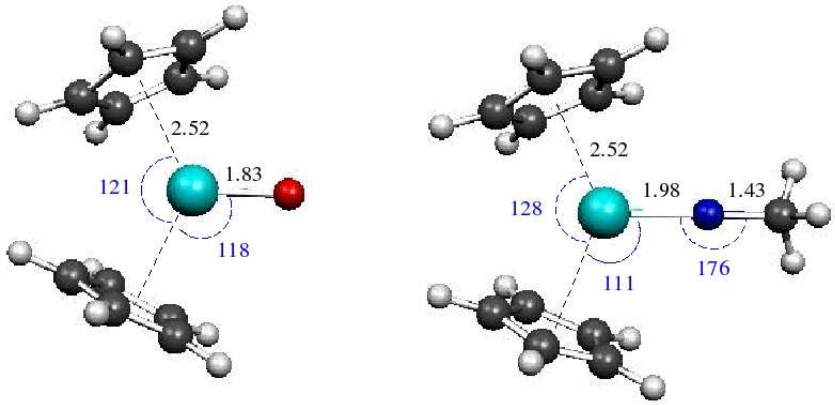


FIG. C.6: Géométries optimisées des complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe. Les distances sont en Å et les angles en degrés.

Dans le complexe Cp_2UO, la distance $U...O$ est similaires de la distance expérimentale (1.86 Å). Les distances $U...ct$ et les angles $ct...U...ct$ (ct =centroïde d'un ligand Cp) sont inférieurs aux valeurs expérimentales : ceci peut être attribué au fait que les ligands modèles Cp sont moins encombrants que les ligands réels Cp', si bien que la répulsion stérique entre deux cycles est faible.

En ce qui concerne le complexe Cp_2UNMe, la géométrie optimisée est en bon accord avec la structure expérimentale : la distance $U...N$ est similaire à la distance expérimentale (1.99 Å), et les atomes U, N et C sont presque alignés. La distance $N...C$ est typique d'une liaison $N-C$ simple.

Analyse NBO des liaisons UO et UN

Les deux complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe ont été analysés par la méthode NBO. Les résultats sont les suivants :

Cp_2UO Les charges NPA calculées pour l'uranium et l'oxygène sont respectivement de +2.49 et -1.11. L'analyse NBO indique la présence d'une liaison simple $\sigma(U-O)$, polarisée vers l'oxygène (24% U - 76% O). La liaison s'effectue par une orbitale $2p$ de l'oxygène et des orbitales $5f$ de l'uranium. Trois doublets, correspondant aux orbitales

atomiques $2s$ et $2p$ non liantes, sont localisés sur l'oxygène. Enfin, les deux électrons non appariés de l'uranium sont répartis dans deux orbitales $5f$ pures.

Selon l'analyse NBO au second ordre de perturbation, une donation importante des doublets de l'oxygène vers des orbitales vacantes de l'uranium peut être observée. Celle-ci s'effectue principalement vers les orbitales $5f$ de l'uranium. Aucune rétrodonation des électrons $5f$ de l'uranium n'est apparente.

Cp_2UNMe Dans le cas du complexe Cp_2UNMe, les charges NPA de l'uranium et de l'azote sont respectivement +2.38 et -1.15 ; la charge globale du ligand NMe est de -0.99. Selon l'analyse NBO, la liaison $U...N$ est une liaison double :

- la liaison $\sigma(U-N)$, non polaire (49%U -51%N), résulte de l'interaction entre une orbitale majoritairement $2p$ de l'azote et des orbitales $5f$ de l'uranium.

- la liaison $\pi(U-N)$ est polarisée vers l'azote (20%U - 80%N). Elle fait intervenir une orbitale $2p$ de l'azote et une combinaison linéaire des orbitales $6d$ et $5f$ de l'uranium.

La liaison simple $\sigma(N-C)$, légèrement polarisée vers l'azote (59%N-41%C), fait intervenir une orbitale hybride $2s-2p$ de l'azote. L'analyse indique également la présence sur l'azote d'un doublet non liant, formé à partir des orbitales $2s$ et $2p$. Enfin, les deux électrons non appariés de l'uranium sont répartis dans deux orbitales $5f$ pures.

L'analyse NBO au second ordre de perturbation indique une très forte donation du doublet de l'azote vers des orbitales vacantes du métal, principalement vers une orbitale hybride $7s-6d-5f$. A nouveau, aucune rétrodonation des électrons $5f$ de l'uranium n'est observée.

Interprétation Dans les complexes Cp_2UX $(X = O, NMe)$, la répartition des charges est donc similaire. Cependant, d'après les résultats de l'analyse NBO, la nature des liaisons uranium - ligand dans ces complexes est différente. Les deux schémas permettant de décrire la structure électronique de ces complexes sont présentés figure C.7).

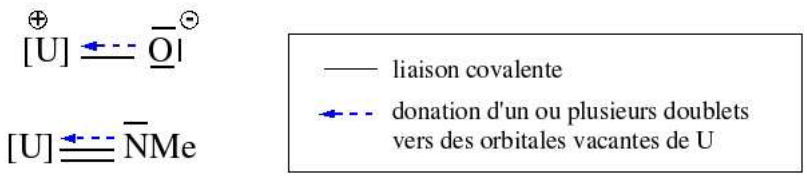


FIG. C.7: Structure électronique des complexes Cp_2UX $(X = O, NMe)$. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

Dans Cp_2UO, l'interaction $U...O$ s'effectue donc principalement par une liaison simple polarisée vers l'oxygène. En outre, les charges sur l'uranium et l'oxygène étant élevées

et la distance $U...O$ faible, l'interaction électrostatique entre les deux atomes est forte. Enfin, le complexe est stabilisé par une donation importante des doublets non liants de l'oxygène vers des orbitales vacantes de l'uranium. La liaison UO est donc une liaison de type « iono-covalente », qui peut être comparée à la liaison PO dans les phosphines [211].

En ce qui concerne le complexe Cp_2UNMe, la forme limite $U = N$ est prédominante ; de plus, la donation du doublet non liant de l'azote vers l'uranium est très importante, ce qui permet de justifier la géométrie quasiment linéaire de l'azote dans ce complexe. Enfin, la distance $U...N$ dans Cp_2UNMe étant supérieure à la distance $U...O$ dans Cp_2UO, l'interaction électrostatique entre l'azote et l'uranium devrait être relativement faible.

La liaison UN possède donc un caractère plus covalent que la liaison UO. Ceci peut être interprété qualitativement en comparant les électronégativités de l'oxygène et du ligand NMe : le premier est très électroattracteur, ce qui se traduit expérimentalement par une affinité électronique importante (1.46 eV) [51] ; en revanche, l'affinité électronique du groupe NMe est d'environ 0.02 eV, par conséquent ce ligand est moins électronégatif que l'oxygène. Les orbitales atomiques $2s$ et $2p$ de l'oxygène O^{2-} sont donc plus stabilisées énergétiquement que les orbitales du fragment NMe^{2-}. La figure C.8 présente le diagramme qualitatif d'interaction entre les fragments Cp_2U^{2+} et X^{2-} $(X = O, NMe)$. Pour plus de clarté, nous nous sommes placés dans le groupe de symétrie C_{2v}, ce qui suppose que, dans le complexe Cp_2UNMe, les atomes U, N et C sont alignés.

Ainsi qu'il a été mentionné dans le chapitre C, en première approximation, l'interaction entre deux orbitales est inversement proportionnelle à leur écart énergétique. Dans le complexe Cp_2UO, la liaison $\sigma(U-O)$, qui résulte de l'interaction entre l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène et les orbitales $5f$ et $6d$ de l'uranium, est fortement développée sur l'oxygène. En revanche, en raison de l'écart énergétique important entre les doublets $2p_x$ et $2p_y$ et les orbitales de l'uranium, l'interaction est trop faible pour donner lieu à la formation d'une liaison $\pi(U-O)$ covalente. Par conséquent, ces doublets restent non liants.

En ce qui concerne le complexe Cp_2UNMe, les orbitales du fragment NMe^{2-} sont plus proches énergétiquement des orbitales $5f$ et $6d$ de l'uranium. Par conséquent, la liaison $\sigma(U-N)$ est moins polarisée, et l'écart énergétique entre les doublets $2p_x$ et $2p_y$ et les orbitales de l'uranium est suffisament faible pour qu'une liaison $\pi(U-N)$ puisse être formée. Celle-ci est toutefois très développée sur l'azote.

Bilan

Les structures électroniques des complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe ont été déterminées. Selon nos résultats, bien que les répartitions de charges dans les deux complexes soient similaires, les liaisons UO et UN sont de nature différente. La liaison UO est une liaison « iono-covalente », composée d'une liaison simple $\sigma(U-O)$ polarisée vers l'oxygène et

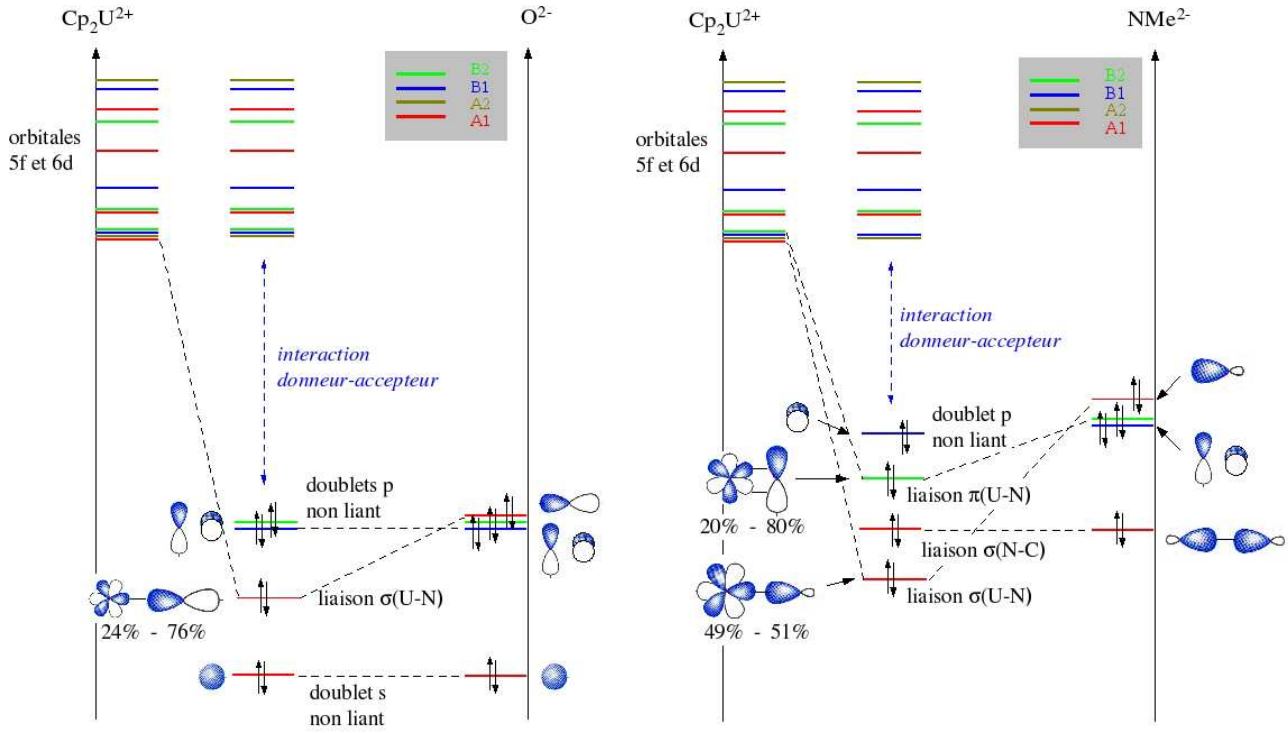


FIG. C.8: Diagramme d'interaction qualitatif entre les fragments Cp_2U^{2+} et X^{2-} $(X = O, NMe)$ dans le groupe de symétrie C_{2v}.

d'une forte interaction électrostatique entre l'uranium et l'oxygène. La forme mésomère $U^+ - O^-$ l'emporte donc sur la forme $U = O$. En revanche, dans le cas du complexe Cp_2UNMe , la structure dominante est $U = N$; la liaison possède donc un caractère plus covalent que dans le cas de Cp_2UO. Nous allons à présent déterminer si la nature différente des liaisons uranium - ligand permet d'expliquer la différence de réactivité de ces deux complexes.

C.3 Réactivité comparée de $Cp_2'UO$ et $Cp_2'UNMe$

L'objectif de cette section est de déterminer si la nature différente des liaisons UO et UN dans les complexes $Cp_2'UO$ et $Cp_2'UNMe$, confirmée dans le paragraphe précédent, est à l'origine de la différence de réactivité entre les deux complexes. Dans un premier temps, nous évaluerons les forces respectives des liaisons UO et UN en étudiant la réaction d'addition de la benzophénone sur $Cp_2'UNMe$, qui permet de former $Cp_2'UO$ (réaction C.1). Nous analyserons ensuite la différence de réactivité de $Cp_2'UO$ et $Cp_2'UNMe$ vis-à-vis de la cycloaddition du diméthylacétylène (réaction C.2).

C.3.1 Addition de la benzophénone sur Cp_2UNMe

Expérimentalement, $Ph_2C = O$ réagit avec Cp'_2UNMe pour donner Cp'_2UO et le composé $Ph_2C = NMe$. Cette réaction est immédiate et irréversible à température ambiante. A partir de ce résultat, les forces respectives des liaisons UO et UN dans les deux complexes seront évaluées ; nous montrerons que l'interaction électrostatique entre l'uranium et l'oxygène est extrêmement stabilisante. Le mécanisme de cette réaction sera ensuite déterminé.

