Université de Reims Champagne-Ardenne

Thèse de Doctorat

présentée par

Etienne Derat

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Spécialité: Chimie Théorique

Titre:

Étude théorique de la formation et de la réactivité de complexes organométalliques à base de zirconium

Soutenue le 30 Septembre 2004 devant le jury composé de

Mme Odile Eisenstein, DR CNRS, Université de Montpellier II (rapporteur)

Mme Marie-Madeleine Rohmer, DR CNRS, Université Louis Pasteur Strasbourg (rapporteur)

- M. Jan Szymoniak, Pr., Université de Reims Champagne-Ardenne (président)
- M. Michel Etienne, Pr., Université Paul Sabatier Toulouse (examinateur)
- M. James Bouquant, Pr., Université de Reims Champagne-Ardenne (directeur de thèse)
- M. Stéphane Humbel, Pr., Université Paul Cézanne Aix-Marseille III (directeur de thèse)

Car Moi, Sinouhé, je suis un homme et comme tel j'ai vécu dans chaque homme qui a existé avant moi et je revivrai dans chaque homme qui viendra après moi.

Mika Waltari

La succession de chercheurs est comparable à un seul homme qui apprend indéfiniment.

Pascal

Ainsi la vérité n'est pas quelque chose qui serait là à trouver et à découvrir, mais quelque chose qui est à créer.

F. Nietzsche



Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier James Bouquant et Stéphane Humbel pour m'avoir accueilli dans leur groupe de travail, il y a maintenant quatre ans. Leurs qualités humaines ont instauré une grande confiance entre nous. La liberté qui m'a été donnée dans la gestion des thématiques et des projets représente pour moi un facteur d'épanouissement durant cette thèse.

Au cours de ces travaux, les conseils de Philippe Bertus et Jan Szymoniak concernant la chimie du zirconium et du titane m'ont souvent permis de mieux appréhender les problématiques de cette thèse. Je tiens ici à les remercier pour avoir supporté mes questions parfois naïves sur les méthodes expérimentales.

Surtout, je tiens à remercier Odile Eisenstein et Marie-Madeleine Röhmer pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que Michel Etienne pour l'intérêt qu'il veut bien porter à nos travaux.

Durant cette thèse, j'ai été amené à travailler avec un certain nombre de personnes en dehors de mes travaux de thèse : Yannick Monclin, Manuel Dauchez, Michaël Krajecki et Jean-Claude Emond pour le comité calculateur, Denise Scholler, Christophe Jaillet et Stéphane Cormier pour le monitorat, Jean-Marc Nuzillard et Françoise Chuburu pour leur intérêt aux méthodes de la chimie théorique. Ce fut une expérience très sympathique que de travailler en commun.

Enfín, je ne voudrais pas oublier tous ceux qui ont fait de cette thèse un moment de vie agréable : Alex, Nicolas, Gautier, Cédric, Gérard, Magda, Clara, Alíx, Eldra, Elise, Laurent, Martín, Juliette, Karine, Gwennaël, Sébastien, Catherine et Annie.

Cette thèse n'aurait pas été rendue possible sans le soutien financier du Conseil Régional de Champagne-Ardenne, que je remercie vivement pour ma bourse et pour le financement du centre de calcul. Je tiens aussi à remercier le CRIHAN et l'IDRIS pour leurs généreuses allocations de temps de calcul sur leurs différentes machines.

- 6 -	
-------	--

ABREVIATIONS UTILES

AIM Atoms In Molecules

AM1 Méthode semi-empirique (Austin Model 1)

BDE Bond Dissociation Energy

BSSE Basis Set Superposition Error

Cp Anion cyclopentadiènyle

DFT Density Functional Theory

DME diméthyléther

ECP Electron Core Potential

HF Méthode Hartree-Fock

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital

IRC Intrinsic Reaction Coordinate

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MP2 Méthode Perturbative à l'ordre 2

OM Orbitale Moléculaire

ONIOM Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular

Mechanics

PM3 Méthode semi-empirique (Parametric Method 3)

RHF Restricted Hartree-Fock

RMN Résonance Magnétique Nucléaire

THF Tétrahydrofurane

UFF Universal Force Field



Table des matières

[.	INTRODU	UCTION GÉNÉRALE	13
П.	APERO	ÇU DE QUELQUES UTILISATIONS DE COMPLEXES ORGANOMÉTA	LLIQUES À
BASI		CONIUM EN SYNTHÈSE ORGANIQUE	
I.1	. Hyd	ROZIRCONATION DE SCHWARTZ	19
	I.1.1. In	asertion d'alcynes et d'alcènes sur Cp₂Zr(H)Cl	20
		tude théorique de l'hydrozirconation	
		éactivité des alkyl/vinyl-zirconocènes	
	I.1.1.1.	Réaction avec des électrophiles	
	I.1.3.2.	Séquence hydrozirconation - transmétalation	
	I.1.3.3.	Utilisation du nickel	
	I.1.3.4.	Utilisation du palladium	26
	I.1.3.5.	Utilisation du cuivre	28
	I.1.3.6.	Utilisation de l'aluminium	28
	I.1.3.7.	Utilisation du zinc	29
II.	2. Cré	ATION DE LIAISON C-C PAR COUPLAGE π-π ASSISTÉ PAR LE ZIRCONIUM	32
	I.1. F	ormation directe de zirconacycles à cinq chaînons	32
	II.2.1.	Formation intermédiaire de zirconacycles à trois chaînons	
	I.1.1.1.	Formation de zirconacyclopropènes	
	II.2.1.2.	Formation de zirconacyclopropanes	
	II.2.2.	Formation indirecte de zirconacycles à cinq chaînons	
	II.2.2.1.	Addition sur les zirconacyclopropènes	
	II.2.2.2.	Addition sur les zirconacyclopropanes sans déplacement de l'alcène initial	
	II.2.2.3.	Addition sur les zirconacyclopropanes avec déplacement de l'alcène initial	
	II.2.2.4.	Couplage catalytique	
	II.2.3.	Illustration en synthèse totale	47
II.	3. Fori	MATION DE CYCLOPROPANES	49
		ormation de cyclopropanes en présence de titane	
	I.1.1.1.	Formation de cyclopropanes à partir de titanacyclobutanes	
	II.3.1.2.	Formation de cyclopropanes à partir d'un ester	
	II.3.1.3.	Formation de cyclopropanes à partir d'amides	
	II.3.1.4.	Formation de cyclopropanes à partir de nitriles.	
	II.3.1.5.	Formation de cyclopropanes à partir d'ester α,β–acétylénique	
	II.3.1.6.	Formation de cyclopropanes à partir de dihalogènures	53
	II.3.2.	Formation de cyclopropanes en présence de zirconium	55
	I.1.1.1.	Tandem Hydrozirconation / Cyclopropanation	
	II.3.2.2.	Cyclopropanation via γ-élimination	
	II.3.2.3.	Cyclopropanation à partir des α-énones	57
	II.3.2.4.	Cyclopropanation à partir des carbonyles	58

	II.3.2.5	Cyclopropanation à partir des éthers allyliques	59
III.	MAT	ÉRIELS ET MÉTHODES	61
IV.	ETUI	DE THÉORIQUE DE LA FORMATION DE CL ₂ ZR(ALCÈNE)	67
I.1.	INT	RODUCTION	69
IV.	2. Co	MPARAISON β-ÉLIMINATION — γ-ÉLIMINATION	71
Ì	7.1.1.	Réarrangement de $Cl_2Zr(n-Bu)_2$	71
Ì	V.2.2.	Réarrangement de Cp ₂ Zr(n-Bu) ₂	80
IV.	3. Fo	RMATION DE CL ₂ Zr(ALCÈNE)	86
Ì	7.1.1.	Effets non spécifiques de solvant	86
Ì	V.3.2.	Réarrangement de Cl ₂ Zr(n-Bu) ₂ en présence d'un ligand donneur	87
	I.1.1.1	Réarrangement de Cl ₂ Zr(n-Bu) ₂ en présence d'un éther	88
	IV.3.2.	2. Réarrangement de Cl ₂ Zr(n-Bu) ₂ en présence d'une phosphine (PMe ₃)	92
Ì	V.3.3.	Réarrangement de $Cl_2Zr(Et)_2$ en présence d'un ligand donneur	96
	Ις.3.3.	B. β-élimination en présence de OMe ₂ ou PMe ₃	97
	IV.3.3.	2. Décomposition énergétique	104
	IV.3.3	Traitement de l'effet de solvant par la méthode ONIOM	108
IV.	4. Bii	AN DE L'ÉTUDE	112
V.	ÉCHA	ANGE – INSERTION DE SYSTÈME π SUR LE TITANE ET LE ZIRCONIUM	115
I.1.	INI	RODUCTION	117
V.2	. Fo	RMATION DES MÉTALLACYCLOPROPANES ET OXAMÉTALLACYCLOPROPANES	118
Ì	7.1.1.	Description des modèles	118
1	V.2.2.	Formation des métallacyclopropanes	119
1	V.2.3.	Formation des oxamétallacyclopropanes	133
1	V.2.4.	Analyse par la méthode AIM des complexes $Cl_2Zr(liaisons\ \pi)$	136
1	V.2.5.	Analyse par décomposition énergétique	140
V.3	. Efi	FET DU SOLVANT SUR LES COMPLEXES π À BASE DE TI ET ZR	148
V.4	. Fo	RMATION DES MÉTALLACYCLOPENTANES	152
1	V.4.1.	Insertion sur le zirconium	153
1	V.4.2.	Insertion sur le titane	157
V.5	. Efi	FET DE SOLVANT SUR LES MÉTALLACYCLES À CINQ CHAÎNONS	161
V.6		AN DE L'ÉTUDE	
VI.	ÉTUI	DE DE LA RÉACTIVITÉ DE CL₂ZRBU₂ : HYDROMÉTALLATION ET CYCLISA	TION
	167		
VI.	1. Int	RODUCTION	169
VI.	2. CY	CLISATION: FORMATION D'UN ZIRCONACYCLE	171
1	VI.2.1.	Cyclisation en présence de formaldéhyde	172
1	VI.2.2.	Cyclisation en présence de benzaldéhyde	
,	VI 2 3	Cyclisation en présence d'un fulvène	184

VI.3. H	YDROMÉTALLATION	187
VI.3.1.	Passage par Cl ₂ ZrH ₂	188
VI.3.2.	Complexation du formaldéhyde sur Cl ₂ ZrH ₂ et Cl ₂ ZrEt ₂	
VI.3.3.	Hydrométallation via un mécanisme concerté	198
VI.3.4.	Réduction du benzaldéhyde par Cl ₂ ZrEt ₂	206
VI.3.5.	Réduction du diméthylfulvène par Cl ₂ ZrEt ₂	212
VI.4. C	OMPARAISON DES DEUX CHEMINS ET EFFETS DES SUBSTRATS.	214
VI.4.1.	Comparaison des deux chemins	214
VI.4.2.	Effet des substrats sur la réactivité en milieu apolaire	216
VI.5. B	ILAN DE L'ÉTUDE	220
VII. CON	NCLUSION GÉNÉRALE	221
VIII. A	NNEXE A : LA THÉORIE AIM	225
VIII.1.	Introduction	225
VIII.2.	RAPPELS PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES	226
VIII.2.1	. Obtention de la densité électronique	226
VIII.2.2	Gradient d'une fonction scalaire	227
VIII.2.3	Laplacien d'une fonction scalaire	227
VIII.3.	TOPOLOGIE DE LA DENSITÉ ÉLECTRONIQUE	228
VIII.3.1	. Trajectoire et bassin atomique	229
VIII.3.2	. Caractérisation des points critiques	231
VIII.4.	EXEMPLE D'UTILISATION DE LA THÉORIE AIM	232
IX. ANN	NEXE B : MÉTHODOLOGIE ONIOM	235
IX.1. F	ONDEMENTS	235
IX.2. E	XEMPLES D'APPLICATIONS	237
v pip	LOCDADIHE	220

I. Introduction générale

Ce mémoire de thèse est consacré à l'étude, par des méthodes issues de la chimie quantique, de la formation et de la réactivité de complexes organométalliques à base de zirconium.