Evaluation des forces des liaisons $U - O$ et $U = N$

L'enthalpie libre de la réaction d'addition de $Ph_2C = O$ sur Cp_2UNMe a été calculée en remplaçant les ligands expérimentaux Cp' par des cyclopentadiényles non substitués Cp. Selon nos résultats, cette réaction est exergonique de -26.5 kcal.mol^{-1}. Or, il est connu expérimentalement que la liaison CO dans $Ph_2C = O$ est plus forte que la liaison CN dans $Ph_2C = NMe$ d'environ 30 kcal.mol^{-1}. Afin de quantifier théoriquement cette différence, les enthalpies libres des réactions de dissociation $Ph_2C = O \rightarrow Ph_2C + O$ et $Ph_2C = NMe \rightarrow Ph_2C + NMe$ ont été calculées, les géométries de Ph_2C, O et NMe étant optimisées à l'état fondamental triplet. Selon les résultats obtenus, dans les composés $Ph_2C = O$ et $Ph_2C = NMe$, les enthalpies de dissociation des liaisons CO et CN sont respectivement de 152 kcal.mol^{-1} et 107 kcal.mol^{-1}.

D'après ces données, l'enthalpie de dissociation de la liaison UO dans Cp_2UO est supérieure d'environ 70 kcal.mol^{-1} à celle de la liaison UN dans Cp_2UNMe. Ce résultat est paradoxal : comment une liaison simple peut-elle être plus forte qu'une liaison double ?

Une interprétation qualitative peut être fournie à partir des schémas de liaison proposés figure C.7. Dans le complexe Cp_2UO, la distance $U...O$ est faible (1.83 Å), et les charges de l'uranium et de l'oxygène sont élevées. Par conséquent, l'interaction électrostatique entre U et O est très importante. En revanche, dans le cas de Cp_2UNMe, la distance $U...N$ est plus importante et la charge sur le métal diminue, si bien que l'interaction électrostatique entre l'uranium et l'azote est plus faible. Un calcul simple à partir des distances $U...O$ et $U...N$ et des charges NPA portées par l'uranium, l'oxygène et l'azote permet en effet d'évaluer la différence entre les deux interactions électrostatiques à environ 40 kcal.mol^{-1}.

Selon les résultats obtenus, dans le cas des complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe, l'interaction électrostatique entre U et O est donc plus stabilisante que la formation de la liaison covalente $\pi(U = N)$.

Détermination du mécanisme réactionnel

Afin de déterminer le mécanisme réactionnel de l'addition de $Ph_2C = O$ sur Cp_2UNMe, nous avons choisi de modéliser $Ph_2C = O$ par le formaldéhyde $H_2C = O$. Le profil énergétique obtenu est présenté figure C.9. Selon nos résultats, l'addition du formaldéhyle pour former Cp_2UO se déroule en quatre étapes, sans changement de degré d'oxydation du métal. Tout d'abord, le formaldéhyde se coordonne au centre métallique, pour donner l'adduit **1**, légèrement stabilisé par rapport aux réactifs séprarés. La liaison $\pi(C = O)$ s'insère ensuite dans la liaison $\pi(U = N)$ de Cp_2UNMe, ce qui conduit à la formation d'un métallacycle **2**. Cette réaction, très exergonique, est quasiment sans énergie d'activation et devrait donc être immédiate à température ambiante. Un état de transition à quatre centres conduit ensuite à la formation d'un adduit **3**, légèrement stabilisé par rapport au métallacycle **2**. L'énergie d'activation pour passer de **2** à **3** est faible ($\Delta G^{\ddagger} \simeq$ 14 kcal.mol^{-1}). Enfin, la décoordination de $H_2C = NMe$, endergonique d'environ 10 kcal.mol^{-1}, conduit à la libération du complexe Cp_2UO.

La réaction est globalement exergonique de -34.76 kcal.mol^{-1} et tous les états de transition sont situés sous la voie d'entrée. Par conséquent, l'addition du formaldéhyde sur Cp_2UNMe devrait être immédiate à température ambiante. La réaction devrait toutefois d'après nos calculs s'arrêter au complexe **3**, dans lequel $H_2C = NMe$ est coordiné à Cp_2UO. L'ajout d'un acide de Lewis, comme par exemplet BPh_3, devrait ensuite permettre de libérer le complexe Cp_2UO.

Les géométries optimisées des points stationnaires sur la surface de potentiel (intermédiaires réactionnels et états de transition) sont présentées figure C.10. Les principaux paramètres géométriques et électroniques sont rassemblés dans la table C.2. Notons que dans $H_2C = O$ libre, la distance $C...O$ est de 1.20 Å et les charges NPA sur l'oxygène et le carbone sont respectivement -0.49 et +0.21.

Coordination du formaldéhyde Selon nos calculs, l'addition du formaldéhyde sur Cp_2UNMe débute par la coordination du formaldéhyde sur le centre métallique, pour donner l'adduit **1**. Dans ce complexe, la liaison C_1O du formaldéhyde est légèrement allongée. La géométrie du fragment Cp_2UNMe n'est que peu modifiée par la coordination. L'angle $U - O - C_1$ de 120 degrés est typique de la coordination des aldéhydes et des cétones sur des acides de Lewis [212]. Le formaldéhyde et la liaison UN sont coplanaires si bien que l'orbitale $\pi^{\star}(C_1 = O)$ du formaldéhyde n'interagit pas avec l'azote.

D'après la table C.2, la coordination entraîne une légère diminution de la charge du métal, ainsi qu'une polarisation de la liaison $\pi(C_1 = O)$. Une analyse NBO de la structure **1** n'indique aucune liaison covalente entre l'uranium et l'oxygène ; par conséquent l'interaction $U...O$ est principalement électrostatique. Au second ordre de perturbation,

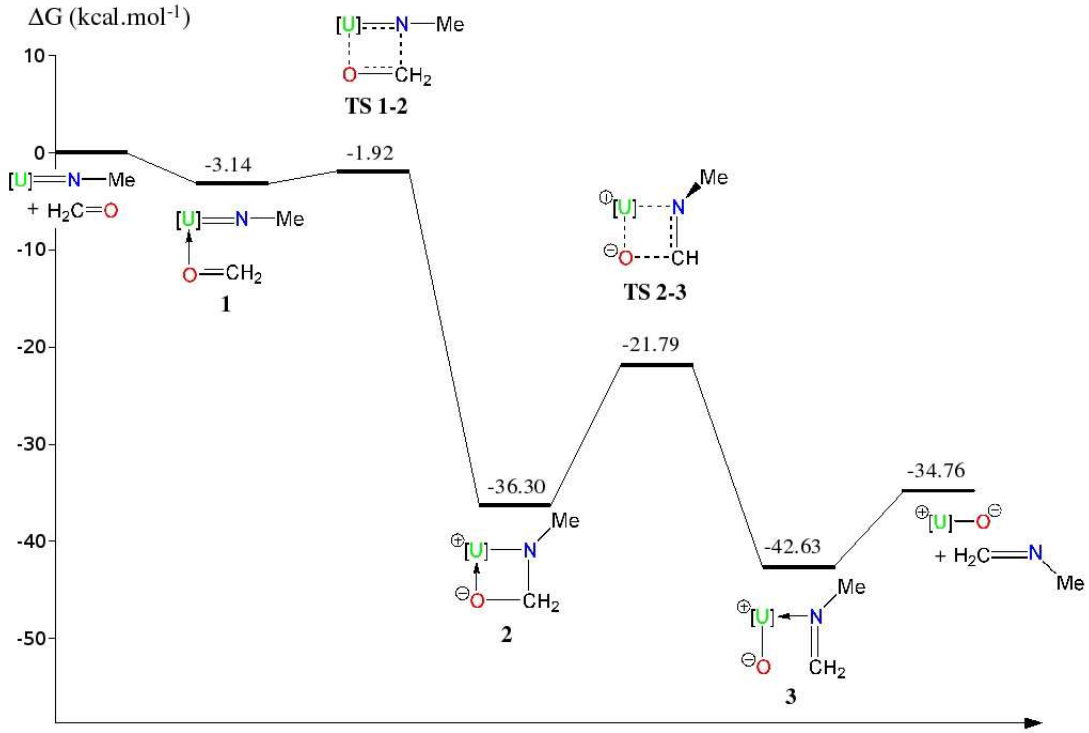


FIG. C.9: Profil énergétique d'addition du formaldéhyde sur Cp_2UNMe. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

une légère donation des doublets non liants de l'oxygène vers l'uranium peut en outre être observée, ce qui permet d'expliquer la diminution de la charge du métal. Selon nos calculs, la formation de l'adduit **1** est exergonique de 3.2 kcal.mol^{-1} à partir des réactifs séparés. Ceci indique que l'interaction $U...O$ est suffisament importante pour compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination du formaldéhyde.

Formation du métallacycle La rotation du formaldéhyde de 37 degrés en dehors du plan $O-U-N$ conduit à l'état de transition, noté **TS 1-2**. Par rapport à l'adduit **1**, seuls de légers changements géométriques sont observables : la distance $U...O$ est raccourcie de 0.04 Å et l'angle $U-O-C_1$ a diminué si bien que le carbone C_1 s'est rapproché de l'azote. En raison de la rotation du formaldéhyde, une faible délocalisation de la liaison $\pi(U=N)$ vers l'orbitale vacante $\pi^\star(C_1=O)$ est alors possible. Cette interaction, confirmée par une analyse NBO au second ordre de perturbation, suffit alors à rompre la liaison $\pi(C_1=O)$, ce qui entraîne l'insertion du formaldéhyde dans la liaison UN et la formation du métallacycle **2**. Selon nos calculs, l'état de transition **TS 1-2** est 1.2 kcal.mol^{-1} au-dessus de l'adduit **1**. Cette faible barrière est en accord avec les modifications géométriques minimes nécessaires pour passer de l'adduit à l'état de transition. Il est à noter qu'un mécanisme similaire a été proposé et validé théoriquement pour l'insertion

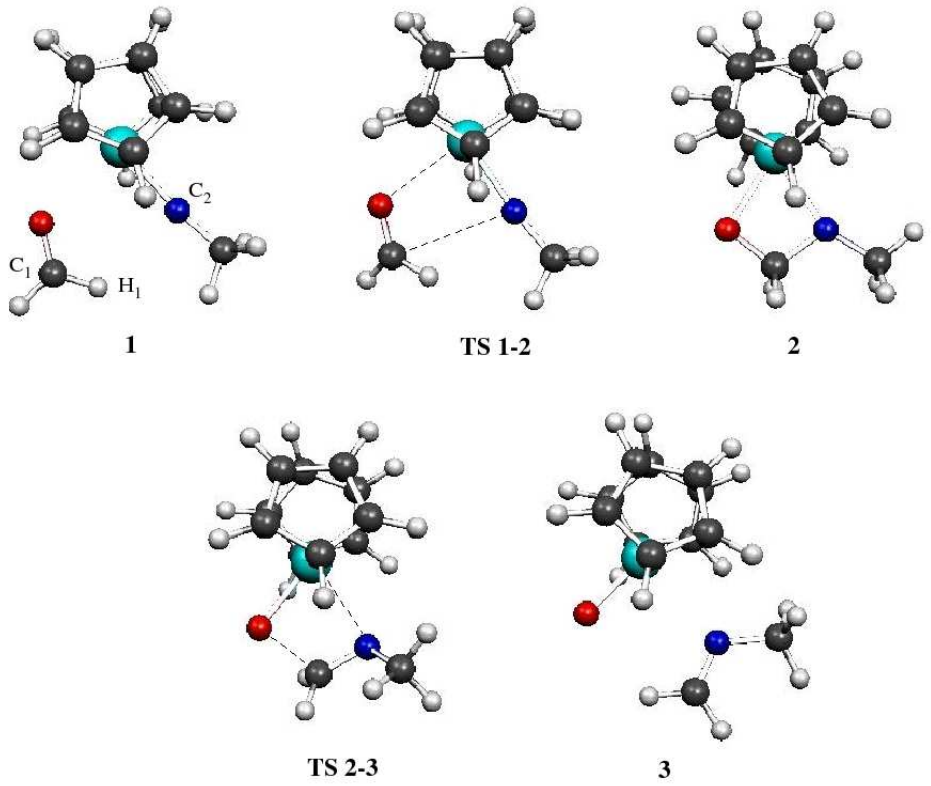


FIG. C.10: Addition de $H_2C = O$ sur Cp_2UNMe : Géométries optimisées des points stationnaires sur la surface de potentiel.

du formaldéhyde dans la liaison $Ce - H$ du complexe $Cp_2^{'}CeH$ [212].

Dans le le métallacycle **2**, les distances $U...N$ et $O...C_1$ augmentent d'environ 0.2 Å par rapport à l'adduit **1** et les distances $U...O$ et $N...C_1$ ont diminué. Les atomes U, O, C_1 et N sont coplanaires et l'azote n'est pas pyramidalisé. Dans ce complexe, les liaisons UN et UO sont formellement simples. Nous pouvons remarquer que la distance $U...N$ dans le métallacycle est identique aux distances $U...N$ observées expérimentalement pour le complexe $Cp_2^{\star}U[N(Ph)(CH_2Ph)]_2$ ($Cp^{\star} = C_5Me_5$) [200]. De même, la distance $U...O$ est similaire à celle de la liaison simple $U-O$ dans le complexe $Cp_2^{\star}U(O)(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$ (2.12 Å) [206].