Ces études ont été motivées, à l'origine, par la découverte et la mise au point de réactions originales faisant intervenir le zirconium au sein de l'UMR 6519 « Réactions Sélectives et Applications » par l'équipe du Pr. Szymoniak. Une présentation de ces réactions est effectuée dans l'étude bibliographique préliminaire à l'exposé de nos résultats. Le second facteur qui nous a encouragé à étudier la chimie du zirconium est la relative rareté dans la littérature scientifique d'études traitant de la réactivité des complexes à base de zirconium non cationique d'un point de vue théorique. En effet, si la réaction de polymérisation cationique utilisant des catalyseurs à base de zirconium a été largement étudiée, en particulier par T. Ziegler¹ et K. Morokuma,² les autres réactions faisant intervenir le zirconium ont souvent été laissées de côté par la chimie théorique.

Dans une première partie, nous nous attacherons donc à présenter cette chimie du zirconium, en mettant en avant trois grandes classes de réaction. La première concernera l'hydrozirconation dite de Schwartz et les transmétalations qui en découlent ; la seconde la formation de liaisons carbone-carbone à partir de complexes oléfiniques du zirconium et enfin la troisième les réactions de cyclopropanation induites par le zirconium et aussi par le titane. Il nous apparaît en effet indispensable de ne pas séparer artificiellement ces métaux lorsque leurs réactivités sont proches.

Dans la deuxième partie, nous aborderons la formation des complexes $Cl_2Zr(alcène)$ à partir des complexes $Cl_2Zr(alkyl)_2$. Cette deuxième partie est précédée d'une présentation des matériels et méthodes utilisées. La formation de ces complexes est une étape particulièrement importante en chimie du zirconium car il constitue souvent le point de départ de transformations ultérieures, par exemple une cyclopropanation ou une formation de liaison carbone-carbone.

Dans la troisième partie, et puisque nous aurons alors compris le mode de formation des espèces du type Cl₂Zr(alcène), nous étudierons les effets de variations structurales sur ces complexes mais aussi sur les complexes organométalliques suivants : Cp₂Zr(alcène),

(MeO)₂Zr(alcène), Cp₂Ti(alcène), Cl₂Ti(alcène), (MeO)₂Ti(alcène). Le remplacement des alcènes par des carbonyles sera aussi étudié pour cette série ainsi que l'insertion de substrats insaturés afin de comprendre la réactivité des métallacycles à cinq chaînons à base de titane et de zirconium.

La quatrième partie portera enfin sur l'étude de la réactivité différenciée du complexe Cl_2ZrBu_2 en fonction de la polarité du solvant et vis-à-vis de différents substrats.

II. Aperçu de quelques utilisations de complexes organométalliques à base de zirconium en synthèse organique

II.1. Hydrozirconation de Schwartz

Le développement de la chimie du zirconium en chimie organique débute avec les travaux de Wailes et Weigold en 1970. L'article séminal³ décrit la préparation du complexe Cp₂Zr(H)Cl (Cp=η⁵-cyclopentadiènyl) (Schéma 1). Les hydrures dans les complexes des métaux de transition sont relativement récents à cette époque et l'on cherche alors à identifier de nouveaux composés de ce type.

Schéma 1

Dès cet article, ces auteurs notent que les hydrures forment des ponts entre les atomes de zirconium, ce qui limite fortement la solubilité de ces produits. On trouve en effet dans la littérature des structures obtenues par diffraction RX présentant des ponts di-hydrures (Schéma 2).⁴

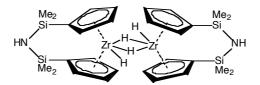


Schéma 2

À la suite des travaux concernant la synthèse de $Cp_2Zr(H)Cl$ et Cp_2ZrH_2 , Wailes et Weigold étudièrent la réaction des acides carboxyliques sur Cp_2ZrH_2 .⁵ Ils constatèrent la formation d'alkoxydes ou de carboxylates de zirconium en fonction du mode opératoire. Un excès de Cp_2ZrH_2 conduit à la réduction de l'acide carboxylique. D'autres expériences du même type furent conduites en particulier avec SO_2^6 et NO.7

Ces premières expériences ont ouvert la voie à la synthèse d'alkylzirconocènes qui peuvent soit réagir directement avec des électrophiles soit subir une réaction de transmétalation comme nous allons le voir maintenant.

II.1.1. Insertion d'alcynes et d'alcènes sur Cp₂Zr(H)Cl

En 1971, Wailes et al., continuant leurs expériences d'insertion de réactifs sur le zirconium, font réagir des alcynes sur Cp₂Zr(H)Cl.⁸

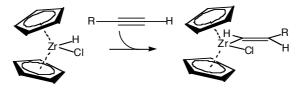


Schéma 3

Les produits obtenus sont généralement de stéréochimie (E) autour de la double liaison formée (Schéma 3), mais dans certains cas, des mélanges de composés (Z) et (E) sont aussi trouvés. Wailes fit aussi réagir des alcènes sur Cp₂Zr(H)Cl⁹, mais les produits obtenus ne furent pas correctement caractérisés.

Dans le cas de la réaction des oléfines avec $Cp_2Zr(H)Cl$, le Hart et Schwartz montrèrent que le complexe formé en solution se réarrange de manière à ce que le métal soit sur la position la moins encombrée.

Schéma 4

Le Schéma 4 montre le mécanisme supposé d'isomérisation qui conduit au produit le moins encombré. Il s'agit d'une succession d'élimination d'hydrogène en position β suivie de la réincorporation de l'alcène ainsi formé, ceci jusqu'à ce que le produit thermodynamique soit obtenu. Ce mécanisme est étayé par des marquages isotopiques ¹³C et ²H (Schéma 5).¹¹

Schéma 5

En plus des alcènes et des alcynes simples, les 1,3-diènes réagissent aussi avec $Cp_2Zr(H)Cl.^{12}$ À la différence du bore ou de l'aluminium qui réduisent les deux doubles liaisons, le zirconium n'attaque que la double liaison la moins encombrée (Schéma 6). Il faut néanmoins noter que les 2,4-diènes ne réagissent pas de la même façon et donnent des composés alkylzirconium saturés résultant de l'action de 3 équivalents de $Cp_2Zr(H)Cl$ par substrat.

Schéma 6

Hart et Schwartz montrèrent dans le même temps que les alkylzirconocènes obtenus réagissent bien avec des électrophiles.¹⁰ Ces premiers résultats ont rendu l'utilisation de la réaction d'hydrozirconation intéressante dans un but synthétique comme nous le verrons par la suite. Une revue de 1976 résume cette série de découvertes autour de l'hydrozirconation.¹³

II.1.2. Étude théorique de l'hydrozirconation

La réaction d'hydrozirconation est l'une des rares réactions de la chimie du zirconium pour laquelle un traitement théorique a été effectué. ¹⁴ La raison tient principalement au fait qu'il existe des analogies entre cette réaction et la polymérisation catalytique des oléfines par les métallocènes. En effet, dans les deux cas, il s'agit de l'insertion d'une oléfine dans une liaison Zr-X (X étant H pour l'hydrozirconation et la chaîne polymérique dans l'autre cas).

Du fait de la présence d'orbitales d, la réaction d'hydrozirconation présente un état de transition à quatre centres, autorisé par la symétrie du système. L'alcène (ou l'alcyne) peut soit attaquer le centre métallique de manière frontale (voie A) ou latérale (voie B) (Schéma 7).

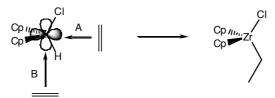


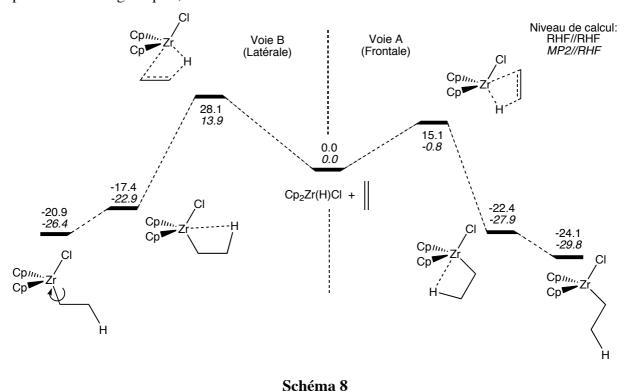
Schéma 7

Ces deux voies sont étudiées par des calculs *ab initio* avec des optimisations de géométrie conduites au niveau RHF, et un ECP pour le métal (nominativement LANL2DZ), une base 3-21G pour les atomes réactifs, une base STO-3G pour les ligands cyclopentadiènyles. Des simples points énergétiques sont aussi calculés au niveau MP2(FC).

Le premier résultat important de cette étude est l'absence de pré-complexation de l'éthylène : il n'existe donc pas d'interactions fortes entre l'éthylène et Cp₂Zr(H)Cl (Schéma 8).

Le second résultat de cette étude est la plus grande facilité de l'attaque frontale par rapport à l'attaque latérale. Au niveau HF, une différence de 13 kcal/mol est trouvée sur les énergies d'activation entre l'attaque frontale et celle de l'attaque latérale. Au niveau MP2, l'approche frontale ne montre plus de barrière, mais ceci résulte certainement du fait que l'énergie MP2 est calculée sur la géométrie HF. Les auteurs concluent néanmoins que l'énergie d'activation doit être faible, en se basant sur des résultats d'optimisation contrainte au niveau MP2. Une analyse des facteurs favorisant l'attaque frontale par la méthode EDA¹⁵ (Energy Decomposition Analysis) montre que c'est une plus faible déformation du complexe zirconium dans l'état de transition de l'attaque frontale qui est responsable de cette différence.

Enfin les auteurs montrent qu'il peut exister des liaisons agostiques^{16,17} dans les produits de la réaction, mais ces complexes sont légèrement moins stables que les complexes ne présentant pas de liaisons agostiques, au niveau HF.

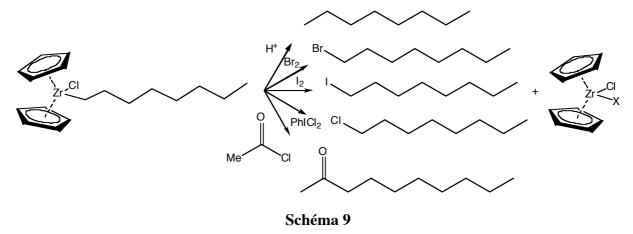


Des résultats qualitativement identiques ont été obtenus lors de l'étude de l'insertion de l'acétylène sur $Cp_2Zr(H)Cl$: l'attaque frontale y est aussi favorisée quoique légèrement plus difficile que dans le cas de l'éthylène. Dans le but d'étendre les résultats de cette étude à la polymérisation, les auteurs étudièrent aussi l'insertion de l'éthylène sur $Cp_2Zr(CH_3)Cl$. Les conclusions sont alors différentes puisque les barrières d'activation trouvées sont alors importantes : il existe donc une différence de réactivité entre $Cp_2Zr(H)Cl$ et $Cp_2Zr(CH_3)Cl$.

II.1.3. Réactivité des alkyl/vinyl-zirconocènes

II.1.3.1. Réaction avec des électrophiles

Dès 1974, Schwartz et al. notent que les alkylzirconocènes réagissent avec divers électrophiles (Schéma 9). La coupure de la liaison Zr-C a lieu avec rétention de configuration. En conséquence, le mécanisme de la rupture de la liaison Zr-C implique un état de transition à quatre centres. Schwartz et al. ont montré que selon l'électrophile, on peut former des liaisons C-H, C-X ou encore C-C.



II.1.3.2. Séquence hydrozirconation - transmétalation

Les premiers résultats d'attaque d'électrophiles sur les alkylzirconium furent prometteurs, néanmoins il se trouve que la plupart des alkylzirconiums sont relativement peu réactifs vis-àvis de la plupart des électrophiles organiques. En revanche, un large panel de transmétalation, développé au cours des 25 dernières années, ouvre des voies de synthèse comprenant la formation de liaisons C-C. On trouve ainsi dans la littérature des transmétalations vers le nickel, le palladium, le cuivre ou encore le zinc et l'aluminium.

II.1.3.3. Utilisation du nickel

Le premier exemple d'utilisation de la séquence hydrozirconation – transmétalation fut publié en 1977 par Ei-ichi Negishi. ¹⁹ Il s'agit d'un couplage croisé entre un dérivé d'alcènylzirconium et un halogénure d'aryle en présence d'une quantité catalytique de Ni(PPh₃)₄ (Schéma 10).

$$R_1$$
 H $Cp_2Zr(H)Cl$ Zr Cl Cl $Cat. Ni(PPh_3)_4$ H R_1

La réaction supporte la présence d'oxygène sur la partie venant de l'alcyne (R_1) , mais est sensible à la position de l'alcyne : seuls les alcynes vrais présentent de bons rendements.

Schéma 10

Les halogénures d'aryles ne sont pas les seules espèces pouvant réagir avec un complexe de nickel résultant d'une transmétalation depuis un alcènylzirconium. Schwartz a montré que les cétones α,β -insaturés sont aussi de bons substrats (Schéma 11).

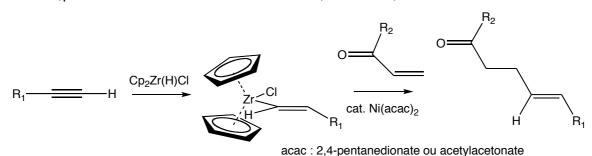


Schéma 11

Un grand nombre de cétones α,β -insaturées peuvent réagir dans ces conditions.²¹ Cette procédure a d'ailleurs été employée pour la synthèse de prostaglandines. Par ailleurs, une étude sur des cyclopropylcétones a permis de montrer que le couplage se faisait par un transfert mono-électronique.²²

II.1.3.4. Utilisation du palladium

Rapidement, le palladium fut utilisé pour réaliser le même type de couplage que le nickel, la séquence est pratiquement identique (Schéma 12).²³

$$R_1 \xrightarrow{\qquad \qquad } H \xrightarrow{Cp_2Zr(H)Cl} \xrightarrow{\qquad \qquad } R_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_3$$

$$R_1 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_1 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_3$$

$$R_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_3 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_3$$

$$R_1 \xrightarrow{\qquad \qquad } Cl_2Pd(PPh_3)_4 \text{ ou} \text{ } Cl_2Pd(PPh_3)_2 / 2 \text{ iBuAlH}}$$

$$R_2 \xrightarrow{\qquad \qquad } R_3 \xrightarrow{\qquad$$

Schéma 12

Par la suite un couplage entre un $(\pi$ -allyl)palladium et un alcènylzirconocene fut appliqué²⁴ à la synthèse de stéroïdes (Schéma 13).

Schéma 13

Une étude de l'effet des ligands sur la régiosélectivité permit d'obtenir de bons ratios entre les deux régioisomères formés. Cette étude fut complétée par la suite avec des substrats plus simples.²⁵ Les auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir sélectivement les deux régioisomères en faisant varier les ligands. La réaction d'hydrozirconation suivie de transmétalation au palladium a aussi été utilisée pour une synthèse de la lissoclinolide (Schéma 14).²⁶

Schéma 14

II.1.3.5. Utilisation du cuivre

Parallèlement aux transmétalations précédentes, les premiers travaux de transmétalation du zirconium par le cuivre furent publiés (Schéma 15).²⁷

Schéma 15

Les transmétalations précédemment effectuées ne portaient que sur des alcénylzirconocènes, mais le cuivre permet aussi de réaliser la transmétalation d'alkylzirconocènes (Schéma 16).^{28,29}

Schéma 16

La réaction est en outre catalytique par rapport au cuivre. Pour une vision complète de cette chimie, il existe une revue à ce sujet.³⁰

II.1.3.6. Utilisation de l'aluminium

La première transmétalation du zirconium par l'aluminium a été reportée en 1977 par Carr et Schwartz (Schéma 17).³¹

Schéma 17

Cette transmétalation est intéressante car on peut également réaliser directement une attaque du chlorure d'acyle sur l'alkylzirconocène, en ajoutant AlCl₃. En présence d'AlCl₃, les rendements sont bien meilleurs et surtout les temps de réaction sont fortement réduits. En outre, avec les alcènylzirconocènes, la réaction n'est pas possible de manière directe alors qu'elle le devient avec AlCl₃.

II.1.3.7. Utilisation du zinc

Dans un article de 1981,³² Schwartz note que Cp₂Zr(H)Cl réagit avec un complexe du zinc. Le complexe ainsi formé s'additionne sur une cétone pour donner un alcène (Schéma 18).

$$Z_{n} \xrightarrow{Cp_{2}Zr(H)Cl} Cp_{2}Zr \xrightarrow{Cl} Z_{n}$$

Schéma 18

Les rendements étant faibles, cette chimie proche de la réaction de Tebbe ne fut pas poursuivie.

Wipf et Xu ont par ailleurs développé une procédure qui permet de préparer des alcools allyliques à partir d'alcynes et d'aldéhydes (Schéma 19).³³

Schéma 19

Le même type de séquence réactionnelle, cette fois-ci en présence d'imines, permet d'obtenir des cyclopropanes ou des amines allyliques en fonction des conditions expérimentales (Schéma 20).³⁴

$$R_{1} = \underbrace{\begin{array}{c} 1. \text{ Cp}_{2}\text{ZrHCl} \\ 2. \text{ Me}_{2}\text{Zn} \\ \hline 3. \text{ R}_{2}\text{CH} = \text{NR}_{3} \\ 4. \text{ CH}_{2}\text{I}_{2} \\ \hline 1. \text{ Cp}_{2}\text{ZrHCl} \\ 2. \text{ Me}_{2}\text{Zn} \\ \hline 3. \text{ CH}_{2}\text{I}_{2} \\ 4. \text{ R}_{2}\text{CH} = \text{NR}_{3} \\ \hline \end{array}}_{\text{Majeur}} \underbrace{\begin{array}{c} \text{NHR}_{3} \\ \text{R}_{2} \\ \text{mineur} \\ \text{R}_{1} \\ \text{R}_{2} \\ \text{Mineur} \\ \hline \end{array}}_{\text{R}_{1}} \underbrace{\begin{array}{c} \text{NHR}_{3} \\ \text{NHR}_{3} \\ \text{NHR}_{3} \\ \text{R}_{2} \\ \text{Mineur} \\ \hline \end{array}}_{\text{R}_{1}}$$

La réaction d'hydrozirconation est maintenant bien établie en synthèse organique et un certain nombre de synthèses totales l'utilisent. Nous avons vu par exemple son intérêt pour la synthèse de stéroïdes via une transmétalation au palladium ou pour la synthèse de prostaglandines via le nickel. Le zinc est aussi utilisé en synthèse totale. Par exemple, la synthèse de la(-)-motuporin a été publiée³⁵ avec introduction d'une chaîne latérale via une séquence hydrozirconation-transmétalation au zinc/palladium (Schéma 21).³⁶

Schéma 21

Cette procédure est désormais fréquemment utilisée pour le couplage de fragments importants que l'on réunit dans les dernières étapes.^{37,38}

II.2. Création de liaison C-C par couplage π - π assisté par le zirconium

La chimie organique peut être arbitrairement séparé en deux grands domaines de recherche : le premier concerne la fonctionnalisation de squelettes carbonés et le second la formation de ces squelettes carbonés. Dans la partie précédente, nous avons vu que le zirconium est capable de fonctionnaliser des alcènes et des alcynes. Nous allons maintenant aborder sa capacité à générer ou induire la formation de liaison carbone-carbone via un couplage π - π .

I.1. Formation directe de zirconacycles à cinq chaînons

La première constatation expérimentale de la formation de liaison C-C assistée par le zirconium remonte à 1974.³⁹ Les auteurs s'intéressaient alors à la photolyse de Cp₂Zr(Me)₂. Ils constatèrent la formation d'un métallacycle en présence d'acétylènes (Schéma 22).

$$Cp_2Zr(Me)_2$$
 + Ph — Ph — Ph + Ethane

Schéma 22

Il fut aussi montré que l'action d'un alcyne sur $Cp_2Zr(CO)_2$ génère le même type de produit (Schéma 23).⁴⁰

$$Cp_2Zr(CO)_2$$
 + Ph — Ph + $2CO$

Schéma 23

Des bis(h⁵-cyclopentadiènyl)zirconacyclopentadiènes peuvent aussi être préparés par action d'un alcyne sur Cp₂ZrCl₂ en présence de magnésium (Schéma 24).⁴¹

$$Cp_2ZrCl_2$$
 + R \longrightarrow R

Schéma 24

Les exemples précédents sont intéressants, mais restèrent limités en applications, du fait de certaines difficultés expérimentales (photolyse sous atmosphère inerte, monoxyde de carbone) et de la restriction aux alcynes.

Depuis 1978⁴², suite à des d'observations sur les hydrures de zirconocènes, les zirconacycles à cinq chaînons sont généralement synthétisés selon le Schéma 25 : couplage de deux alcènes préalablement complexé sur le zirconium.

Schéma 25

En présence d'un excès d'éthylène, Cp₂Zr(H)(CH₂CH(CH₃)₂) subit une élimination réductrice qui se caractérise par le dégagement de CH(CH₃)₃. L'éthylène en se complexant une seconde fois forme un zirconacyclopentane. Les méthodes précédentes ayant des inconvénients préparatoires, d'autres méthodes de préparation de complexes oléfiniques sur le zirconium ont été recherchées.

La solution du problème fut découverte par Negishi et al. qui proposèrent l'utilisation d'un organolithien (Schéma 26) suivi de l'insertion d'un ènyne.⁴³

$$Cp_2ZrCl_2 \xrightarrow{\text{2 n-BuLi}} Cp_2Zr(n-Bu)_2 \xrightarrow{\text{$ZrCp_2$}} ZrCp_2$$

Schéma 26

Les analyses RMN et CPG montrèrent que l'alkyllithien s'additionne bien sur Cp₂ZrCl₂ pour donner Cp₂Zr(n-Bu)₂ et que l'on a par la suite dégagement de but-1-ène et de butane. La formation in-situ de but-1-éne a incité les auteurs à penser qu'il y a intermédiairement formation d'un complexe zirconium-alcène.

II.2.1. Formation intermédiaire de zirconacycles à trois chaînons

II.2.1.1. Formation de zirconacyclopropènes

L'utilisation d'un réactif de Grignard sur Cp₂ZrCl₂ n'est en fait pas nouvelle puisqu'il existe des exemples de ce type de réaction dans la littérature depuis le début des années 1970. Samuel et Rausch⁴⁴ ont ainsi synthétisé et caractérisé suivant ce principe différentes séries de titanocènes, de zirconocènes et d'hafnocènes. Erker a ensuite repris l'étude de ces composés, en particulier des dérivés phénylés de zirconocènes et a étudié leur réactivité lors de thermolyses. Il a ainsi synthétisé le diphénylzirconocène (**C**), le di-*o*-tolylzirconocène (**A**), le di-*m*-tolylzirconocène (**A**) et le di-*p*-tolylzirconocène (**A**) (Schéma 27). Le suivi par CPG de la cinétique des réactions montre alors des échanges entre les chaînes aryles et le solvant (benzène ou toluène). Ainsi, la thermolyse de **A** en présence de benzène conduit à la formation de **B** et **C**. La synthèse de **B** montre que ce sont des produits très réactifs qui conduisent rapidement à l'ensemble des produits **A**, **B** et **C** (Schéma 27). Buchwald émet l'hypothèse que ces réactions ont lieu par l'intermédiaire de complexes d'arynes car il note l'absence du *m,p*'-ditolylzirconocene qui aurait du être formé si l'intermédiaire réactionnel est un hydrure de zirconium.