Le schéma de liaison fourni par l'analyse NBO pour le composé **2** est représenté sur la figure C.11. Selon ce schéma, aucune liaison covalente n'est présente entre l'uranium et l'oxygène ; l'interaction entre les deux atomes est donc principalement électrostatique. L'analyse indique en revanche la présence d'une liaison simple $\sigma(U-N)$ fortement polarisée vers l'azote. Au second ordre de perturbation, une donation substantielle des doublets de l'oxygène et de l'azote vers des orbitales vacantes de l'uranium, principalement de symétrie f, est en outre observable. La délocalisation du doublet de l'azote permet de justifier sa planéité.

Structure	**1**	**TS 1-2**	**2**	**TS 2-3**	**3**
Distances					
$d(U...N)$	2.00	2.00	2.18	2.40	2.66
$d(N...C_2)$	1.43	1.44	1.44	1.46	1.45
$d(U...O)$	2.60	2.56	2.12	1.97	1.85
$d(O...C_1)$	1.22	1.23	1.42	1.81	3.15
$d(N...C_1)$	3.28	3.09	1.47	1.35	1.27
Angles					
$O-U-N$	87.8	87.1	65.7	71.6	86.5
$U-N-C_2$	172.5	167.9	155.2	118.9	126.8
Angles dièdres					
$U-O-C_1-N$	-0.7	4.2	0.3	14.9	-0.5
$U-O-C_1-H_1$	-0.4	37.7	120.7	139.3	178.2
$U-N-C_1-H_1$	-178.7	-147.3	-120.2	-122.8	-0.6
Charges NPA					
U	+2.31	+2.30	+2.38	+2.39	+2.44
N	-1.17	-1.16	-0.91	-0.80	-0.55
O	-0.50	-0.59	-0.88	-0.97	-1.16
C_1	+0.28	+0.26	+0.06	-0.04	-0.04

TAB. C.2: Addition de $H_2C = O$ sur Cp_2UNMe : Principaux paramètres géométriques et électroniques des points stationnaires sur la surface de potentiel.

Selon nos calculs, la formation de **2** à partir de l'adduit **1** est exergonique de 33.2 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit **1**. Ceci indique que la création de l'interaction électrostatique $U...O$ compense largement la rupture de la liaison $\pi(U = N)$, ce qui est en accord avec les résultats thermodynamiques obtenus précédemment.

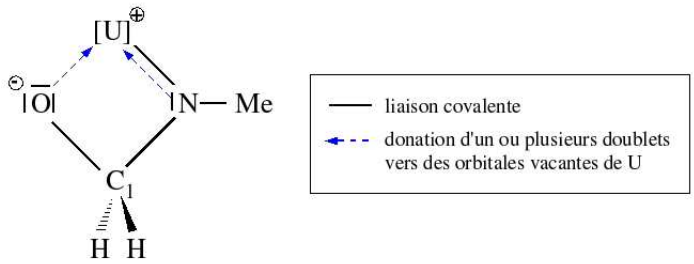


FIG. C.11: Structure électronique du métallacycle **2**. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

Formation de la N-méthyl méthanimine A partir du métallacycle **2**, une diminution des distances $U...O$ et $N...C_1$ et une augmentation des distances $U...N$ et $O...C_1$ conduisent à l'état de transition **TS 2-3**. Dans ce dernier, l'azote est pyramidalisé (l'angle

dièdre $U - C_1 - C_2 - N$ est de 39 degrés). Selon l'analyse NBO, les liaisons $\sigma(U - N)$ et $\sigma(C_1 - O)$ sont très polarisées vers l'azote et l'oxygène respectivement ; les liaisons $\sigma(U - O)$ et $\pi(C_1 = N)$ ne sont pas encore formées. Toutefois, l'analyse au second ordre de perturbation indique que la donation des doublets de l'oxygène vers des orbitales vacantes de l'uranium est beaucoup plus forte que dans le métallacycle **2**. Ceci est en accord avec la diminution de la distance $U...O$. De la même façon, l'allongement de la liaison $U - N$ se traduit par une diminution importante de la donation du doublet libre de l'azote vers l'uranium. La relocalisation du doublet libre sur l'azote permet d'expliquer la pyramidalisation de ce dernier. La déstabilisation relative de l'état de transition **TS 2-3** par rapport au métallacycle **2** est de 14.5 kcal.mol^{-1} ; la barrière est relativement haute en raison des modifications géométriques et électroniques importantes nécessaires pour passer du métallacycle à l'état de transition.

L'activation de la liaison $\sigma(U - N)$ et la création d'une liaison $\pi(C_1 = N)$ conduisent à la formation d'une molécule de $N-$méthyl méthanimine $H_2C = NMe$. Celle-ci reste coordinée sur le centre métallique pour donner l'adduit **3**. D'après la table C.2, la distance $U...O$ dans ce composé est similaire à celle du complexe Cp_2UO reportée précédemment. L'azote s'est éloigné du métal et est à nouveau plan. L'analyse NBO indique la formation d'une liaison simple $\sigma(U-O)$, fortement polarisée vers l'oxygène. En revanche, il n'y a plus de liaison covalente entre l'uranium et l'azote. L'interaction $U...N$ est donc principalement électrostatique ; selon l'analyse au second ordre de perturbation, la donation du doublet de N vers des orbitales vacantes de U est faible. La formation de l'adduit **3** est exergonique de 6.3 kcal.mol^{-1} par rapport au métallacycle **2**, ce qui peut être attribué à la formation de la liaison $\sigma(U - O)$.

Libération de $\mathbf{Cp_2UO}$ Enfin, la décoordination de $H_2C = NMe$, qui libère le complexe Cp_2UO, est endergonique de 7.9 kcal.mol^{-1} . Par conséquent, l'interaction $U...N$ dans l'adduit **C** est relativement forte, puisque sa perte n'est pas compensée par le gain d'entropie translationnelle. Ceci permet de comprendre pourquoi le complexe Cp_2UO a tendance à s'associer avec la pyridine et les bases azotées. Toutefois, l'ajout d'un acide de Lewis devrait permettre de décoordiner la $N-$méthyl méthanimine.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé l'enthalpie de la réaction C.4. Selon nos résultats, cette réaction est exergonique de 16.2 kcal.mol^{-1}. Par conséquent, en présence d'un acide de Lewis boré, la libération de Cp_2UO devrait être observée. BH_3 est donc un meilleur acide de Lewis que Cp_2UO.

$$\mathbf{3} + BH_3 \rightarrow Cp_2UO + H_2C = N(Me)(BH_3) \tag{C.4}$$

L'addition du formaldéhyde sur Cp_2UNMe est globalement exergonique de 34.8 kcal.mol^{-1}.

A partir des valeurs des enthalpies de dissociation des liaisons CO et CN disponibles dans la littérature, un bilan des liaisons formées et activées permet à nouveau d'estimer la différence de stabilité entre les liaisons UO et UN à environ 70 kcal.mol^{-1}.

Bilan

Grâce à l'étude de la réaction d'addition de la benzophénone sur Cp_2UNMe, nous avons montré que la liaison UO, bien que simple, est plus forte que la liaison UN. Ceci peut être expliqué par la présence d'une forte interaction électrostatique entre l'uranium et l'oxygène. De la même manière que les lanthanides, l'uranium semble donc ici conduire préférentiellement à des liaisons possédant un fort caractère ionique. Nous avons également pu déterminer que la réaction se produit par un mécanisme en plusieurs étapes sans changement de degré d'oxydation du métal. Ce mécanisme, qui passe par un intermédiaire de type métallacycle, s'apparente à celui de la métathèse des oléfines [213, 214]. Selon nos résultats, la force motrice la réaction d'addition de la benzophénonoe sur Cp_2UNMe, exergonique et sans barrière, est la formation de la liaison UO.

C.3.2 Cycloaddition du diméthylacétylène

D'après les résultats expérimentaux, le diméthylacétylène $MeC \equiv CMe$ réagit avec $Cp_2^{'}UNMe$ pour former un complexe métallacycle $[Cp_2^{'}UN(Me)CMe = CMe]$, dont la structure RX est présentée sur la figure C.3. La réaction est immédiate et irréversible à température ambiante. En revanche, en présence de $Cp_2^{'}UO$, aucune réaction n'est observée. L'objectif de ce paragraphe est de déterminer si la différence de réactivité des deux complexes est liée aux natures et aux forces différentes des liaisons UO et UN déterminées précédemment.

Les profils réactionnels de la cycloaddition du diméthylacétylène sur les complexes modèles Cp_2UO et Cp_2UNMe ont été déterminés et sont présentés figure C.12. Les géométries optimisées des points stationnaires sur les surfaces de potentiel sont présentées sur la figure C.13.

Selon nos résultats, la cycloaddition du diméthylacétylène sur Cp_2UNMe est facile cinétiquement et exergonique. Conformément aux données expérimentales, la formation du métallacycle $[Cp_2UN(Me)CMe = CMe]$ ($\mathbf{5}_N$) devrait donc être rapide et irréversible à température ambiante. Dans le cas de Cp_2UO, la réaction est accessible cinétiquement mais légèrement endergonique. La formation du métallacycle $[Cp_2UOCMe = CMe]$ ($\mathbf{5}_O$) ne devrait donc pas être observée.

Afin de comprendre la différence entre les deux profils réactionnels, il est nécessaire d'analyser les caractéristiques géométriques et électroniques des adduits de diméthylacé-

tylène $\mathbf{4}_N$ et $\mathbf{4}_O$, des produits de cycloaddition $\mathbf{5}_N$ et $\mathbf{5}_O$, et des états de transition y conduisant.

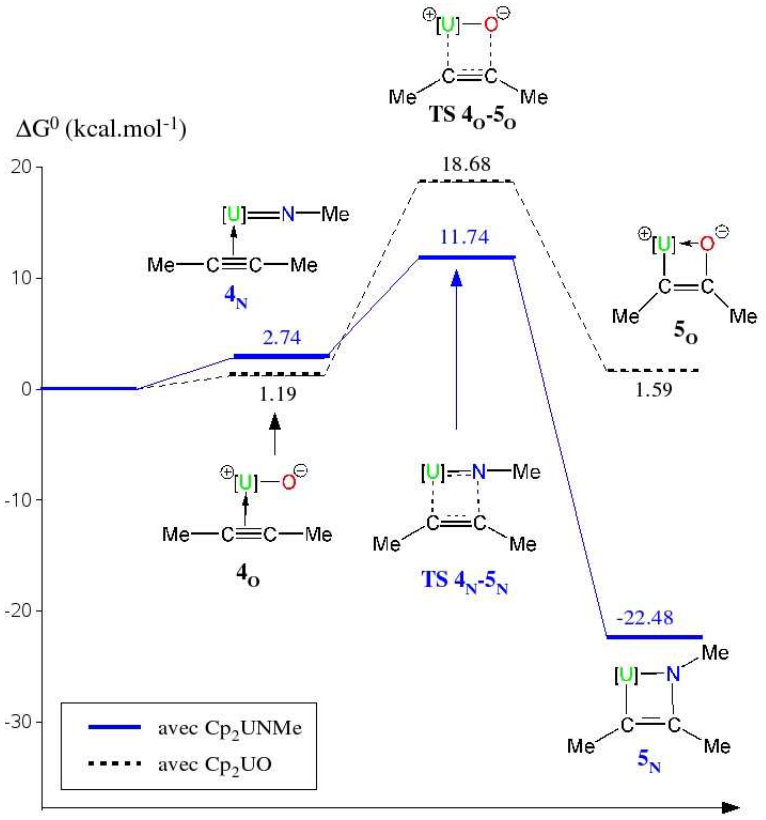


FIG. C.12: Profil énergétique de la cycloaddition du diméthylacétylène sur Cp_2UNO et Cp_2UNMe. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

Réaction avec Cp_2UNMe

Selon nos résultats, la réaction débute par une coordination du diméthylacétylène sur le centre métallique, pour donner le composé $\mathbf{4}_N$. Comme nous pouvons l'observer sur la figure C.13, la géométrie des réactifs n'est que peu affectée par la coordination : les liaisons UN et C_3C_4 sont activées de moins de 0.01 Å et les carbones C_3 et C_4 ne sont pas pyramidalisés. Les quatre atomes U, N, C_3 et C_4 sont coplanaires. Les charges NPA sur C_3 et C_4 sont respectivement -0.10 et 0.00, alors qu'elles étaient de -0.03 dans le diméthylacétylène libre. La coordination induit donc une légère polarisation de la liaison $\pi(C_3 \equiv C_4)$ en direction de C_3. L'analyse au second ordre de perturbation indique que l'interaction entre le diméthylacétylène et le centre métallique s'effectue par une donation d'une liaison $\pi(C_3 \equiv C_4)$ vers des orbitales vacantes de l'uranium. Cette interaction est quasiment suffisante pour compenser la perte d'entropie translationnelle due à la coordination, si bien que la formation de l'adduit $\mathbf{4}_N$ est légèrement endergonique.