Schéma 27

Cette hypothèse mécanistique fut finalement confirmée dix ans plus tard par Buchwald qui publia la structure du complexe benzyne-zirconocène obtenu par diffraction RX en présence

de triméthylphosphine (Figure 1).46

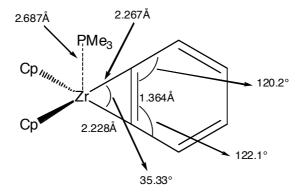


Figure 1: Structure moléculaire et longueurs de liaison et angles du complexe (benzyne)zirconocène-triméthylphosphine.

Le concept utilisé pour synthétiser le complexe de la Figure 1 fut aussi appliqué dans d'autres cas. Buchwald a ainsi synthétisé et caractérisé par diffraction RX le complexe zirconocène(cyclohexyne)-triméthylphosphine (Schéma 28).⁴⁷ Partant de Cp₂Zr(Cl)Me, il ajoute à –78°C du cyclohexenyllithium, ce qui génère intermédiairement le 1-cyclohexenylmethylzirconocène qui conduit après ajout de PMe₃ et remontée en température au complexe zirconocène(cyclohexyne)-triméthylphosphine.

$$Cp_{2}Zr$$

$$Cl$$

$$THF, -78°C$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$Me$$

$$PMe_{3}$$

$$-20°C à TA$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$+ CH_{4}$$

Schéma 28

Si ces deux premiers exemples concernent la formation de complexes zirconocène-(alcyne cyclique), la même réactivité a aussi été observée avec des chaînes ouvertes. ⁴⁸ La technique employée est alors légèrement différente, puisqu'elle fait appel dans un premier temps à une hydrozirconation avant de reprendre un schéma similaire aux cas précédents (Schéma 29).

Schéma 29

La structure du complexe (hexyne)zirconocène-triméthylphophine a pu être caractérisée par diffraction RX (Figure 2). On notera que la distance C7-C8 vaut 1.286Å et reflète le fait que cette liaison est intermédiaire entre une triple liaison et une double liaison.

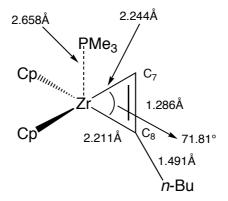


Figure 2: Structure moléculaire et longueurs de liaison et angles du complexe (hexyne)zirconocène-triméthylphophine.

II.2.1.2. Formation de zirconacyclopropanes

Pour en revenir à la réaction qui a introduit ce paragraphe (Schéma 26), il est clair que $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ conduit à la génération d'un alcène-zirconocène, par analogie avec les constatations expérimentales faites dans le cadre des alcynes. Ceci fut d'ailleurs démontré

quelques temps après par Binger et al. qui publièrent la structure des complexes (éthylène)zirconocène-triméthylphosphine obtenue par diffraction RX (Figure 3), (styrène)zirconocène-triméthylphosphine 49 et (butène)zirconocène-triméthylphosphine 50.

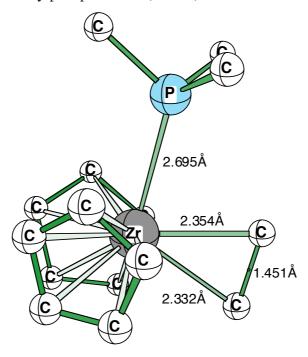


Figure 3 : Structure moléculaire et longueurs de liaison pour le complexe (éthylène)zirconocène-triméthylphosphine

La méthode la plus générale pour générer un complexe du type (alcène)zirconocène est donc de partir de Cp₂ZrCl₂, d'ajouter deux équivalents d'un alkyllithien à basse température puis de remonter à température ambiante en présence d'une phosphine dans le milieu réactionnel (Schéma 30).

$$Cp_2ZrCl_2 \xrightarrow{\text{2 R-Li}} Cp_2Zr(R)_2 \xrightarrow{\text{PMe_3}} Cp_2Zr \xrightarrow{\text{PMe_3}} Cp_2Zr \xrightarrow{\text{PMe_3}} + R-H$$

Schéma 30

La transformation exposée dans le Schéma 30 peut, en principe, se dérouler selon deux mécanismes (Schéma 31) : soit par la voie dissociative (voie A), soit par la voie non-dissociative (voie B).

$$Cp_{2}ZrCl_{2} \xrightarrow{\text{2 Bu-Li}} Cp_{2}Zr \xrightarrow{\text{A}} Cp_{2}Zr \xrightarrow{\text{B}} Cp_{2}Zr \xrightarrow{\text{B}}$$

Schéma 31

Negishi a montré que la voie B l'emporte sur la voie A par des marquages isotopiques.⁵¹ L'introduction de 1,1-dideuteriooctène en solution avec $Cp_2Zr(octyl)_2$ ne montre qu'un faible déplacement (5%) de l'octène complexé sur Cp_2Zr par le 1,1-dideuteriooctène lors de la conversion.

Une étude cinétique⁵² de la stabilité relative des dialkylzirconocènes a montré que l'ordre de réactivité décroissante des substituants vis-à-vis de la β -élimination est le suivant : s-Bu, t-Bu, t-Bu, t-Bu, t-Bu, t-Bu, t-Bu (Schéma 32). Ces données nous indiquent que plus le carbone en β est substitué, plus l'élimination est difficile.

de plus en plus difficile

$$Cp_{2}Zr \longrightarrow H > Cp_{2}Zr \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow$$

Schéma 32

Si on prend un système dissymétrique mais contenant deux chaînes alkyles avec des hydrogènes en β , deux β -éliminations sont alors possibles (Schéma 33). L'expérience a été réalisée en gardant fixe une chaîne éthyle et en faisant varier le degré de substitution d'une chaîne butyle. Pour le n-butyl et le i-butyl, on a majoritairement formation d'éthylène. Pour le s-butyl, on a majoritairement formation de but-1-ene. Pour le t-butyl, on a majoritairement formation de t-butyl, on a majoritairement fo

Schéma 33

Ces résultats peuvent être rationalisés. Le groupe en position β possédant le plus d'hydrogène conduit à l'alcène. Lorsque les deux groupes sont similaires, la substitution en α favorise l'une ou l'autre des chaînes alkyles : lorsqu'il n'y a pas de substitution en α , le méthyl terminal de l'éthyl l'emporte. Lorsqu'il y a substitution en α , le méthyl terminal de la chaîne butyle l'emporte. On peut émettre l'hypothèse que cette sélectivité s'explique par un effet Thorpe-Ingold⁵³ (aussi appelé effet gem-diméthyl).

II.2.2. Formation indirecte de zirconacycles à cinq chaînons

Nous allons maintenant voir comment les zirconacyclopropanes et zirconacyclopropènes peuvent être utilisés pour générer indirectement des zirconacycles à cinq chaînons. Les différentes possibilités qui vont être exposées sont décrites dans le Schéma 34. On peut respectivement ajouter des alcynes et des alcènes sur les zirconacyclopropanes et zirconacyclopropènes. On peut donc voir ces réactions comme un couplage entre 2 hydrocarbures insaturés.⁵⁴

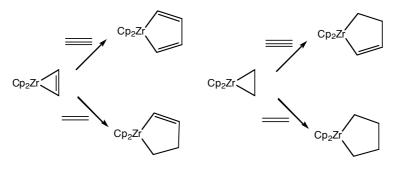


Schéma 34

II.2.2.1. Addition sur les zirconacyclopropènes

La génération des zirconacyclopropènes est plus difficile à réaliser que la formation des zirconacyclopropanes. Il faut en effet partir du réactif de Schwartz sur lequel on insère un alcyne puis remplacer le chlore par un groupe méthyle.⁵⁵ Le composé obtenu subit alors une élimination réductrice qui génère alors le zirconacyclopropène (Schéma 35). Une fois ce complexe formé, il est facile d'ajouter un alcyne dans le milieu pour obtenir un zirconacyclopentadiène.

Schéma 35

Les expériences montrent par contre qu'il existe un problème de régiosélectivité. Si le premier alcyne est un alcyne vrai, on obtient toujours l'hydrogène en position β (Schéma 36). Mais si l'alcyne est dissymétriquement substitué on obtient un mélange des deux régioisomères. Il en est de même pour le second alcyne qui peut se coupler selon deux positions. Par exemple, le couplage in-situ de Cp₂Zr(hex-1-yne) avec le pent-2-yne donne un mélange 1-1 de régioisomères même après chauffage à 105°C pendant 24 heures. Il existe quelques systèmes, dont celui exposé dans le Schéma 36 qui se rééquilibre durant le chauffage pour donner uniquement le composé thermodynamiquement le plus stable.

Schéma 36

Il existe une autre méthode pour générer in-situ des zirconacyclopropènes. Elle consiste à utiliser un complexe zirconocène-DMAP (DMAP : 4-dimethylaminopyridine). ⁵⁶ On peut émettre comme hypothèse mécanistique que Cp_2ZrBu_2 se transforme en $Cp_2Zr(butène)$, l'alcène étant ensuite expulsé par le DMAP dont la coordination sur le zirconium serait plus favorable. Le zirconacyclopropane n'est alors qu'un intermédiaire permettant d'obtenir le zirconacyclopropène.

$$Cp_2Zr$$
 Ph
 Cp_2Zr
 Ph
 Cp_2Zr

Schéma 37

II.2.2.2Addition sur les zirconacyclopropanes sans déplacement de l'alcène initial

Dans ce cas, l'alcène formé par β-élimination reste complexé sur le zirconium. Il suffit d'introduire dans le milieu un alcène ou un alcyne pour obtenir le cycle à cinq chaînons corespondant (Schéma 38).

$$Cp_{2}Zr$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$PMe_{3}$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$PMe_{3}$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$Cp_{2}Zr$$

Schéma 38

Il faut noter que cette réaction ne peut s'effectuer en présence de phosphines, car ce dernier ligand empêche la complexation de l'alcène ou de l'alcyne en bloquant la sphère de coordination du zirconium.⁵⁷ La réaction la plus simple consiste à introduire de l'éthylène dans le milieu, on obtient alors le zirconacyclopentane.⁵⁸ Si, dans ce cas, il n'y a pas de problème de sélectivité, il n'en va pas de même lorsque des alcènes dissymétriques sont ajoutés. Néanmoins, quelques règles ont pu être dégagées à partir des données expérimentales.

Elles rejoignent celles qui ont été obtenues dans le cas des zirconacyclopropènes. Lorsque l'alcène est terminal, le substituant se place en position β par rapport au zirconium. Lorsque l'alcène est di-substitué, on obtient un mélange des deux régioisomères, sauf dans quelques cas particuliers. En effet, lorsque l'un des substituants est un groupe phényl ou silyl, ce groupement se positionne en α du zirconium. On retrouve les mêmes règles pour les alcynes.⁵⁹

Les alcènes et les alcynes ne sont pas les seuls systèmes π à pouvoir se coupler avec les zirconocène(alcène). Les aldéhydes et les cétones forment eux aussi des complexes à cinq chaînons. ⁶⁰ Contrairement au couplage avec les alcènes, où la régiosélectivité est différente entre les chaînes alkyles et les groupes silyls, il a été montré expérimentalement que c'est toujours le régioisomère en position β qui est obtenu du fait de la force de la liaison Zr-O (Schéma 39).

$$Cp_{2}Zr$$

$$R = Me, Et, SiR_{3}$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$R'$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$R'$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$R'$$

$$Cp_{2}Zr$$

$$R'$$

Schéma 39

II.2.2.3Addition sur les zirconacyclopropanes avec déplacement de l'alcène initial

Sur le plan expérimental, on trouve assez peu de couplage π - π induit par le zirconium sans remplacement de l'alcène initial. En effet, parmi les complexes $Cp_2Zr(alcène)$ facilement générables *in-situ*, seuls les complexes $Cp_2Zr(\acute{e}thyl\`{e}ne)$ et $Cp_2Zr(styr\`{e}ne)$ résistent bien à l'attaque d'un autre hydrocarbure insaturé. Les autres alcènes peuvent être décomplexés, ce qui conduit à une disproportionation et donc à un mélange de produits, même lorsqu'il n'est introduit qu'un seul équivalent d'hydrocarbures insaturés.

L'utilisation de deux équivalents ou plus d'un alcène ou d'un alcyne permet de contourner ce problème, car on observe alors un couplage homo sélectif, avec élimination totale de l'alcène initialement présent sur le zirconium. Le but-1-ène et le 2-méthylpropène sont des exemples typiques d'alcènes facilement déplaçables (Schéma 40).⁶¹

Schéma 40

En raison de sa facilité d'obtention, le complexe $Cp_2Zr(butène)$ est le substrat de départ le plus fréquemment employé. Le Schéma 41 donne un aperçu non exhaustif de ce qu'il est possible de faire avec ce complexe lorsqu'il est mis en présence d'alcènes ou d'alcynes. Il est possible de faire un couplage entre un alcène et un alcyne, en ajoutant dans un premier temps un excès d'éthylène puis l'alcyne. D'autres alcènes, comme le styrène ou triméthyl-vinyl-silane n'ont pas besoin d'être introduits en excès, on peut par ailleurs noter que, comme lorsqu'il n'y a pas déplacement de l'alcène initial, dans ces deux dernier cas, le phényl ou le silyl se place en postion α par rapport au zirconium. Ceci semble indiquer qu'il existe donc une interaction spécifique entre ces groupes et le métal ce qui renforce la liaison Zr-C.

Il est aussi possible de coupler sur une même molécule les deux fonctions π , ce qui permet, en particulier, de gagner sur le plan entropique (Schéma 41, gauche). Les trois combinaisons (alcyne-alcyne, alcyne-alcène, alcène-alcène) sont possibles. L'intérêt de ce type de substrat est qu'il permet de créer un carbocycle en une seule étape. Bien que, dans la littérature, la majorité des exemples de ce type porte sur des cycles non fonctionnalisés, il est parfaitement possible d'effectuer cette réaction avec des groupements amines, 62 méthoxy, 63 phényl, 64 silyl. 65

Schéma 41

II.2.2.4. Couplage catalytique

Pour l'instant, les réactions exposées permettant le couplage de deux hydrocarbures insaturés par action du zirconium sont stœchiométriques vis-à-vis du métal. Takahashi et al. ont trouvé qu'il est possible dans certaines conditions de rendre ce couplage catalytique en zirconium⁶⁶. La catalyse est basée sur le principe d'un échange entre le substrat et le butène dans un premier temps complexé sur Cp₂Zr puis sur une régénération du complexe Cp₂Zr(butène) (Schéma 42). Cette régénération est supposée passer par un intermédiaire possédant une liaison Zr-O car le substrat possède un groupe (en l'occurrence phénoxy) qui migre facilement sur le zirconium.

Schéma 42

Une autre étude⁶⁷ montre que la présence d'un groupe partant n'est pas obligatoire. Il faut alors utiliser deux équivalents du réactif de Grignard. Un cycle catalytique hypothétique est proposé dans le Schéma 43. On note qu'ici encore il y a déplacement du butène par le diène.

Schéma 43

II.2.3. Illustration en synthèse totale

Nous allons maintenant montrer, par quelques exemples de synthèse totale, l'utilité de la réaction de couplage π - π induite par le zirconium. Mori⁶⁸ a rapporté dans la littérature la première synthèse de produit naturel qui utilise cette réaction, en s'intéressant à la dendrobine. Cette molécule est un hétérocycle azoté et nous avons vu précédemment que la fonction amine est parfaitement compatible avec cette réaction. L'étape clé de la synthèse est exposée dans le Schéma 44. Partant de la (-)-carvone, le précurseur de la synthèse est obtenu en quatre étapes. L'utilisation du complexe $Cp_2Zr(butène)$ généré in-situ permet alors de créer le premier cycle via un couplage entre l'allyle et le cyclohexène. Une carbonylation, réalisée sans extraction du produit intermédiaire, entraîne la formation du deuxième cycle. Le squelette carboné de la dendrobine est alors complet, et quelques modifications fonctionnelles permettent de l'obtenir. Il existe une autre synthèse utilisant le même concept pour deux produits de la même famille.⁶⁹

Schéma 44

Ainsi que nous l'avons vu dans la partie sur les couplages catalytiques, il est possible de faire attaquer un zirconacyclopentane par un réactif de Grignard ou un organolithien. Whitby⁷⁰ a montré que si cet organolithien est carbènoïde, il est possible d'obtenir un allylzirconocène qui peut subir une attaque par un aldéhyde (Schéma 45).

Schéma 45

Cette méthode a été employée par Baldwin⁷¹ pour la synthèse de la (+-)-acétoxyodontoschismenol (Schéma 46). Le squelette carboné est obtenu en une étape *one-pot*, qu'il reste à fonctionnaliser pour obtenir la molécule cible.

Schéma 46

II.3. Formation de cyclopropanes

I.1. Formation de cyclopropanes en présence de titane

II.3.1.1Formation de cyclopropanes à partir de titanacyclobutanes

Grubbs a rapporté la première formation de cyclopropanes à partir d'un complexe de titane, ⁷² en l'occurrence les titanacyclobutanes. Ces derniers sont générés à partir d'un titanacarbène via une cycloaddition [2+2] (Schéma 47). L'addition de diiode dans le milieu génère ensuite le cyclopropane. Le mécanisme supposé pour cette réaction implique la coupure d'une liaison Ti-C par le diiode, suivie d'une substitution intramoléculaire.

Schéma 47

Une variante de cette réaction a aussi été rapportée par Grubbs,⁷³ par irradiation UV en présence d'alcynes (Schéma 48).

$$Cp_2Ti = R \qquad Cp_2Ti \qquad hv \qquad R' \qquad R' \qquad R' \qquad R'$$

Schéma 48

On ne peut donc pas exclure le fait que la réaction en présence de diiode soit aussi radicalaire. On peut aussi noter que la présence d'alcynes dans le milieu est indispensable, ces derniers conduisant à la formation d'un titanacycle via couplage $\pi - \pi$.

II.3.1.2. Formation de cyclopropanes à partir d'un ester

En 1989, Kulinkovich et al.⁷⁴ ont découvert que le traitement d'un ester par un équivalent de tétraisopropoxide de titanium en présence d'un excès de bromure d'éthylmagnésium conduit à la formation d'un alkylcyclopropanol (Schéma 49).

Schéma 49

La réaction fut ensuite étendue à d'autres magnésiens.⁷⁵ L'un des intérêts mécanistiques de cette réaction est que l'addition du magnésien à température ambiante après avoir introduit une quantité de l'ordre de 5 à 10 % de tétraisopropoxide de titanium rend cette réaction catalytique.⁷⁶ Ceci montre que l'ester ne réagit pas avec l'organomagnésien dans un premier temps.

$$\begin{array}{c} \text{Me} \longrightarrow \text{Me} \\ \text{Me} \longrightarrow \text{Me} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Me} \longrightarrow \text{Me} \\ \text{Re} \\ \text{Me} \longrightarrow \text{Me} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Re} \\ \text{Me} \longrightarrow \text{Me} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\ \text{Re} \\ \text{Q} \\$$

Schéma 50

À partir de ces données, un cycle catalytique a été proposé (Schéma 50). Il rejoint par certains aspects la chimie du zirconium exposée dans les parties précédentes. Dans un premier temps, l'éthylmagnésien alkyle le titane par deux fois, on obtient alors $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{Et})_2$ qui subit une β -élimination pour donner $(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{éthylène})$. Comme pour le zirconium, ce composé subit un couplage π – π et l'on a alors formation d'un oxatitanacyclopentane. Si le mécanisme jusqu'ici est du domaine du probable du fait des données expérimentales obtenues par

ailleurs, l'étape suivante, qui conclue la formation du cyclopropane, est plus hypothétique. Il est supposé qu'on a reformation d'un tétraalkoxytitanium similaire au produit de départ mais comprenant un cyclopropane, ce qui permet de fermer le cycle catalytique.⁷⁷

Corey a montré qu'il est possible de rendre la réaction de Kulinkovich totalement diastéréosélective. E'utilisation de ClTi(Oi-Pr)₃ et la génération in-situ de l'organomagnésien sont les deux différences qui permettent d'obtenir cette diastéréosélectivité par rapport au protocole de Kulinkovich (Schéma 51).

$$\begin{array}{c} O \\ + R_2CH_2CH_2Br \end{array} \xrightarrow{\begin{subarray}{c} Mg \\ CITi(Oi-Pr)_3 \\ \hline \\ R_1 \end{subarray}} \\ HO \\ \hline \\ R_2 \end{subarray}$$

Schéma 51

II.3.1.3. Formation de cyclopropanes à partir d'amides

De Meijere⁷⁹ a étendu la réaction de Kulinkovich en remplaçant l'ester par un amide. On obtient alors directement une cyclopropylamine (Schéma 52).

$$\begin{array}{c} \text{Ti}(Oi\text{-Pr})_4 \\ \text{O} \\ \text{EtMgBr} \ (2,5 \text{ \'eq.}) \\ \text{NR}_2 \end{array}$$

Schéma 52

Cette réaction pose un problème mécanistique, on a vu dans le Schéma 50 qu'un groupement alkoxy (OR₂) migre sur le titane ce qui favorise la cyclopropanation. Or, dans le cas des amides, le groupe équivalent (NR₂) ne migre pas. On peut donc en conclure que le mécanisme de la cyclopropanation est sensiblement différent avec les amides. De Meijere a proposé un mécanisme⁸⁰ impliquant la formation intermédiaire d'un iminium (Schéma 53).

$$(i-PrO)_2Ti \longrightarrow (i-PrO)_2Ti \longrightarrow$$

Schéma 53

II.3.1.4. Formation de cyclopropanes à partir de nitriles.

Une autre méthode permettant d'obtenir des cyclopropylamines a été développé au sein de notre unité par Philippe Bertus et Jan Szymoniak.⁸¹ Elle se rapproche de la réaction de Kulinkovich puisqu'il y a formation d'un azatitanacycle similaire à l'intermédiaire réactionnel oxatitanacyclopentane. Elle diffère de la variante de De Meijere, l'azote étant directement connecté au titane (Schéma 54).

Surtout, et contrairement à la réaction de Kulinkovich et à sa variante De Meijere, la formation d'un cyclopropylamine nécessite l'introduction dans le milieu d'un acide de Lewis, dont le rôle est probablement d'activer l'azote en se complexant sur son doublet non-liant. Cette nécessité peut être contournée en utilisant des nitriles α -hétérosubstitué (O, N). Dans ce cas, il semble que la chélation d'un titane ou d'un magnésium soit suffisante pour activer l'azote (Schéma 55).

$$N = \begin{array}{c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\$$

Schéma 55

II.3.1.5.Formation de cyclopropanes à partir d'ester α, β -acétylénique

Sato a montré⁸³ qu'il est possible d'obtenir des bicyclo[3.1.0]hexane à partir d'un ester α,β -acétylénique comportant en outre un alcène (Schéma 56). Dans un premier temps, il y a couplage $\pi - \pi$ ce qui génère un titanacyclopentène substitué en α par un ester. Le cyclopropane est ensuite formé via une contraction de cycle, par rupture d'une liaison Ti-C et création de la liaison C-C, le cyclopropane est alors formé. Cette formation du cyclopropane

est accompagnée par la création d'un titanacarbène, qui peut être coupé soit par un acide, soit par une cétone via une métathèse.

CITI(O*i*-Pr)₃
$$\xrightarrow{\text{2 EtMgBr}}$$
 (*i*-PrO)₂Ti $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{EtO}_2\text{C}}$ $\xrightarrow{\text{EtO}_2\text{C}}$ $\xrightarrow{\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{Et}}$ $\xrightarrow{\text{CO}_2\text{Et}}$

Schéma 56

II.3.1.6. Formation de cyclopropanes à partir de dihalogènures

Fujiwara a montré⁸⁴ qu'il est aussi possible d'obtenir des bicycles comportant un motif cyclopropanique à partir d'un *gem*-dihalogènure δ ou ε vinylique (Schéma 57). Le réactif organométallique de départ est un titane(II), qui est donc sous-valent. Il est connu que ce type de composé s'insère facilement dans les liaisons carbone-halogène. De la même manière que pour la polymérisation type Ziegler-Natta, la double liaison terminale peut ensuite s'insérer dans la liaison Ti-C. Le second halogène est alors en γ du titane, et peut se complexer sur le titane pour former un cycle à cinq chaînons, qui en se contractant génère le cyclopropane.