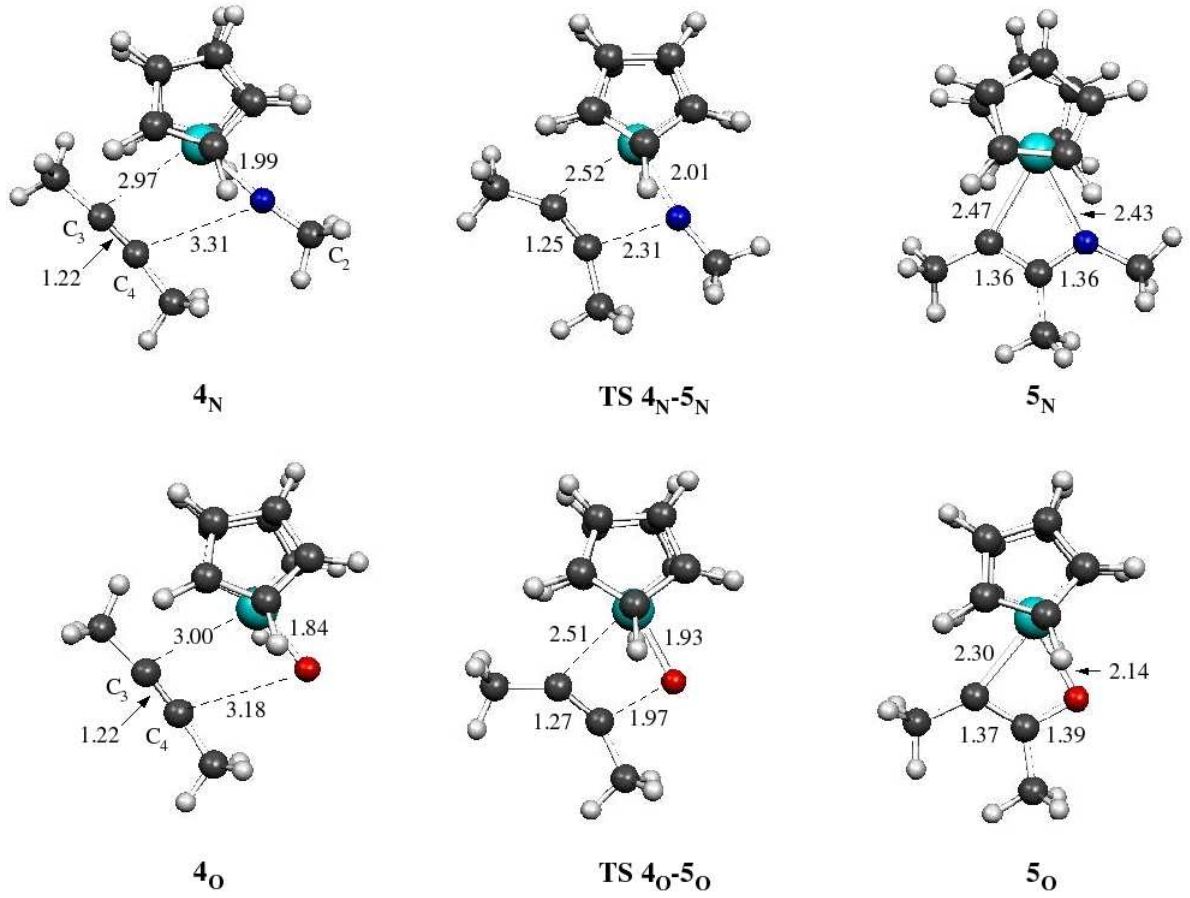


FIG. C.13: Cycloaddition du diméthylacétylène : Géométries optimisées des points stationnaires sur la surface de potentiel.

Une pyramidalisation des carbones C_3 et C_4 conduit ensuite à l'état de transition d'insertion **TS** $\mathbf{4}_N$-$\mathbf{5}_N$, dans lequel les liaisons UN et C_3C_4 sont à peine allongées (d'environ 0.03 Å) et les liaisons UC_3 et C_4N ne sont pas encore formées. D'un point de vue géométrique, cet état de transition peut donc être qualifié de précoce, ce qui est en accord avec le postulat de Hammond. Des modifications électroniques par rapport à l'adduit $\mathbf{4}_N$ sont toutefois observables : les charges NPA sur les carbones C_3 et C_4 sont respectivement -0.33 et +0.06, et selon l'analyse NBO la liaison $\pi(C_3 \equiv C_4)$ est polarisée vers le carbone C_3. De même, la liaison $\pi(U = N)$ est davantage polarisée vers l'azote. Les charges ont donc été relocalisées pour préparer à l'insertion du diméthylacétylène. Cet état de transition est stabilisé de 9.0 kcal.mol^{-1} par rapport à l'adduit $\mathbf{4}_N$.

L'insertion du diméthylacétylène permet de former le métallacycle $\mathbf{5}_N$. La géométrie optimisée de $\mathbf{5}_N$ est proche de la géométrie RX présentée figure C.3, cependant les distances $U...N$ et $U...C_3$ sont surestimées d'environ 0.2 Å par rapport aux distances expérimentales. Les distances $U...N$ et $U...C_3$ sont proches ; la distance $U...N$ est supérieure aux

distances $U...N$ dans le métallacycle **2** (cf. table C.2) et dans le complexe expérimental $Cp_2^\star U[N(Ph)(CH_2Ph)]_2$ [200]. Les distances $C_3...C_4$ et $C_4...N$ sont intermédiaires entre des liaisons simples et des liaisons doubles. Enfin, nous pouvons remarquer que l'azote n'est pas pyramidalisé.

L'analyse NBO propose deux formes mésomères limites pour décrire la structure $\mathbf{5}_N$, représentées sur la figure C.14. Le doublet de l'azote et la liaison $\pi(C_3 = C_4)$ sont délocalisées sur les trois centres C_3, C_4 et N, ce qui correspond à la formation d'un allyle. L'absence de liaison covalente $\sigma(U - N)$ justifie la distance importante entre l'uranium et l'azote et la planéité de ce dernier. L'interaction de l'allyle au métal se fait par la création d'une liaison $\sigma(U - C_3)$ polarisée vers le carbone, ainsi que par une légère donation du système π de l'allyle vers des orbitales vacantes du métal.

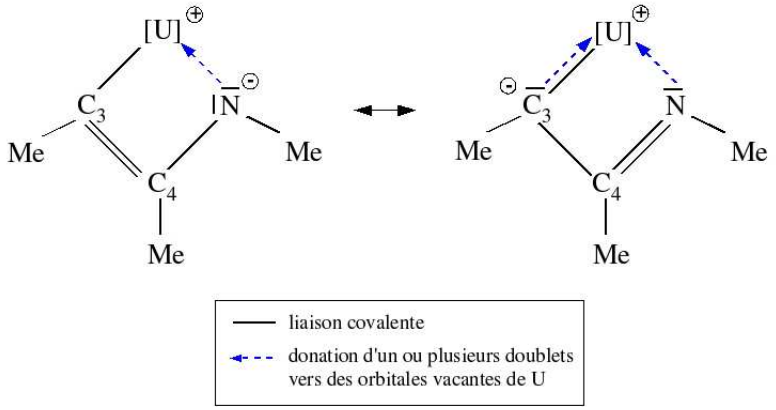


FIG. C.14: Structure électronique du métallacycle $\mathbf{5}_N$. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

La formation du métallacycle $\mathbf{5}_N$ à partir de l'adduit $\mathbf{4}_N$ est exergonique de 25.2 kcal.mol^{-1}. Sachant que le bilan global de la rupture d'une liaison triple $\pi(C \equiv C)$ et de la formation d'une liaison $\sigma(C - N)$ est exergonique d'environ 17 kcal.mol^{-1}, ceci indique que la délocalisation du système π dans l'allyle ainsi que la création d'une liaison $\sigma(U - C)$ permettent de compenser l'activation de la liaison UN.

Réaction avec Cp_2UO

La structure de l'adduit $\mathbf{4}_O$ est similaire à celle de l'adduit $\mathbf{4}_N$. Comme dans ce dernier, les géométries des réactifs sont quasiment inchangées par la coordination : les distances $U...O$ et $C_3...C_4$ augmentent d'environ 0.02 Å et les carbones C_3 et C_4 ne sont pas pyramidalisés. Selon une analyse NBO, la liaison $\pi(C_3 \equiv C_4)$ est légèrement polarisée vers C_3 et la coordination s'effectue par la donation de la liaison $\pi(C_3 \equiv C_4)$ vers des orbitales vacantes de l'uranium. La formation de l'adduit $\mathbf{4}_O$ est exergonique de 1.2 kcal.mol^{-1}, ce

qui indique que la création d'une interaction entre le diméthylacétylène et l'uranium est suffisante pour compenser la perte d'entropie translationnelle.

A l'état de transition **TS** $\mathbf{4}_O$-$\mathbf{5}_O$, nous pouvons remarquer que les liaisons UO et C_3C_4 sont plus allongées que dans la structure **TS** $\mathbf{4}_N$-$\mathbf{5}_N$. L'état de transition est donc légèrement plus tardif dans que précédemment, ce qui est en accord avec le postulat de Hammond. L'analyse NBO indique que les liaisons covalentes $\sigma(U-O)$ et $\pi(C_3 \equiv C_4)$ sont toujours présentes dans la structure **TS** $\mathbf{4}_O$-$\mathbf{5}_O$; cependant, elles sont très polarisées vers O et C_3 respectivement. La barrière d'activation est plus haute que dans le cas de Cp_2UNMe, ce qui peut être relié aux modifications géométriques et électroniques plus importantes nécessaires pour passer de l'adduit $\mathbf{4}_O$ à l'état de transition **TS** $\mathbf{4}_O$-$\mathbf{5}_O$.

Cet état de transition conduit à la formation du métallacycle $\mathbf{5}_O$. Dans ce dernier, la distance $U...O$ est identique à celle observée dans le complexe **2** (cf. table C.2) et dans le composé expérimental $Cp_2^\star U(O)(O-2,6-iPr_2C_6H_3)$ (2.12 Å) [206]. La distance $C_3...C_4$ est légèrement supérieure à celle d'une liaison double $C=C$ standard ; cependant, contrairement au cas du métallacycle azoté $\mathbf{5}_N$, la distance $C_4...O$ est typique d'une liaison $C-O$ simple. Dans le complexe $\mathbf{5}_O$, la forme limite énolate semble donc être dominante.

Ce schéma de liaison est confirmé par une analyse NBO (cf. figure C.15), qui indique en outre la rupture de la liaison $\sigma(U-O)$ et la formation d'une liaison $\sigma(U-C)$ fortement polarisée vers le carbone. Les charges NPA sur l'oxygène et l'uranium sont respectivement de -0.83 et +2.31. Par conséquent, l'interaction électrostatique entre U et O devrait diminuer par rapport au complexe Cp_2UO. Selon l'analyse au second ordre de perturbation, une donation de deux doublets de l'oxygène vers des orbitales vacantes de l'uranium contribue en outre à la stabilisation du complexe. Le troisième doublet de l'oxygène est partiellement délocalisé vers la liaison $\pi^\star(C_3=C_4)$, ce qui explique que cette dernière est légèrement allongée.

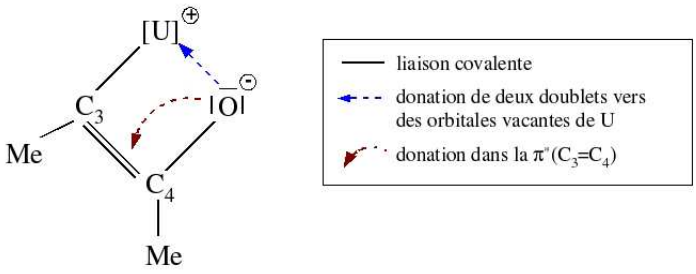


FIG. C.15: Structure électronique du métallacycle $\mathbf{5}_O$. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

La formation du métallacycle est légèrement endergonique. Or, selon la littérature, le bilan global de la rupture d'une liaison triple $\pi(C \equiv C)$ et de la formation d'une liaison $\sigma(C-O)$ est exergonique de 30 kcal.mol^{-1}. Par conséquent, ceci indique que la

formation d'une liaison $\sigma(U-C)$ est très insuffisante pour compenser l'activation de la liaison $\sigma(U-O)$ et la perte d'une partie de l'interaction électrostatique entre U et O.

Bilan

Dans ce paragraphe, nous avons pu déterminer le mécanisme de la cycloaddition du diméthylacétylène sur les complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe. Selon nos résultats, la réaction se produit par un mécanisme de métathèse sans changement de degré d'oxydation de l'uranium. Nous avons également montré que la différence de réactivité entre Cp_2UO et Cp_2UNMe peut être expliquée par des facteurs thermodynamiques. En effet, les énergies d'activation des réactions sont basses, et les réactions sont donc sous contrôle thermodynamique. La formation du produit de cycloaddition $[Cp_2UN(Me)CMe=CMe]$ à partir de Cp_2UNMe et du diméthylacétylène est très exergonique. En revanche, dans le cas de Cp_2UO, la réaction est légèrement endergonique, ce qui peut être expliqué par la rupture de la liaison covalente $\sigma(U-O)$ ainsi que par la perte d'une partie de l'interaction électrostatique entre U et O. Cette étude permet donc de confirmer le résultat obtenu dans le paragraphe précédent, selon lequel la liaison UO dans Cp_2UO, bien que simple, est particulièrement forte.

C.4 Réactivité de Cp_2UO

D'après les résultats de la section précédente, la liaison $U-O$ dans le complexe $Cp_2^{'}UO$ est particulièrement forte, si bien que la cycloaddition du diméthylacétylène, thermodynamiquement défavorable, ne se produit pas. Le complexe $Cp_2^{'}UO$ n'est cependant pas inerte, puisqu' il a été montré expérimentalement qu'il peut activer la liaison $Si-Cl$ de Me_3SiCl, pour former le composé $Cp_2^{'}U(Cl)(OSiMe_3)$. En revanche, en présence de dihydrogène, la formation du complexe $Cp_2^{'}U(H)(OH)$ n'est pas observée.

Afin de comprendre la différence de réactivité de $Cp_2^{'}UO$ vis-à-vis du dihydrogène et de Me_3SiCl, un premier paragraphe sera consacré à l'étude de réactions d'activation de liaisons simples. A partir de l'analyse des réactions de $Cp_2^{'}UO$ avec le dihydrogène, le silane SiH_4 et le chlorosilane SiH_3Cl, nous montrerons que la réactivité de $Cp_2^{'}UO$ pour l'activation de liaisons simples est principalement gouvernée par la thermodynamique. Nous nous intéresserons par la suite à la réaction de $Cp_2^{'}UO$ avec les ylures de phosphore, qui permettrait de former des carbènes d'uranium par une réaction de type Wittig. Comme précédemment, $Cp_2^{'}UO$ sera modélisé par le complexe Cp_2UO.

C.4.1 Activation de liaisons simples

Expérimentalement, l'activation de Me_3SiCl par le complexe Cp'_2UO est immédiate et irréversible à température ambiante et donne le complexe $Cp'_2U(Cl)(OSiMe_3)$. En revanche, Cp'_2UO ne réagit pas avec le dihydrogène.

Détermination des profils réactionnels

Les profils réactionnels de l'activation de H_2 et SiH_3Cl (utilisé comme modèle pour Me_3SiCl) par le complexe Cp_2UO sont schématisés figure C.16. Selon nos résultats, les deux réactions débutent par la coordination de la molécule à activer sur le centre métallique, pour former les adduits $\mathbf{6}_H$ et $\mathbf{6}_{Cl}$. La réaction s'effectue ensuit par un mécanisme de métathèse ; les états de transition **TS** $\mathbf{6}_H$ **-** $\mathbf{7}_H$ et **TS** $\mathbf{6}_{Cl}$ **-** $\mathbf{7}_{Cl}$ sont déstabilisés de moins de 30 kcal.mol^{-1} par rapport aux adduits $\mathbf{6}_H$ et $\mathbf{6}_{Cl}$ respectivement, si bien que les deux réactions sont accesssibles cinétiquement. Les états de transition conduisent enfin à la formation des deux produits d'addition $Cp_2U(H)(OH)$ ($\mathbf{7}_H$) et $Cp_2U(Cl)(OSiH_3)$ ($\mathbf{7}_{Cl}$). D'après nos calculs, la formation de $\mathbf{7}_H$ est endergonique de plus de 10 kcal.mol^{-1}, et ne devrait donc pas être observée à température ambiante. Au contraire, l'activation de SiH_3Cl est très exergonique ; conformément aux données expérimentales, la formation de $\mathbf{7}_{Cl}$ devrait donc être irréversible à température ambiante. La différence de réactivité de Cp_2UO vis-à-vis du dihydrogène et du chlorosilane SiH_3Cl est donc liée à des facteurs thermodynamiques.

Afin de comprendre ce résultat, nous avons ajouté à cette étude un calcul intermédiaire portant sur l'activation de SiH_4 par Cp_2UO. Cette réaction, qui n'a pas été testée expérimentalement, devrait conduire à la formation du complexe $Cp_2U(H)(OSiH_3)$ ($\mathbf{7}_{Si}$). D'après la figure C.16, elle est légèrement endergonique. La substitution d'un premier hydrogène par un groupement silyle entraîne donc une diminution de l'enthalpie libre de la réaction d'activation d'environ 10 kcal.mol^{-1} ; la seconde substitution par un chlore induit une diminution plus conséquente, d'environ 35 kcal.mol^{-1}. Or l'enthalpie libre de la réaction dépend du bilan énergétique des liaisons ou interactions rompues et formées. A partir des grandeurs thermodynamiques calculées, les forces respectives des liaisons UH et UCl formées peuvent donc être estimées.

Evaluation des forces des liaisons UH et UCl

Les géométries optimisées des produits d'activation $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$ présentent plusieurs caractéristiques communes (figure C.17). Les distances $U...O$ sont d'environ 2.09 Å, ce qui est légèrement inférieur aux distances $U...O$ dans les complexes **2** et $\mathbf{5}_O$ étudiés précédemment. Dans les trois structures, l'uranium, l'oxygène et l'hydrogène ou le

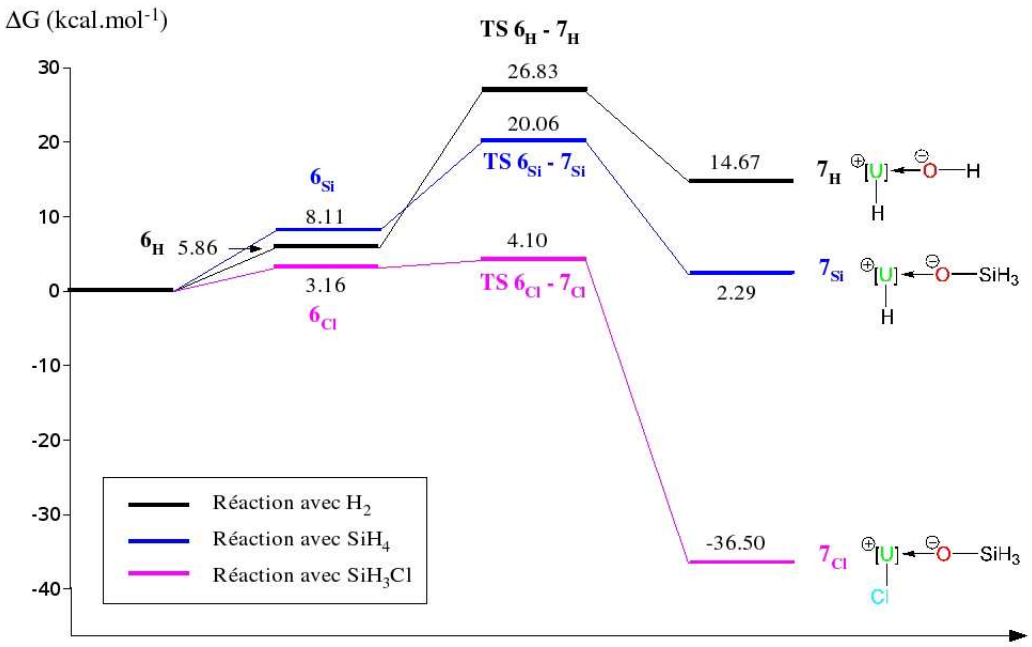


FIG. C.16: Profils énergétiques de l'activation de H_2, SiH_4 et SiH_3Cl par le complexe Cp_2UO. $[U]$ représente le fragment métallique Cp_2U.

silicium sont quasiment alignés, avec des angles $U-O-H$ ou $U-O-Si$ supérieurs à 170 degrés. Ces géométries sont similaires à la structure RX du complexe expérimental $Cp'_2U(OSiMe_3)(CN)$ (C.4).

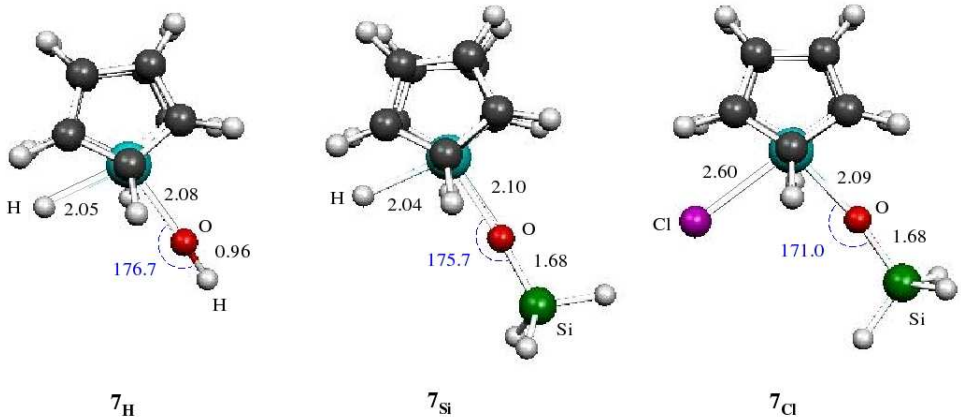


FIG. C.17: Activation de H_2, SiH_4 et SiH_3Cl par le complexe Cp_2UO. Géométries optimisées des produits d'activation $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$.

Une analyse NBO des composés $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$ n'indique aucune liaison covalente entre l'uranium et l'oxygène. Dans les trois complexes, la liaison $\sigma(U-O)$ a donc été rompue. Quel que soit le complexe considéré, la charge NPA portée par l'uranium est élevée (+2.27 à +2.47) et la charge de l'oxygène est très négative (-1.16 à -1.27) ; par

conséquent, une interaction électrostatique importante entre U et O est maintenue. En première approximation, nous estimerons que cette interaction est du même ordre dans les complexes $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$ et dans le composé initial Cp_2UO. Selon l'analyse au second ordre de perturbation, une légère donation des trois doublets non liants de O vers des orbitales vacantes du métal contribue en outre à la stabilisation des produits d'activation. L'absence de liaison covalente entre l'uranium et l'oxygène permet de justifier la géométrie linéaire de ce dernier.

Dans les composés $\mathbf{7}_H$ et $\mathbf{7}_{Si}$, la liaison covalente $\sigma(U-H)$ est polarisée vers l'hydrogène (25%U - 75%H). Dans le complexe $\mathbf{7}_{Cl}$, l'analyse n'indique en revanche aucune liaison covalente entre U et Cl. L'interaction entre ces deux atomes est donc principalement électrostatique ; l'analyse au second ordre de perturbation indique toutefois une donation de trois doublets de Cl vers l'uranium. Les schémas de liaison proposés par la NBO pour décrire les structures électroniques de $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$ sont rassemblés figure C.18.

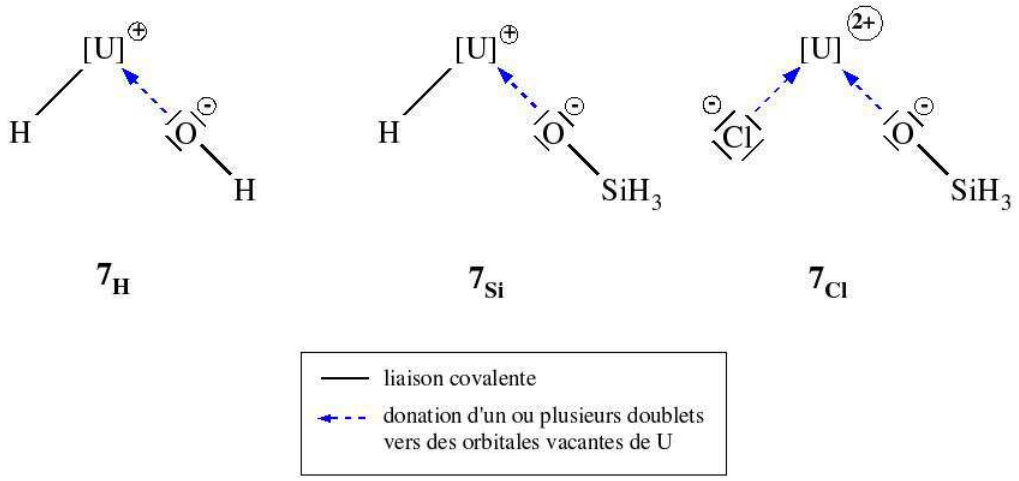


FIG. C.18: Schémas de liaison pour les complexes $\mathbf{7}_H$, $\mathbf{7}_{Si}$ et $\mathbf{7}_{Cl}$.

Afin d'évaluer les forces respectives de la liaisons $\sigma(U-H)$ et de l'interaction $U...Cl$ créées, il est à présent possible de dresser un bilan qualitatif des liaisons activées et formées lors des réactions d'activation. Pour les liaisons $\sigma(H-H)$, $\sigma(Si-H)$, $\sigma(Si-Cl)$ et $\sigma(O-Si)$, les enthalpies de dissociation moyennes sont selon la littérature d'environ 104, 92, 109 et 120 kcal.mol^{-1} respectivement (cf. annexe).

D'après nos calculs, l'activation du dihydrogène est endothermique d'environ 7 kcal.mol^{-1}, tandis que l'activation de SiH_4 est exothermique de 7 kcal.mol^{-1}. Selon la table C.3, la différence d'enthalpie entre ces deux réactions peut être attribuée à la force de la liaison $H-H$ par rapport à la liaison $Si-H$. En ce qui concerne le chlorosilane SiH_3Cl, l'enthalpie calculée est très négative. Ceci ne peut être expliquée que par la création d'une interaction $U...Cl$ forte. A partir des données de la table C.3, nous pouvons en effet es-

timer que l'interaction $U...Cl$ est plus forte que la liaison UH d'environ 50 kcal.mol^{-1}. Ceci indique que l'interaction électrostatique entre l'uranium et le chlore est extrêmement stabilisante.

Structure	$\mathbf{7}_H$	$\mathbf{7}_{Si}$	$\mathbf{7}_{Cl}$
Liaisons dissociées (BDE)	$\sigma(U-O)$	$\sigma(U-O)$	$\sigma(U-O)$
	$\sigma(H-H)$ (104)	$\sigma(Si-H)$ (92)	$\sigma(Si-Cl)$(109)
Liaisons formées (BDE)	$\sigma(U-H)$	$\sigma(U-H)$	interaction $U...Cl$
	$\sigma(O-H)$	$\sigma(O-Si)$(120)	$\sigma(O-Si)$ (120)
ΔH^O calculée	+7	-8	-46

TAB. C.3: Bilan des liaisons dissociées et formées lors de l'activation de H_2, SiH_4 et SiH_3Cl. Les enthalpies de dissociation moyennes (BDE) et les enthalpies libres de réaction calculées (ΔH^O) sont en kcal.mol^{-1}.