Schéma 57

Les *gem*-dihalogénures ne sont pas les seuls composés de ce type à pouvoir subir une cyclopropanation ; il en est de même pour les 1,3-dihalogénures.⁸⁵ Le titane s'insère dans la liaison C-X, une ou deux fois (Schéma 58). Dans le cas de la mono-insertion, le mécanisme est identique au cas précédent. Le faible pourcentage de double insertion conduit par contre à l'alcane correspondant après traitement.

$$\begin{array}{c} X \\ X \\ R_1 \\ R_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Cp_2 Ti(P(OEt)_3)_2 \\ R_1 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_3 \\ R_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_3 \\ R_2 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} TiCp_2 X \\ R_3 \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} TiCp_2 X \\ R_3 \\ \end{array}$$

Schéma 58

II.3.2. Formation de cyclopropanes en présence de zirconium

II.3.2.1. Tandem Hydrozirconation / Cyclopropanation

En 1976, Tam et Rettig ont découvert que l'hydrozirconation d'un chloroalcène peut conduire à la formation d'un cyclopropane. ⁸⁶ Les rendements sont médiocres (30 à 40%) et les conditions difficiles (chauffage à 65°C pendant 60 heures) (Schéma 59). Cette découverte est néanmoins importante, car elle montre qu'il est possible de créer des cycles tendus par rupture de la liaison Zr-C.

II.3.2.2. Cyclopropanation via γ-élimination

Whitby a retrouvé, fortuitement, le même type de réactivité, ⁸⁷ en faisant réagir le 4-bromobutène sur un complexe imino du zirconium (Schéma 60). La présence en γ du zirconium d'un atome de brome, permet de réarranger le squelette carboné, par transfert de cet atome de brome sur le zirconium et rupture de la liaison Zr-C.

Schéma 60

La réaction de Whitby a été simplifiée par Takahashi et *al*.⁸⁸ Il n'est pas nécessaire que le substrat de départ soit un complexe imino du zirconium. Partant de Cp₂Zr(éthylène), l'ajout d'alcynes et de bromure d'homoallyle permet d'obtenir un zirconacycle présentant un brome en γ (Schéma 61). On notera que la formation unique du cyclopropane implique un bon contrôle de la régiosélectivité lors de l'addition de l'homoallyl, puisqu'il n'a pas été observé de cyclobutane résultant d'une addition avec la chaîne latérale en β du zirconium. Cette régiosélectivité peut être expliquée par une précomplexation du brome sur le zirconium qui oriente dès lors la réaction d'addition.

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_4
 R_4
 R_5
 R_7
 R_8
 R_9
 R_9

Schéma 61

II.3.2.3. Cyclopropanation à partir des α -énones

Bien qu'intéressantes, les réactions précédentes permettant de générer un cyclopropane à partir d'un organozirconium sont limitées, puisque les substrats de départ sont uniquement des homoallyls. Au sein de notre laboratoire, le groupe du Pr. Szymoniak a noté une réactivité intéressante des α-énones vis-à-vis de Cp₂Zr(éthylène).⁸⁹ À l'époque de ces recherches, le comportement des cétones α,β insaturées vis-à-vis des métaux IVb était peu connu, mis à part un exemple sur le titane.⁹⁰ Au cours d'une hydrolyse, HCl fut remplacé par l'acide sulfurique. Alors qu'avec l'acide chlorhydrique, on obtient un alcool tertiaire qui résulte de l'addition de l'éthylène sur la cétone, avec l'acide sulfurique au contraire, le composé majoritaire est un cyclopropane dans un rapport 92 pour 8 (Schéma 62). Un examen attentif des spectres RMN montre qu'une faible proportion de cyclopropane est aussi générée en présence d'acide chlorhydrique (rapport 22:78).

Cette méthode montre par contre ses limites du point de vue des substrats utilisables, en effet, seules les α -énones sont réactives. Dans le cas des α -énones linéaires, moins réactives que les α -énones cycliques, les rendements ont pu être optimisés par l'addition de triméthylphosphine dans le milieu.

- 57 -

Schéma 62

II.3.2.4. Cyclopropanation à partir des carbonyles

La réaction de cyclopropanation des α-énones par le complexe Cp₂Zr(éthène) a pu être optimisée ou rendue possible pour une gamme plus large de cétones grâce à l'adjonction d'acide de Lewis dans le milieu.⁹¹ La procédure expérimentale fait en outre appel à un changement de solvant avant l'adjonction de l'acide de Lewis dans le milieu (Schéma 63).

Schéma 63

Avec ces modifications, cette réaction de cyclopropanation permet de convertir facilement les cétones, les aldéhydes et les esters. Les cétones et les aldéhydes sont plus réactifs que les esters, il est donc possible de transformer sélectivement un substrat bifonctionnel (Schéma 64).

Schéma 64

Il est possible que pour les esters, dans les conditions exposées ci-dessus, la réaction de cyclopropanation soit identique à la réaction de Kulinkovich. En effet, le produit de la réaction est un cyclopropanol, d'autres rapportent d'ailleurs la même réactivité. Les amides ne donnent pas lieu à une cyclopropanation. Dans le cas des cétènes les rendements sont médiocres (16%) car la réaction de réduction est compétitive. Plus généralement, l'expérience montre qu'il est plus facile de cyclopropaner un carbonyle conjugué qu'un carbonyle substitué par des chaînes alkyles. Au contraire, les cétones α,β acétyléniques, les thiocarbonates et les acylsilanes ne réagissent pas avec $Cp_2Zr(éthène)$ pour donner un cyclopropane.

II.3.2.5. Cyclopropanation à partir des éthers allyliques

Hanzawa⁹⁴ a rapporté que le réactif de Schwartz mis en présence d'un époxide vinylique et d'hydrogénocarbonate de sodium conduit à la formation d'un cyclopropane (Schéma 65). Cette réactivité est évidemment à rapprocher de celle observée par Tam et Rettig.⁸⁶

Schéma 65

Cette réaction étant connue pour les éthers allyliques cycliques, Gandon et Szymoniak ont envisagé de tester le système avec un éther allylique acyclique en présence d'un acide de Lewis. Les conditions expérimentales sont les suivantes: un équivalent de réactif de Schwartz est introduit à température ambiante dans une solution de dichlorométhane ou de benzène contentant l'éther allylique. Ainsi que nous l'avons vu dans la partie portant sur l'hydrozirconation, le zirconium s'insère sur le carbone le moins encombré. Du fait de l'oxophilie bien connue de ce métal, on peut supposer que l'oxygène de l'éther vient se complexer sur le zirconium. L'ajout d'un équivalent d'acide de Lewis active encore l'oxygène, ce qui provoque la contraction de cycle et la formation du cyclopropane (Schéma 66, un exemple de substrat converti est donné). Casey a montré par des marquages isotopiques qu'il y a inversion de configuration du carbone lié à l'oxygène et que le mécanisme passe donc par une forme ouverte.

OR
$$(1), (2)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(2)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(9)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(1)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(2)$$

$$(3)$$

$$(4)$$

$$(4)$$

$$(5)$$

$$(5)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(7)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(8)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9)$$

$$(9$$

1. $Cp_2Zr(H)Cl$ 1éq.; CH_2Cl_2 ou Benzène;T.A. 2. $BF_3 \cdot OEt_2$ 1éq.; $0^{\circ}c$ à T.A.; 1h

Schéma 66

Cette réaction a été par la suite étendue aux éthers homoallyliques (Schéma 67). 97 Au contraire de la version allylique, il n'y a pas hydrozirconation, mais déplacement du butène dans le complexe $Cp_2Zr(butène)$. La cyclopropanation a ensuite lieu via une γ -élimination.

$$Cp_2ZrBu_2$$
 Cp_2Zr
 Cp_2Zr
 Cp_2Zr
 Cp_2Zr
 OR
 Cp_2Zr
 OR
 Cp_2Zr

Schéma 67

III. Matériels et Méthodes

- 1	62	_

Avant d'entamer l'exposé des résultats proprement dit, nous allons consacrer quelques pages pour définir la méthodologie qui sera utilisée tout au long de ce mémoire de thèse. Le choix de la méthode utilisée sera donc justifié et nous décrirons rapidement quels sont les moyens de calcul qui ont été employés afin de produire les résultats. La méthodologie choisie et exposée ici s'appliquera pour les différentes parties de ce mémoire, avec quelques modifications qui seront précisées lorsqu'il y a lieu.

Afin de traiter correctement la réactivité d'un organométallique incluant le zirconium, il n'existe que quelques méthodes quantiques à notre disposition. On peut mettre à part le champ de forces UFF⁹⁸ de Rappé et Goddard qui permet de modéliser le zirconium. La moins coûteuse consisterait à utiliser une méthode semi-empirique telle que PM3(tm), mais les défauts de cette méthode sont difficilement prévisibles et souvent importants.⁹⁹ Le choix se porte ensuite sur la méthode Hartree-Fock (HF), qui constitue un choix raisonnable en termes de rapport temps de calcul / qualité des résultats, mais il est connu que le manque de corrélation électronique handicape particulièrement le traitement des organométalliques, en particulier les géométries obtenues au niveau HF peuvent être très différentes des données expérimentales.¹⁰⁰ Ce défaut peut évidemment être compensé par un calcul par perturbations (MP2, MP3,...) mais le traitement de systèmes de taille importante tels que le sont fréquemment les systèmes organométalliques devient alors très coûteux à la fois en temps machine et en espace disque. Quant aux méthodes de type interaction de configuration, elles prennent des proportions assez inabordables du fait du grand nombre d'électrons de valence à considérer.

Nous avons donc choisi d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT),¹⁰¹ qui présente plusieurs avantages pour le traitement des systèmes organométalliques. Tout d'abord, le temps machine, bien que supérieur à la méthode HF, n'atteint pas des temps incompatibles avec nos possibilités en termes de moyens informatiques. L'espace mémoire et disque requis est aussi modeste (de l'ordre de 300Mo de RAM pour un calcul de fréquences multiprocesseur et moins de 1Go pour l'écriture sur disque dur). Plus important, un certain nombre d'études ont montré que les calculs DFT avec correction du gradient et/ou hybride conduit à des résultats équivalents à ceux de la méthode MP2. Ils sont même dans certains cas de meilleures qualités.¹⁰²

Sachant que nous allons traiter des systèmes organométalliques comprenant du titane et du zirconium, il faut aussi trouver une série de base de gaussiennes de bonne qualité pour ces

deux métaux ainsi que pour les atomes habituels (C,H,O,N,...). Le facteur limitant dans ce cas est le zirconium. D'après l'EMSL Basis Set Library, 103 qui regroupe la majorité des bases de gaussiennes disponibles, seules quelques familles sont disponibles, je les classe par la suite par ordre de taille, c'est-à-dire aussi de qualité :

- STO-3G, ¹⁰⁴ constitue une base minimale, pour des calculs en première approximation.
- 3-21G ou 3-21G*, ¹⁰⁵ est la plus petite base double-dzêta disponible pour le zirconium.
- LANL2MB,¹⁰⁶ reprend STO-3G pour les trois premières périodes puis un ECP pour les atomes plus lourds, mais toujours avec une base minimale pour les électrons de valence.
- LANL2DZ, dont l'ECP est identique à LANL2MB, mais la base pour les électrons de valence est du type double-dzêta, reprise de D95V. 107
- Les ECP dits de Stuttgart, sensiblement du même type que LANL2DZ et qui utilisent aussi pour les électrons de valence la base D95V.
- La base DZVP de Godbout, ¹⁰⁸ la seule base complète double-dzêta disponible pour le zirconium, conçu pour des calculs DFT.