Bilan

Selon nos résultats, l'activation du dihydrogène et du chlorosilane par $Cp_2^{'}UO$ devraient se produire par un mécanisme de métathèse sans changement de degré d'oxydation du métal. Les deux réactions étant accessibles cinétiquement, la différence de réactivité de $Cp_2^{'}UO$ vis-à-vis de ces deux composés est due à des facteurs thermodynamiques. En effet, l'activation du dihydrogène conduit à la formation d'une liaison covalente $\sigma(U-H)$, qui ne suffit pas à compenser totalement l'activation des liaisons $\sigma(H-H)$ et $\sigma(U-O)$. En revanche, dans le cas du chlorosilane, la création d'une interaction électrostatique $U...Cl$ très forte permet de stabiliser le complexe $Cp_2U(Cl)(OSiH_3)$ formé. A nouveau, nous pouvons donc remarquer que l'uranium conduit préférentiellement à des liaisons possédant un fort caractère ionique.

C.4.2 Réaction avec les ylures de phosphore

Ainsi que nous l'avons remarqué dans la section C.2, la liaison UO dans le complexe $Cp_2^{'}UO$ peut être comparée à la liaison PO dans les phosphines. Or, selon la littérature [51], cette liaison est particulièrement forte. La formation d'un oxyde de phosphine constitue la force motrice de la réaction de Wittig, qui permet de synthétiser une alcène à partir d'un ylure de phosphore $Ph_3P = CR_1R_2$ (R_1, R_2 =groupe alkyle ou aryle) et d'une cétone (cf. figure C.19). Des études mécanistiques théoriques [215–217] ont montré que cette réaction commence par une cycloaddition de la cétone sur l'ylure de phosphore, qui conduit à la formation d'un intermédiaire cyclique. Une pseudorotation au niveau du phosphore, suivie d'une dissociation concertée, permet ensuite de libérer l'alcène formé et

l'oxyde de phosphine Ph_3PO. Nous pouvons remarquer que la dernière étape de dissociation peut être rapprochée du mécanisme de la cycloaddition du diméthylacétylène sur $Cp_2^{'}UO$, étudié précédemment.

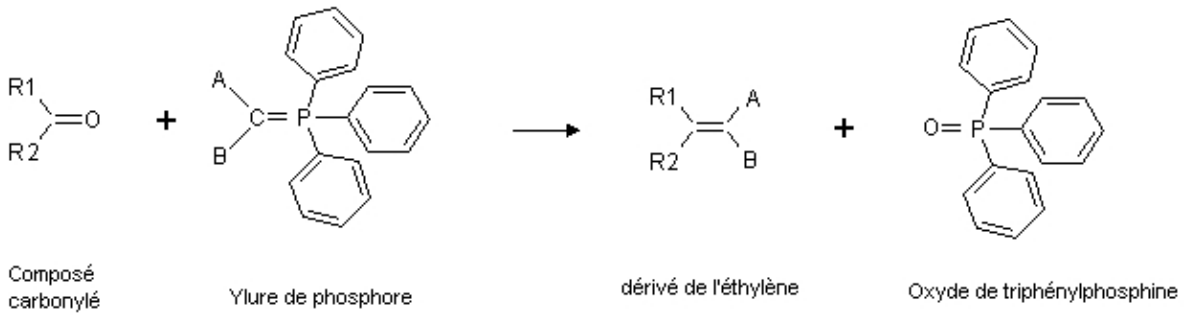


FIG. C.19: Réaction de Wittig.

Nous avons donc proposé une réaction similaire, qui conduirait, à partir du complexe $Cp_2^{'}UO$, à la formation de carbènes d'uranium $Cp_2^{'}UCR_1R_2$. Le schéma réactionnel correspondant est présenté figure C.20. L'idée est que la dissociation de la liaison UO dans le complexe $Cp_2^{'}UO$ devrait être compensée par la formation de la liaison PO de l'oxyde de phosphine.

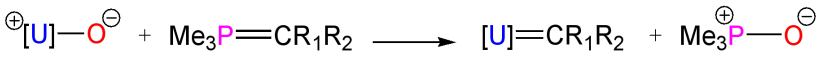


FIG. C.20: Réaction « pseudo-wittig » à partir de $Cp_2^{'}UO$. $[U]$ représente le fragment métallique $Cp_2^{'}$.

L'étude théorique de cette réaction a été effectuée dans le cas où R_1 et R_2 sont des groupes méthyle et silyle. Nous avons choisi de modéliser l'ylure de phosphore par le composé $Me_3P = CR_1R_2$. Les géométries des complexes $Cp_2UCR_1R_2$ ont été optimisées (cf. figure C.21) en supposant que les carbènes sont de type Schrock, c'est-à-dire que l'uranium reste au degré formel d'oxydation IV et que l'état fondamental du complexe est un triplet.

Dans les trois stuctures obtenues, la distance $U...C$ est d'environ 2.41 Å, ce qui est supérieur aux distances $U...O$ et $U...N$ dans les complexes Cp_2UO et Cp_2UNMe. Nous pouvons en outre remarquer que la coordination du carbène CR_1R_2 ne s'effectue pas de manière symétrique : l'angle $U - C - R_1$ est de l'ordre de 100 degrés, tandis que l'angle $U - C - R_2$ est supérieur à 130 degrés. Ceci peut être expliqué par des considérations orbitalaires : la rotation du carbène induit une meilleure interaction avec les orbitales du fragment métallique. En outre, dans les trois structures, l'un des hydrogènes des groupes

R_1 est proche du métal, et les liaisons correspondantes $C-H$ et $Si-H$ des groupes R_1 et R_2 sont légèrement activées, ce qui indique la présence d'une interaction de type agostique entre ces liaisons et des orbitales vacantes du métal. Ce type de structure est typique des carbènes de Schrock [192, 218].

Les enthalpies libres de réaction calculées sont présentées table C.4. Selon nos résultats, la réaction de Cp_2UO avec les ylures de phosphore est très endergonique. Ceci signifie donc que la formation de la liaison PO de l'oxyde de phosphine ne suffit pas à compenser l'activation de la liaison UO dans Cp_2UO. La formation de carbènes d'uranium par cette réaction ne devrait donc pas être observée expérimentalement.

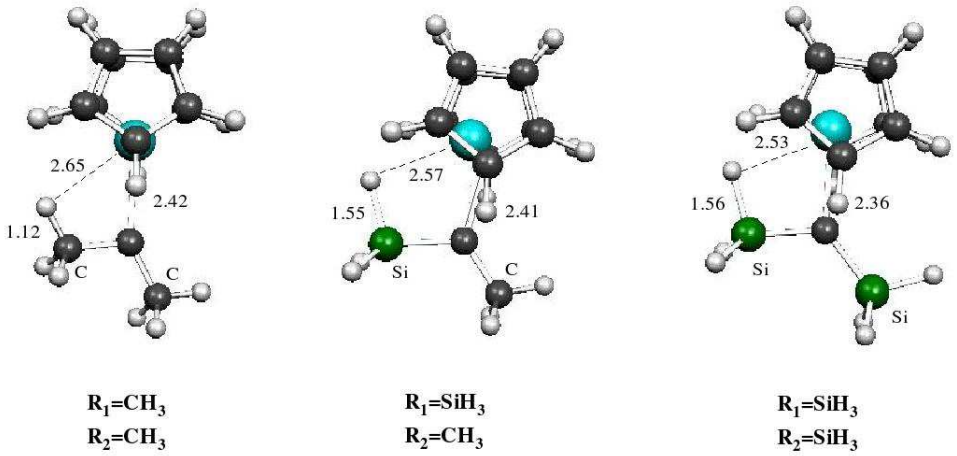


FIG. C.21: Géométries optimisées des carbènes d'uranium $Cp_2^{'}UCR_1R_2$ ($R_1, R_2 = Me, SiH_3$)

R_1	R_2	ΔG^0
CH_3	CH_3	+14.0
SiH_3	CH_3	+20.3
SiH_3	SiH_3	+24.8

TAB. C.4: Enthalpies libres calculées pour l'addition des ylures de phosphore $H_3P = CR_1R_2$ sur Cp_2UO (kcal.mol^{-1}).

Un examen attentif des fonctions d'onde révèle par ailleurs une forte contamination de spin dans les complexes $Cp_2^{'}UCR_1R_2$. Une analyse NBO indique en effet que l'un des électrons du carbène est transféré sur le métal. L'uranium est alors formellement au degré d'oxydation III. Le système à l'état triplet peut alors être décrit par au moins deux déterminants, correspondant aux deux structures électroniques représentées sur la figure C.22. On peut en outre supposer qu'il existe un état quintuplet proche en énergie de l'état triplet. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Lyon et al. sur les complexes méthylidène d'uranium [218].

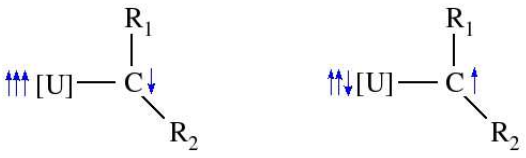


FIG. C.22: Structures électroniques possibles pour les complexes $Cp_2^{'}UCR_1R_2$.

Les complexes $Cp_2^{'}UCR_1R_2$, qui possèdent un caractère fortement multiréférentiel, ne peuvent donc pas être décrits de manière adéquate par la DFT. En accord avec la littérature, il est probable que les géométries obtenues soient correctes ; en revanche, des erreurs conséquentes peuvent être commises sur les énergies calculées. Nous atteignons donc ici les limites de la méthode proposée dans la section C.2.

Une perspective intéressante serait donc d'effectuer un calcul « simple point » au niveau CASSCF[2,7] sur la géométrie optimisée en DFT. Ceci permettrait de vérifier si la structure électronique proposée par la DFT, dans laquelle l'uranium est au degré d'oxydation III, correspond réellement à l'état fondamental. Le complexe carbène obtenu serait alors intermédiaire entre les carbènes de Schrock et de Fischer. Il est également possible que la DFT ait convergé sur un état excité, et que l'état fondamental fasse classiquement intervenir un uranium au degré d'oxydation IV. Dans ce cas, l'erreur commise par la DFT conduirait à une sous-estimation de la stabilité des complexes carbènes.

C.5 Conclusion

Selon nos résultats, les complexes $Cp_2^{'}UX$ $(X = O, NMe)$, bien qu'isoélectroniques, présentent une nature de liaison chimique UX différente. La liaison UO est « iono-covalente », composée d'une liaison simple $\sigma(U - O)$ polarisée vers l'oxygène et d'une interaction électrostatique entre l'uranium et l'oxygène. En revanche, dans le cas du complexe $Cp_2^{'}UNMe$, la liaison UN peut être décrite comme une liaison double polarisée vers l'azote.

De plus, nous avons montré que la liaison UO, bien que simple, est plus forte que la liaison UN d'environ 70 kcal.mol^{-1}, ce qui peut être expliqué par la force de l'interaction électrostatique entre l'uranium et l'oxygène. Ceci est à l'origine de la différence de réactivité de $Cp_2^{'}UO$ et $Cp_2^{'}UNMe$ vis-à-vis du diméthylacétylène. En effet, la formation du produit de cycloaddition $[Cp_2^{'}UN(Me)CMe = CMe]$ à partir de $Cp_2^{'}UNMe$ et du diméthylacétylène est très exergonique. En revanche, dans le cas de Cp_2UO, la réaction est légèrement endergonique, ce qui peut être expliqué par la rupture de la liaison covalente $\sigma(U - O)$ ainsi que par la perte d'une partie de l'interaction électrostatique entre U et O.

En raison de la force de la liaison UO, le complexe $Cp_2^{'}UO$ est donc très stable. Cependant, il n'est pas inerte chimiquement. L'étude de la réactivité de $Cp_2^{'}UO$ nous a permis de montrer que celle-ci est principalement gouvernée par la thermodynamique : en effet, la dissociation de la liaison UO doit être compensée par la formation de liaisons ou d'interactions métal - ligand fortes. En particulier, l'activation du chlorosilane Me_3SiCl est favorable thermodynamiquement en raison de la création d'une interaction électrostatique très stabilisante entre l'uranium et le chlore.

Enfin, il est à noter qu'une étude comparative des complexes Cp_2UX $(X = O, NMe)$ avec les complexes Cp_2MX $(M = Ti, Zr, Hf)$ est actuellement en cours afin de déterminer les différences et les similitudes des complexes organométalliques de uranium avec leurs analogues de métaux de transition. En particulier, l'influence de la covalence sur la réactivité des complexes sera analysée.

Cette étude nous a donc permis de montrer les potentialités de la DFT pour la détermination de mécanismes réactionnels et le calcul de grandeurs thermodynamiques et cinétiques. Toutefois, il faut rester vigilant quant à l'emploi de cette méthode, car elle ne s'applique que dans le cas de systèmes possédant un faible caractère multiréférentiel.

Chapitre D

Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons pu tester les potentialités de la chimie théorique pour la description des interactions métal - ligand et la détermination de mécanismes réactionnels dans le cas de complexes d'uranium. Selon nos résultats, les structures et les tendances réactionnelles déterminées expérimentalement sont reproduites correctement. La méthode théorique choisie permet également d'obtenir une analyse pertinente des structures électroniques de ces complexes. En particulier, la contribution des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques et son influence sur la stabilité et la réactivité des systèmes considérés a pu être établie.

Le premier chapitre était consacré à l'étude de la structure électronique et de la stabilité de complexes métallocènes d'uranium. En accord avec les données expérimentales, nous avons montré que l'uranium, contrairement aux métaux de transition d^0 et aux lanthanides, peut former des structures métallocènes « linéaires », dans lesquelles les deux ligands cyclopentadiényle sont parallèles. Ces composés ne peuvent être stables que grâce à la participation des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques. D'après notre analyse, dans ces complexes les liaisons formées sont d'autant plus covalentes que le degré d'oxydation de l'uranium augmente. Enfin, à partir de considérations orbitalaires, nous avons établi une analogie entre les métallocènes linéaires d'uranium et les complexes d'uranyle. Nous avons ainsi pu postuler la stabilité de plusieurs complexes de type $[UO_2L_5]^{(9-p)-}$ et $[Cp_2UL_5]^{(7-p)-}$ comportant cinq ligands anioniques dans le plan équatorial.