En raison du fait qu'un certain nombre d'études théoriques sur le zirconium utilisent LANL2DZ, et que les résultats obtenus ainsi n'ont pas montré de défauts majeurs, nous avons choisi d'utiliser cet ECP. Toutefois, nous avons complété la base de gaussiennes comme suit :

- Une polarisation de type d a été ajoutée aux atomes de carbones, sauf si ceux-ci font partie des ligands cyclopentadiènyles ou du solvant. L'exposant de cette gaussienne vaut 0.75 et a été pris dans la base D95(d).
- Une polarisation de type d a été ajoutée aux atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore et de chlore. Leurs exposants respectifs valent 0.75, 0.8, 0.35 et 0.6 et ont été pris dans la base D95(d).
- En outre, le chlore dispose de fonctions diffuses s et p dont le coefficient est de 0.0483.

Le zirconium, de part l'ECP choisi, possède 18 électrons gérés par l'ECP LANL2, et 12 électrons de valence décrits par une base D95V dont la contraction est la suivante ; (5s,6p,5d) -> [3s,3p,2d]. Le chlore est lui aussi décrit à la fois par un ECP comprenant 10 électrons, les 7 électrons restant étant décrits par une base D95V de contraction (3s,3p) -> [2s,2p]. Le carbone, l'oxygène ou encore l'azote sont eux décrits sans ECP selon le schéma de contraction suivant : (10s,5p) -> [3s,2p]. Quand à l'hydrogène, son schéma de contraction est (4s) -> [2s].

Pour résumer, les calculs sont donc effectués au niveau B3LYP¹⁰⁹/LANL2DZ complété par C(d) O(d) Cl+(d), qui constituera notre standard tout au long de ce mémoire (noté B3LYP/BSI). Chaque point stationnaire a été caractérisé par une analyse vibrationelle, les minima ne possédant pas de fréquence imaginaire et les états de transition une unique fréquence imaginaire.

La majorité des calculs a été effectuée par la suite de programmes Gaussian, dans un premier temps avec la version 98 dans sa révision A7,¹¹⁰ puis avec la révision A11.4.¹¹¹ Pour la conception et la visualisation des systèmes moléculaires, le logiciel Molecule for Macintosh¹¹² est utilisé.

Sur le plan des moyens informatiques, les premiers calculs ont débuté sur des stations SGI (O2 et O200, sur processeurs R10000). Une station quadriprocesseur Compaq Alpha est ensuite venue épauler ces moyens. À la suite de l'acquisition d'un serveur de calcul scientifique par l'Université de Reims Champagne-Ardenne, une grande partie des calculs a été effectuée sur ce calculateur (SunFire 6800, 24 procs UltraSparcIII). Enfin, nous avons bénéficié du soutien du CRIHAN (Origin2000 puis IBM pServer 690) et de l'IDRIS (IBM pServer 690). Le Tableau 1 résume l'évolution de la puissance de calcul disponible au cours de cette thèse. Il existe un facteur 10 en temps de calcul en virgules flottantes entre les premières machines et le dernier serveur utilisé; en outre le nombre de processeurs disponibles a aussi été multiplié par dix.

Tableau 1: Benchmarks SPEC CPU2000 pour les stations utilisées au cours des calculs.

	SPEC CPU200	SPEC CPU200
	CINT 2000 Base	CFP2000 Base
SGI O200@180MHz	138 ^a (9.86 ^b)	130° (14.5°)
SGI O2000@195MHz	120° (8.66°)	155° (17.4°)
SGI Octane@300MHz	254 (18.1 ^b)	269 (30.1 ^b)
AlphaServer ES40@667MHz	413	500
SunFire6800 USIII@900MHz	360	278
IBM pServer 690 Power4@1.3GHz	804	1202

^a valeur extrapolée à partir des valeurs pour l'Octane où les deux séries de benchmarks sont disponibles. ^b issu du test SPEC CPU95

IV. Etude théorique de la formation de Cl₂Zr(alcène)

	-
--	---

IV.1. Introduction

Il a été reporté récemment¹¹³ que la nature du solvant employé (en l'occurrence le tétrahydrofuranne ou le toluène) influence la réactivité de l'espèce (*n*-Bu)₂ZrCl₂ (Schéma 68). Cette dernière espèce est générée à partir de ZrCl₄ et de BuLi, à basse température (-78°C) et sous atmosphère inerte.

Voie A

$$X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$$

Voie A

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

(solvant polaire)

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

Voie B

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

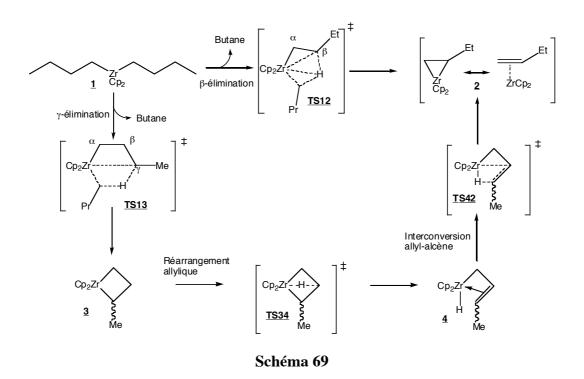
Voie B

Schéma 68

En solvant apolaire, tel que l'hexane, les auteurs observent après addition du substrat X=CR₁R₂ à température ambiante, un dégagement de butène et la formation d'un produit de réduction caractérisé par RMN ¹³C et ¹H. Le dibutylzirconium se comporte comme un agent d'hydrométallation (transfert d'un hydrogène sur la double liaison extracyclique du fulvène ou sur l'aldéhyde). On peut d'ailleurs faire le parallèle avec le comportement de BH₃ face à un alcène, ou encore avec l'hydrozirconation de Schwartz¹¹⁴. Néanmoins la réactivité n'a été constatée ici que sur les aldéhydes, les imines et les fulvènes, c'est-à-dire des molécules ayant la faculté de complexer fortement le zirconium (via les doublets non liants pour les deux premiers et par la complexation du système π pour le dernier).

Dans un solvant polaire du type THF, le réarrangement du dibutylzirconium débute à –78°C pour se terminer à 25°C en libèrant du butane et du butène, ce dernier piégé par Br₂. Le butane et le butène sont également caractérisés à basse température par IR et RMN ¹³C et ¹H. Une hypothèse mécanistique est donc que, de la même manière que pour les dialkylzirconocènes, il y a transfert intramoléculaire d'hydrogène, formation de l'alcane correspondant et de Cl₂Zr(butène). Nous avons vu dans la bibliographie que cette réaction est désignée sous le

terme de β-élimination et qu'elle est concertée. Néanmoins on trouve aussi comme hypothèse dans la littérature¹¹⁵, un réarrangement par γ-élimination (Schéma 69).



Bien que ce mécanisme soit proposé sur la base d'une étude RMN de la décomposition de $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ (appelé communément dialkylzirconocènes), il n'est pas interdit de penser qu'on peut l'envisager dans le cas des chlorures de dialkylzirconium. Les ligands cyclopentadiènyles ont en effet un rôle spectateur durant ce réarrangement.

Plusieurs questions se posent alors :

- Quel est le rôle du solvant dans le réarrangement en zirconacyclopropane de Cp₂Zr(n-Bu)₂ et de Cl₂Zr(n-Bu)₂?
- Quel est le mécanisme de formation du complexe Cl₂Zr(butène) le plus favorable ?
- Pourquoi, en l'absence de solvant polaire n'y a-t-il pas de β-élimination (ou de γ -élimination)?

Au cours de cette première partie, nous allons chercher à mieux comprendre le mécanisme de formation de $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{alcène})$, qui constitue la première étape de la réaction conduisant à la formation d'un dioxazirconacyclopentane (Schéma 68). Pour cela, nous comparerons tout d'abord, la voie directe par β -élimination à la voie indirecte par γ -élimination.

IV.2. Comparaison β -élimination – γ -élimination

IV.2.1. Réarrangement de Cl₂Zr(n-Bu)₂

Afin de comprendre la formation de $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{but}\text{ène})$, les chemins réactionnels de β et γ -élimination vont être comparés. Pour cela, l'ensemble des structures correspondant au Schéma 69 ont été calculées. Le point de départ est Cl_2ZrBu_2 , noté $\underline{\mathbf{1}}$. Une représentation en est donnée Figure 4. La structure la plus stable que nous ayons trouvé pour ce composé correspond au groupe ponctuel de symétrie $C_{2\nu}$ (Remarque : l'optimisation a été réalisée sans contraintes de symétrie). La distance Zr-C est de 2.20Å, la distance Zr-Cl de 2.39Å. L'angle C-Zr-C est plus fermé que l'angle Cl-Zr-Cl, ce qui reflète bien l'encombrement spatial des chlores. On notera qu'aucune interaction agostique entre les hydrogènes et le zirconium ne modifie la structure de $\underline{\mathbf{1}}$.

Le composé <u>2</u> correspond à Cl₂Zr(butène). Les deux distances Zr-C sont dissymétriques, le carbone non substitué se trouvant à 2.174Å et le carbone portant la chaîne éthyle à 2.184Å. Cet écart reste néanmoins assez faible (0.01Å). La formation de <u>2</u> s'accompagne d'un raccourcissement de la distance zirconium-carbone. La liaison Zr-Cl semble être moins affectée puisqu'elle demeure aux environs de 2.4Å

Tableau 2: Données énergétiques de la décomposition de Cl_2ZrBu_2 (B3LYP/BSI). Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<u>1</u>	-392.374259	0.242677	150.3	0.0	0.0	0.0
<u>2</u>	-233.880530	0.110313	105.4	16.6	16.4	7.9
<u>3</u>	-233.891406	0.109799	104.3	9.75	9.3	1.1
<u>4</u>	-233.885474	0.106659	103.4	13.5	11.0	3.1
Butane	-158.467314	0.132093	73.3			
TS12	-392.326698	0.240315	137.6	29.8	28.4	32.2
<u>TS13a</u>	-392.305813	0.239740	136.7	42.9	41.1	45.2
TS13b	-392.303850	0.240029	137.0	44.2	42.5	46.5
TS34	-233.832090	0.105746	102.7	47.0	44.0	36.3
<u>TS42</u>	-233.870180	0.106607	100.1	23.1	20.6	12.7

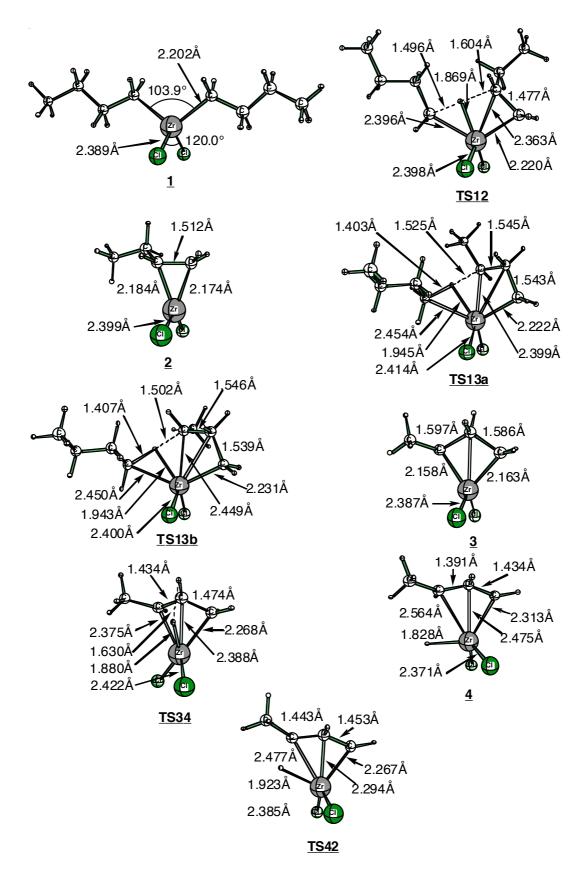


Figure 4: Structures moléculaires calculées correspondantes au profil énergétique de la Figure 6

La donnée la plus originale concernant <u>2</u> se situe au niveau de sa stabilité relative vis-à-vis de <u>1</u>. Les calculs montrent en effet que Cl₂Zr(butène) est moins stable que Cl₂ZrBu₂ par 16.4 kcal.mol⁻¹ (voir Tableau 2). Même en incluant l'entropie, ce qui rend mieux compte de ce processus dissociatif, la réaction est toujours trouvée endothermique par 7.9 kcal.mol⁻¹. Ce résultat montre que le comportement des espèces Cl₂Zr(alkyl)₂ est différent de celui des espèces Cp₂Zr(alkyl)₂, puisque nous disposons dans la littérature de diffractogrammes RX montrant la structure de composés du type Cp₂Zr(alcène) obtenu à partir de Cp₂Zr(alkyl)₂, ainsi que nous l'avons vu dans la partie bibliographique.