A partir de l'étude de la structure et la réactivité des deux complexes $Cp_2^{'}UO$ et $Cp_2^{'}UNMe$, nous avons pu valider l'utilisation de la DFT pour la détermination de mécanismes réactionnels et le calcul de grandeurs énergétiques. Nous avons montré que la différence de réactivité entre ces deux composés peut être expliquée par des natures de liaison différentes. D'après cette étude, il existe de nombreuses similitudes entre la réactivité des complexes organométalliques lanthanides et de l'uranium. En effet, les deux types de composés réagissent préférentiellement par des mécanismes de métathèse sans

changement de degré d'oxydation du métal. En outre, contrairement aux idées communes, l'uranium semble également développer des interactions fortes avec les ligands très électronégatifs comme l'oxygène ou le chlore. La participation des orbitales $5f$ de l'uranium aux liaisons chimiques n'induit donc pas systématiquement une augmentation conséquente de la covalence.

Ces deux études nous donc ont permis d'illustrer l'ambivalence de l'uranium en chimie organométallique. En effet, dans les complexes considérés, les interactions de l'uranium avec les ligands conduisent à des liaisons intermédiaires, ni totalement ioniques comme avec les lanthanides, ni covalentes comme avec les métaux de transition. En outre, la covalence des liaisons semble être liée non seulement à l'électronégativité des ligands considérés, mais également à leur symétrie et au degré d'oxydation de l'uranium. Par conséquent, l'interaction entre l'uranium et les différents ligands est extrêmement complexe, et ne peut pas être modélisée simplement par des méthodes semi-empiriques ou mésoscopiques. L'apport de la chimie quantique se révèle donc ici indispensable.

Enfin, des études concernant l'applicabilité de la méthode proposée à d'autres actinides, comme le thorium, le plutonium ou les actinides mineurs peuvent être envisagées. En particulier, des résultats théoriques semblent indiquer que dans le cas du thorium, la participation des orbitales $5f$ est faible ; le thorium se rapprocherait donc des métaux de transition. En revanche, contrairement à ces derniers, les liaisons métal - ligand formées sont très ioniques. Une perspective intéressante serait alors de déterminer si les différences observées par rapport à l'uranium se traduisent par des changements conséquents au niveau de la réactivité des complexes.

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche menés par O. Eisenstein, L. Maron et L. Perrin sur l'étude théorique de la structure et de la réactivité des lanthanides. La méthode théorique proposée, qui donne d'excellents résultats pour la réactivité stoechiométrique des lanthanides, a pu être appliquée pour étudier deux grands types de réactions catalytiques : l'hydrofonctionnalisation d'alcènes et la polymérisation de monomères polaires. Nous avons ainsi pu non seulement proposer et valider les mécanismes impliqués dans ces réactions, mais également étudier l'effet de possibles réactions secondaires non productives. Les résultats obtenus nous ont permis de confirmer la tendance des lanthanides à établir des interactions particulièrement fortes avec des ligands très électronégatifs. Dans certains cas, la création d'interactions fortes peut conduire à l'inertie ou à la désactivation du catalyseur. En revanche, elle peut également constituer le moteur de la réaction : par exemple, la formation d'une liaison lanthanide - oxygène permet aux complexes hydrures de lanthanides d'initier la polymérisation du métacrylate de méthyle. Bien que les lanthanides ne soient stables pour la plupart qu'à un seul degré d'oxydation en chimie organométallique, leur réactivité catalytique est donc relativement complexe. L'utilisation des organolanthanides en catalyse nécessite donc une compréhension fine des mécanismes impliqués.

> *"Lanthanum has only one important oxidation state in aqueous solution, the +3 state. With few exceptions, that statement tells the whole boring story about the other fourteen elements"*
>
> Pimentel and Spratley, *Understanding Chemistry*, **1971**

Dans une seconde partie, la méthode théorique a été appliquée à l'étude des interactions métal - ligand dans des complexes organométalliques d'uranium. Une première étude nous a permis d'illustrer les performances de la DFT pour l'analyse structurale de composés de type métallocène à différents degrés d'oxydation. Selon les résultats obtenus, la covalence augmente avec le degré d'oxydation de l'uranium. De plus, la participation confirmée des orbitales $5f$ aux liaisons chimiques permet la formation de structures « linéaires » inaccessibles dans le cas des lanthanides et des métaux de transition. Dans un

second chapitre, nous avons validé l'emploi de la DFT pour l'étude de la réactivité de complexes d'uranium (IV). Dans les systèmes considérés, l'uranium présente une réactivité proche des lanthanides : il réagit par des mécanismes de métathèse de liaison et tend à former des interactions fortes avec les ligands très électronégatifs. Nous avons également pu établir une relation entre la structure électronique des complexes considérés et leur réactivité. L'étude de la réactivité chimique est donc ici un moyen supplémentaire d'accéder à la compréhension de la nature des liaisons dans ces composés.

D'après les résultats obtenus lors de ces deux études, la nature des interactions métal - ligand dans les complexes organométalliques d'uranium dépend de plusieurs de facteurs, parmi lesquels le degré d'oxydation du métal et l'électronégativité des ligands. Ceci permet d'expliquer le comportement versatile de l'uranium : bien que plus covalent que les lanthanides et utilisant les orbitales $5f$ dans les liaisons chimiques, il peut pourtant conduire à des interactions très fortes avec les ligands « durs ».

Les travaux effectués dans cette thèse ouvrent la voie à un grand nombre de perspectives. Tout d'abord, en collaboration avec l'expérience, l'interaction des lanthanides et de l'uranium avec des ligands non cyclopentadiényle pourrait être analysée. En effet, en ce qui concerne la réactivité catalytique, il a été observé expérimentalement que l'emploi de ligands non cyclopentadiényle, comme les ligands azotés ou oxygénés, peut induire des modifications importantes de l'efficacité catalytique, en particulier pour les réactions de polymérisation. Il serait donc judicieux de déterminer si les différences observées expérimentalement sont dues à des facteurs électroniques ou stériques, ce qui permettrait une optimisation du choix des ligands en fonction des propriétés réactionnelles recherchées. Par ailleurs, l'interaction des métaux f avec les ligands azotés, utilisés pour l'extraction sélective des actinides dans le combustible nucléaire usé, pourrait alors être analysée *via* des études de réactivité.

Afin de confronter les propriétés de l'uranium à celles des métaux de transition ou de lanthanides, des études comparatives plus directes peuvent être proposées. En particulier, l'analyse de la structure et de la réactivité de la série des complexes Cp_2MR_2 (M = métal, R = groupe alkyle ou aryle) permettrait de comparer les propriétés de l'uranium (IV) à celles des métaux du groupe IV (Ti, Zr, Hf) et éventuellement à celles du cérium, seul lanthanide stable au degré d'oxydation IV. De même, des études portant sur des complexes de type Cp_2MR ($M = Sc$, Y, lanthanides ou uranium) pourraient être envisagées. Des réactions de compétitivité directe entre l'uranium et les lanthanides, comme la réaction de Cp_2CeH avec Cp_2UF, pourraient également être étudiées.

Une autre perspective intéressante serait d'employer la méthode théorique proposée, validée pour l'étude de la réactivité stoechiométrique des complexes organométalliques

d'uranium, pour comprendre la réactivité catalytique de ces derniers. En effet, bien que ces derniers présentent des propriétés singulières en catalyse, en particulier pour la fonctionnalisation d'alcynes, aucune interprétation mécanistique n'est actuellement proposée.

Enfin, l'extension de l'étude théorique à d'autres actinides semble indispensable. La structure et la réactivité des complexes organométalliques de thorium, utilisés expérimentalement pour des réactions stoechiométriques et catalytiques, pourraient être analysées. Des études portant sur la réactivité de composés de plutonium, de neptunium, ou des actinides mineurs, pour lesquels les expériences sont rares en raison de la radioactivité importante de ces métaux, pourraient également être envisagées. En effet, une comparaison entre les propriétés réactionnelles des lanthanides et des actinides mineurs, connus pour développer des interactions très similaires avec les ligands organiques. pourrait permettre de déterminer des différences éventuelles entre ces métaux.

Annexes

Enthalpies de dissociation standard

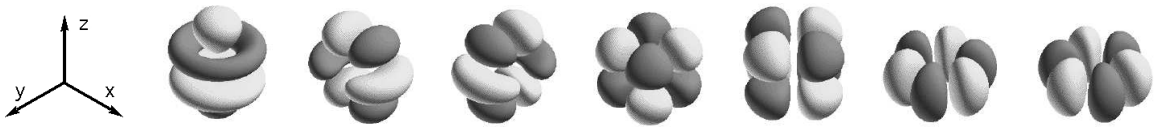
Liaison	BDE	Molécule	Liaison	BDE	Molécule
$H-H$	104		$Si-H$	92	SiH_4
$C-H$	105	méthane		90	alkylsilanes
	100	éthane		88	phénylsilane
$C-C$	90	éthane	$Si-C$	91	alkylsilanes
	102	2, 2 diméthylpropane	$Si-O$	133	Me_3Si-OH
$C=C$	175			123	$Me_3Si-OMe$
$C\equiv C$	230		$Si-Cl$	109	SiH_3Cl
$C-O$	85		$B-H$	91	BH_3
$C=O$	177	aldéhyde	$B-C$	82	$B(CH_3)_3$
	178	cétone	$B-O$	133	$B(OH)_3$
$C-N$	73		$P=O$	197	phosphines
$C=N$	147			119	$Br_3P=O$

TAB. D.1: Enthalpies de dissociation standard déterminées expérimentalement (en kcal.mol^{-1})

Références

Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide, editor, CRC Press, 1996
http ://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/react2.htm
The Chemistry of Boron and its Compounds, J. Wiley and Sons, 1967

Orbitales f et symétries dans le groupe D_{5h}



m_ℓ	0	±1	±1	±2	±2	±3	±3
Orbitale	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
Symétrie	$a_1^{'}$	$e_1^{'}$	$e_1^{'}$	$e_2^{''}$	$e_2^{''}$	$e_1^{'}$	$e_1^{'}$

FIG. D.1: Orbitales f et symétries dans le groupe D_{5h}

Référence

http ://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide/Ln_Chemistry_folder/

Bibliographie

[1] E. Schrodinger, *Ann. Physik*, **1926**, *79(4)*, 361.

[2] M. Born and J. M. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457.

[3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, *24*, 89.

[4] V. Fock, *Z. Phys*, **1930**, *31*, 126.

[5] W. Pauli, *Phys. Rev.*, **1940**, *58*, 716.

[6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, *35*, 210.

[7] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **1928**, *32*, 186.

[8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 69.

[9] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, *36*, 57.

[10] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 2686.

[11] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, *A 200*, 542.

[12] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *51*, 2657.

[13] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724.

[14] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.

[15] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theoret. Chimica. Acta*, **1973**, *28*, 213.

[16] P.-O. Lowdin, *Adv. Chem. Phys.*, **1959**, *2*, 207.

[17] S. F. Boys, G. B. Cook, C. M. Reeves, and I. Shavitt, *Nature*, **1958**, *178*, 1207.

[18] F. Coester, *Nucl. Phys*, **1958**, *7*, 421.

[19] B. Levy and G. Berthier, *Int. J. Quant. Chem.*, **1968**, *2*, 307.

[20] B. O. Roos and P. R. Taylor, *Chem. Phys.*, **1980**, *48*, 157.

[21] N. Benamor and D. Maynau, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *286*, 211.

[22] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *J. Phys. Chem*, **1990**, *94*, 5483.

[23] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **1927**, *23*, 452.

[24] E. Fermi, *Z. Phys.*, **1928**, *48*, 73.

[25] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.

[26] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.

[27] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.

[28] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.

[29] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

[30] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822.

[31] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671.

[32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.

[33] Numéro entier, *Chem. Rev.*, **2000**, *100(2)*.

[34] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London*, **1928**, *117*, 610.

[35] L. Foldy and S. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, **1950**, *78*, 29.

[36] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mecanique Quantique*, volume 2. Hermann, 1986.

[37] P. Pyykko and J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 276.

[38] P. Pyykko, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 563.

[39] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys*, **1974**, *60*, 2779.

[40] V. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiaran, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2132.

[41] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.*, **1959**, *116*, 284.

[42] P. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *84*, 283.

[43] L. R. Kahn, P. Baybutt, and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 3826.

[44] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 866.

[45] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, G. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. Gaussian 98, Revision A.9. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 1998.

[46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, , and J. A. Pople. Gaussian 03, Revision B.05. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[47] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.*, **1993**, *80*, 1431.

[48] E. R. Davidson, 2001. personal communication.

[49] L. Maron and C. Teichteil, *Chem. Phys.*, **1998**, *237*, 105.

[50] S. Kobayashi, editor. *Lanthanides : Chemistry and Use in Organic Synthesis*. Springer, 1999.

[51] D. R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1996.

[52] W. Kuechle, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, *101*, 7128.

[53] J. K. Laerdahl, K. Jr. Faegri, L. Visscher, and T. Saue, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 10806.

[54] http ://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/radius.php.

[55] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1730.

[56] L. Maron and O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 7140.

[57] A. J. Freeman and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **1962**, *127*, 2058.

[58] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss, *Theor.Chim.Acta.*, **1989**, *75*, 173.

[59] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor.Chim.Acta.*, **1993**, *85*, 441.

[60] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, and M. F. Lappert, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 121.

[61] L. Perrin, L. Maron, and O. Eisenstein, *Faraday Discuss.*, **2003**, *124*, 25.

[62] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5614.

[63] L. Maron, L. Perrin, and O. Eisenstein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, page 534.

[64] E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7781.

[65] A. E. Comyns, *Chem. Rev.*, **1960**, *60*, 124.

[66] M. Pepper and B. Bursten, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 719.

[67] G. Schreckenbach, P. J. Hay, and R. L. Martin, *J. Comput. Chem.*, **1999**, *20*, 70.

[68] P. J. Hay, *Faraday Discuss.*, **2003**, *124*, 69.

[69] N. Kaltsoyannis, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, *32*, 9.

[70] C. Clavaguera-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau, and C. J. Marsden, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 5312.

[71] X. Cao and M. Dolg, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 900.

[72] K. Jr. Street and G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 2790.

[73] R. E. Connick and Z. Z. Hugus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 6012.

[74] J. C. Eisenstein, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *25*, 142.

[75] D. E. Ellis, Rosen A., and V. A. Gubanov, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 1451.

[76] B. Burtsen and R. J. Strittmatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6606.

[77] D. Madjumar, K. Balasubramanian, and H. Nitsche, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *361*, 143.

[78] D. Guillaumont, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6893.

[79] http ://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentiale/clickpse.en.html.

[80] S. Miertus, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Chem. Phys*, **1981**, *55*, 117.

[81] M Ephritikhine, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2193.

[82] Voskoboynikov A. Z., A. K. Shestakova, and I. P. Beletskaya, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2794.

[83] R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 711.

[84] F. Alary, R. Poteau, J. L. Heully, J. C. Barthelat, and J. P. Daudey, *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, *104*, 174.

[85] F. Alary, J. L. Heully, R. Poteau, L. Maron, G. Trinquier, and J. P. Daudey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11051.

[86] U. C. Sing and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **1986**, *7*, 718.

[87] F. Maseras and K. Morokuma, *J. Comput. Chem.*, **1995**, *16*, 1170.

[88] F. Maseras, *Chem. Commun.*, **200**, page 1821.

[89] D. Balcells, G. Drudis-Sole, M. Besora, N. Dolker, G. Ujaque, F. Maseras, and A. Lledos, *Faraday Discuss.*, **2003**, *124*, 429.

[90] M. L. Steigerwald and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 308.

[91] T. Ziegler, E. Folga, and A. Berces, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 636.

[92] G. Sini, S. A. Macgregor, O. Eisenstein, and J. H. Teuben, *Organometallics*, **1994**, *13*, 1049.

[93] L. Maron, O. Eisenstein, F. Alary, and R. Poteau, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1697.

[94] E. C. Sherer and C. J. Cramer, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1682.

[95] L. Perrin, L. Maron, and O. Eisenstein, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 1255.

[96] H. Rabaa, J.-Y. Saillard, and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4327.

[97] N. Sandig and W. Koch, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1861.

[98] N. Barros, O. Eisenstein, and L. Maron, *Dalton Trans.*, **2006**, page 3052.

[99] G. Lewis, *J. Am. Chem. Soc*, **1916**, *38*, 762.

[100] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1931**, *37*, 481.

[101] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 1367.

[102] R. S. Mulliken, *Chem. Rev.*, **1931**, *9*, 347.

[103] E. Huckel, *Z. Physik*, **1931**, *71*, 204.

[104] L. Pauling and J. Sherman, *J. Chem. Phys.*, **199**, *1*, 679.

[105] P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc*, **1977**, *99*, 4875.

[106] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res*, **1977**, *10*, 294.

[107] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 899.

[108] M. Brookhart and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem*, **1983**, *250*, 395.

[109] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1833.

[110] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, 735.

[111] P.-O. Lowdin, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 365.

[112] J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7211.

[113] A. E. Reed and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 4066.

[114] E. D. Brady, D. L. Clark, J. C. Gordon, P. J. Hay, D. W. Keogh, R. Poli, and J. G. Watkin, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6682.

[115] D. Maynau, S. Evangelisti, N. Guihery, C. J. Calzado, and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 10060.

[116] P. W. Atkins. *Chimie Physique.* DeBoeck Universite, 2000.

[117] J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. http ://www.gaussian.com/g-whitepap/thermo.htm.

[118] L. A. Watson and O. Eisenstein, *J. Chem. Ed.*, **2002**, *79*, 1269.

[119] C. Raynaud, J.-P. Daudey, F. Jolibois, and L. Maron, *J. Phys. Chem. A.*, **2006**, *110*, 101.

[120] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, *55*, 2471.

[121] H. B. Schlegel, S. S. Iyengar, X. Li, J. M. Millam, G. A. Voth, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 8694.

[122] C. Raynaud, L. Maron, J.-P. Daudey, and F. Jolibois, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 4226.

[123] L. Maron and O. Eisenstein, *J.Am.Chem.Soc.*, **2001**, *123*, 1036.

[124] L. Perrin, L. Maron, and O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4355.

[125] L. Perrin, O. Eisenstein, and L. Maron, *New J. Chem*, **2007**, *4*, 549.

[126] P. Margl, L. Deng, and T. Ziegler, *Organometallics*, **1998**, *17*, 933.

[127] P. Margl, L. Deng, and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 154.

[128] S. Tobisch, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3113.

[129] S. A. Kulkarni and N. K. Koga, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, *461*, 297.

[130] A. Motta, I. L. Fragala, and T. J. Marks, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4995.

[131] A. Motta, I. L. Fragala, and T. J. Marks, *Organometallics*, **2006**, *25*, 5533.

[132] A.D. Sadow and T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7971.

[133] T. D. Tilley. Personal communication.

[134] F.-G. Fontaine and T.D. Tilley, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4340.

[135] T. Sakakura, H.-J. Lautenschlager, and M. Tanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, page 40.

[136] G. A. Molander and M. Julius, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6347.

[137] P.-F. Fu, L. Brard, Y. Li, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7157.

[138] G. A. Molander, E. D. Dowdy, and B. C. Noll, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3754.

[139] T. I. Gountchev and T. D. Tilley, *Organometallics*, **1999**, *18*, 5661.

[140] O. Tardif, M. Nishiiura, and Z. Hou, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *59*, 10525.

[141] Y. Horino and T. Livingshouse, *Organometallics*, **2004**, *23*, 12.

[142] D. Robert, A. A. Trifonov, P. Voth, and J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4393.

[143] S. P. Nolan, M. Porchia, and T. J. Marks, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1450.

[144] K. N. Harrisson and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9220.

[145] S. Hong and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **2004**, *37*, 673.

[146] M. R. Douglas, C. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10221.

[147] T. Ziegler and E. Folga, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *478*, 57.

[148] T. Ziegler and E. Folga, *Can. J. Chem.*, **1992**, *70*, 333.

[149] N. Barros, *Rapport de stage de D.E.A.*, **2004**.

[150] L. Perrin, L. Maron, and O. Eisenstein, *En préparation.*

[151] M. Mercy and L. Maron, *En préparation.*

[152] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, and D. Bourissou, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6147.

[153] H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake, and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4908.

[154] H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yokota, K. Yamashita, A. Nakamura, Y. Miyake, S. Kai, and N. Kaneihisa, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 7134.

[155] M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3276.

[156] M ; Yamashita, Y. Takemoto, E. Ihara, and H. Yasuda, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1798.

[157] W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, and J. Feijen, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8296.

[158] V. Simic, N. Spassky, and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7338.

[159] N. Spassky, V. Simic, M. S. Montaudo, and L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2432.

[160] J. Ling, Y. F. Zhang, and Z. Q. Shen, *Chinese Chem. Lett*, **2001**, *12*, 41.

[161] L. Fan, Y. B. Xiong, H. Xu, and Z. Q. Shen, *Eur. Polym. J.*, **2005**, *41*, 1647.

[162] T. J. Marks and J. R. Kolb, *Chem. Rev.*, **1977**, *77*, 263.

[163] N. Edelstein, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 297.

[164] F. Volatron, M. Duran, A. Lledos, and Y. Jean, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 951.

[165] A. Haaland, D. J. Shorokhov, A. V. Tutukin, H. Vidar Volden, O. Swang, G. S. McGrady, N. Kaltsoyannis, A. J. Downs, C. Y. Tang, and J. F. C. Turner, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6646.

[166] S. M. Guillaume, M. Schappacher, and A. Soum, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 54.

[167] I. Palard, A. Soum, and S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4054.

[168] F. Bonnet, A. R. Cowley, and P. Mountford, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9046.

[169] D. Barbier-Baudry, F. Bouyer, A. S. Madureia Bruno, and M. Visseaux, *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 24.

[170] S. Guillaume. Personal communication.

[171] H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Demtschuk, and S. Muhle, *Z. Anor. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 1811.

[172] M. Ephritikhine, *Dalton Trans.*, **2006**, page 2501.

[173] J. Gottfriedsen and F. T. Edelman, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 142.

[174] *Encyclopedia of Computational Chemistry.* J. Wiley and Sons, 1998.

[175] P. Pyykko and L. Laaksonen, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4892.

[176] H. Bolvin, U. Wahlgren, O. Gropen, and C. Marsden, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, *105*, 10570.

[177] L. Gagliardi, B. O. Roos, P.-A. Malmqvist, and J. M. Dyke, *J. Phys. Chem. A.*, **2001**, *105*, 10602.

[178] A. E. Clark, R. L. Martin, J. H. Hay, J. C. Green, K. C. Jantunen, and J. C. Kiplinger, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 5481.

[179] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pecaut, J.-M. Latour, P. Maldivi, and M. Remy, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2389.

[180] V. Vallet, B. Schimmelpfennig, L. Maron, C. Teichtel, T. Leininger, O. Gropen, I. Grenthe, and U. Wahlgren, *Chem. Phys.*, **1999**, *244*, 185.

[181] J. W. Lauher and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc*, **1976**, *78*, 1729.

[182] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 236.

[183] P. B. Hitchcock, F. M. Kerton, and G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc*, **1998**, *120*, 10264.

[184] C. E. Zachmanoglou, A. Docrat, B. M. Bridgewater, G Parkin, C. G. Brandow, J. E. Bercaw, C. N. Jardine, M Lyall, J. C. Green, and J. B. Keister, *J. Am. Chem. Soc*, **2002**, *124*, 9525.

[185] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maata, A. M. Seyam, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc*, **1981**, *103*, 6650.

[186] D. S. J. Arney, C. J. Burns, and D. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc*, **1992**, *114*, 10068.

[187] D. S. J. Arney and C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc*, **1995**, *117*, 9448.

[188] S. M. Cendrowski-Guillaume and M Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *577*, 161.

[189] G. F. Zi, L. Jia, E. L. Werkema, M. D. Walter, J. P. Gottfriedsen, and R. A. Andersen, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4251.

[190] J. Maynadie, J.-C. Berthet, P. Thuery, and M. Ephritikhine, *J. Am. Chem. Soc*, **2006**, *128*, 1082.

[191] J. Maynadie, N. Barros, J.-C. Berthet, P. Thuery, L. Maron, and M. Ephritikhine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2010.

[192] R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals.* Wiley, J. and Sons, 2005.

[193] Adf2006.01, scm, theoretical chemistry, vrije universiteit, amsterdam, the netherlands. http ://www.scm.com.

[194] N. Barros, D. Maynau, L. Maron, O. Eisenstein, G. Zi, and R. A. Andersen, *Organometallics*, **2007**, *26*, 5059.

[195] A. Clark, J. L. Sonnenberg, P. J. Hay, and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 2563.

[196] M. Weydert, R. A. Andersen, and R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8837.

[197] I. Koborov, S. Gambarotta, and G. P. A. Yap, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2552.

[198] J. A. Pool, B. L. Scott, and J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1338.

[199] E. Barnea and M. Eisen, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 855.

[200] K. C. Jantunen, C. J. Burns, I. Castro-Rodriguez, R. E. Da Re, J. T. Golden, D. E. Morris, Scott B. L., F. L. Taw, and J. L. Kiplinger, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4682.

[201] W.J. Evans, S. A. Kozimor, and J. W. Ziller, *Science*, **2005**, *309*, 1835.

[202] I. Castro-Rodriguez and K. Meyer, *Chem. Commun.*, **2006**, page 1353.

[203] O. T. Summerscales, G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, and N. Hazari, *Science*, **2006**, *311*, 829.

[204] E. Barnea, D. Moradove, J. C. Berthet, M. Ephritikhine, and M. S. Eisen, *Organometallics*, **2006**, *25*, 320.

[205] G. F. Zi, L. L. Blosch, L. Jia, and R. A. Andersen, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4602.

[206] D. S. J. Arney and C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc*, **1993**, *115*, 9840.

[207] G. E. Coates and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1948**, page 1187.

[208] K. Andersson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, M. P. Fulscher, C. Graaf, B. A. Hess, G. Karlstrom, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schutz, L. Seijo, L. Serrano-Andres, P. E. M. Siegbahn, J. Stalring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark. Molcas version 5.4, 2002. Lund University, Sweden.

[209] L. Seijo, Z. Barandiaran, and E. Harguindey, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 118.

[210] P.-O. Widmark and B. O. Malmqvist, P.-A.and Roos, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, *291*, 77.

[211] M. W. Schmidt, S. Yabushita, and M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 382.

[212] E. L. Werkema, L. Maron, O. Eisenstein, and R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, *129*, 2529.

[213] J. L. Herisson and Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **1971**, *141*, 161.

[214] O. Eisenstein, R. Hoffmann, and A. R. Ross, *J. Am. Chem. Soc*, **1981**, *103*, 5582.

[215] F. Volatron and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2.

[216] F. Volatron and O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6117.

[217] R. Robiette, J. Richardson, V. K. Aggarwal, and J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 2394.

[218] J. T. Lyon and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 1847.