Nous avons voulu vérifier ce résultat, en faisant un calcul d'énergie avec les géométries obtenues précédemment, mais avec une base sans pseudo-potentiel. Les résultats pour l'ensemble des structures du profil énergétique sont donnés dans le Tableau 3. Un résultat similaire est trouvé pour la stabilité relative de **2** par rapport à **1** (14.4 kcal.mol⁻¹ contre 16.6 kcal.mol⁻¹ avec ECP).

Tableau 3: Données énergétiques de la décomposition de Cl_2ZrBu_2 (B3LYP/DZVP). Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Composé	E (u.a.)	ΔΕ
		(kcal/mol)
<u>1</u>	-4776.874978	0.0
<u>2</u>	-4618.375431	14.4
<u>3</u>	-4618.382486	10.0
<u>4</u>	-4618.381567	10.6
Butane	-158.4765972	
TS12	-4776.827903	29.5
<u>TS13a</u>	-4776.806563	42.9
TS13b	-4776.805348	43.7
<u>TS34</u>	-4618.328491	43.9
<u>TS42</u>	-4618.365328	20.7

L'état de transition de β-élimination a été calculé (<u>TS12</u>) et se situe à 28.4 kcal.mol⁻¹ audessus de <u>1</u>. Encore une fois, un résultat similaire est trouvé sans ECP. D'après la géométrie de cet état de transition, il semble que l'hydrogène soit lié au zirconium durant le transfert (d(Zr-H)=1.87Å). Ceci est confirmé par une étude via la méthode AIM, un point critique de liaison étant effectivement trouvé entre le zirconium et l'hydrogène transféré (Figure 5). L'analyse structurale par la méthode AIM a été employée précédemment pour étudier l'état de transition de la réaction SN2, ¹¹⁶ mais il faut noter que les points critiques sont instables dans cette situation ce qui peut augmenter le nombre total de points critiques. ¹¹⁷ Un résumé présentant la méthode AIM est disponible dans l'annexe A de ce manuscript.

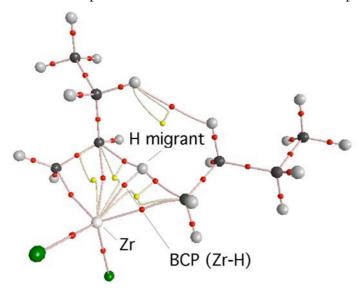


Figure 5 : Points critiques de liaisons et de cycles dans TS12, obtenu par la méthode AIM sur la densité obtenue au niveau B3LYP/DZVP. Les points critiques de liaison (BCP) sont représentés en rouge et les points critiques de cycles en jaune.

Les résultats nous indiquent tous que la β -élimination est endothermique pour ce système, au contraire des données expérimentales. Ceci nous a poussé à continuer l'étude de la formation des espèces du type $Cl_2Zr(alcène)$. Puisque dans le cas des ligands cyclopentadiènyles, il existe un équilibre entre $Cp_2Zr(allyl)$ et $Cp_2Zr(alcène)$, il se pourrait qu'avec des ligands chlorures, cet équilibre soit fortement déplacé en faveur de la forme allylique. Pour évaluer cette hypothèse, nous avons donc entrepris l'étude de la γ -élimination. La Figure 6 représente le profil énergétique comparant les mécanismes de β et γ -élimination. Pour la γ -élimination, la première étape consiste à générer un zirconacyclobutane (3) et à libérer du butane. Nous avons trouvé deux états de transition diastéréoisomères qui rendent compte de cet acte

élémentaire : $\underline{TS13a}$ et $\underline{TS13b}$. Le premier état de transition ($\underline{TS13a}$) présente ses deux chaînes alkyles du même coté alors que dans $\underline{TS13b}$, elles sont en opposition. Intuitivement, nous pourrions penser que $\underline{TS13b}$ est plus stable que $\underline{TS13a}$, mais le calcul montre l'inverse (écart de 1.4 kcal.mol⁻¹ en faveur de $\underline{TS13a}$). Le point le plus important reste qu'il est plus beaucoup difficile de transférer un hydrogène en γ du zirconium qu'en β . L'état de transition $\underline{TS13a}$ se trouve en effet 41.1 kcal.mol⁻¹ au-dessus de $\underline{1}$.

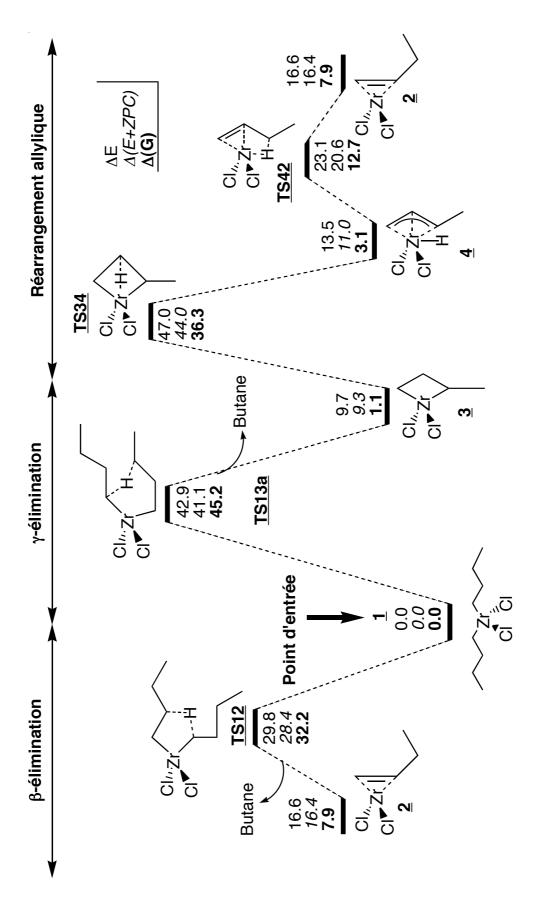


Figure 6: Profil énergétique comparant les mécanismes de β et γ -élimination à partir de Cl_2ZrBu_2 . Niveau de calcul : B3LYP/BSI, les énergies sont en kcal/mol.

Dioumaev et Harrod avait imaginé l'hypothèse de la γ-élimination en se fondant sur le fait que l'état de transition serait moins contraint. Le cycle formé par l'hydrogène migrant est en effet plus grand, mais la distance Zr-H est ainsi augmentée. On passe d'une distance Zr-H de 1.89Å dans **TS12** à une distance de 1.95Å dans **TS13a**. Ce que l'on gagne par une décontraction de cycle est perdu par une moins bonne assistance du zirconium sur le transfert.

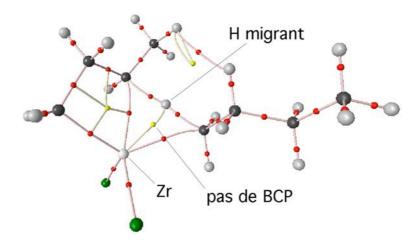


Figure 7: Points critiques de liaisons et de cycles dans TS13a, obtenu par la méthode AIM sur la densité obtenue au niveau B3LYP/DZVP. Les points critiques de liaison (BCP) sont représentés en rouge et les points critiques de cycles en jaune.

Une analyse AIM (Figure 7) confirme ce résultat purement géométrique, puisqu'il n'existe pas de point critique de liaison entre le zirconium et l'hydrogène migrant au contraire de l'analyse AIM pour **TS12**. Une analyse des charges montre que l'hydrogène en γ du zirconium porte une charge un peu moins positive que l'hydrogène en β du centre métallique (charge de l'hydrogène en β : 0,212, charge de l'hydrogène en γ : 0,197). Ces différences peuvent expliquer pourquoi l'état de transition de γ -élimination est moins favorable que l'état de transition de β -élimination.

Nous notons par contre que le zirconacyclobutane <u>3</u> (situé à 9.3 kcal/mol par rapport à <u>1</u>) est plus stable que <u>2</u>. Ceci peut être relié au fait que l'interaction Zr-C est meilleure dans <u>3</u> que <u>2</u>. Les distances Zr-C sont en effet légèrement plus courtes dans <u>3</u> que dans <u>2</u>. On peut aussi y voir un effet de décontraction de cycle lors du passage zirconacyclopropane - zirconacyclobutane.

De la même manière, les calculs montrent que $\underline{\mathbf{4}}$ est plus stable que $\underline{\mathbf{2}}$ (11.0 contre 16.4 kcal.mol⁻¹). Mais la conversion de $\underline{\mathbf{3}}$ vers $\underline{\mathbf{4}}$ ($\underline{\mathbf{TS34}}$) requiert une énergie d'activation importante (34.7 kcal.mol⁻¹). Ce dernier état de transition correspond lui aussi à une β -

élimination : un hydrogène porté par le carbone en β est transféré intramoléculairement sur le zirconium. Le passage de $\underline{2}$ vers $\underline{4}$ est trouvé au contraire facile (barrière de 4.2 kcal.mol⁻¹). Ce dernier point montre que l'équilibre trouvé par RMN entre $Cp_2Zr(crotyl)$ et $Cp_2Zr(butène)$ peut aussi s'appliquer aux systèmes portant des ligands chlores. L'ensemble des données n'explique pourtant pas comment $\underline{2}$ ou $\underline{4}$ se forment, puisque nous ne trouvons pas d'enthalpies de réaction négatives. En outre, la prise en compte de l'effet entropique ne modifie pas cet état de fait, puisque la réaction de transformation de $\underline{1}$ en $\underline{2}$ est toujours endothermique (ΔG = 7,9 kcal.mol⁻¹).

IV.2.2. Réarrangement de Cp₂Zr(n-Bu)₂

La surface de potentiel du réarrangement de $Cl_2Zr(n-Bu)_2$ par β -élimination et γ -élimination présentant des comportements pour le moins inhabituels, en particulier l'endothermicité de $Cl_2Zr(butène)$, nous avons voulu savoir quelles différences existaient entre la réactivité des espèces $Cp_2Zr(n-Bu)_2$ et $Cl_2Zr(n-Bu)_2$.

Nous avons donc repris les structures du profil énergétique obtenu à partir de $\operatorname{Cl}_2\operatorname{Zr}(n\text{-Bu})_2(\underline{\mathbf{1}})$ en remplaçant les ligands chlores par des ligands cyclopentadiènyles. La notation des structures reste donc identique, sauf le suffixe « cp » qui est ajouté ; ainsi, $\operatorname{Cp}_2\operatorname{Zr}(n\text{-Bu})_2$ est noté $\underline{\mathbf{1cp}}$. Les données énergétiques obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4 et dans la Figure 8.

Sans tenir compte de la composante entropique, la formation de **2cp** reste endothermique mais beaucoup moins que dans le cas des ligands chlores. En incluant la composante entropique qui rend compte de la formation du butane, nous trouvons que **2cp** est plus stable que **1cp** (-3.7 kcal.mol⁻¹). Étant donné qu'il y a dégagement de butane en phase gazeuse, la réaction devient exothermique grâce à l'entropie, ce qui n'était pas le cas avec des chlores en tant que ligands sur le zirconium.

Tableau 4: Données énergétiques de la décomposition de Cp₂ZrBu₂ (B3LYP/BSI). Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1cp</u> et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<u>1cp</u>	-749.345398	0.410644	165.1			
<u>2cp</u>	-590.86596	0.277278	127.1	7.6	6.8	-3.7
<u>3cp</u>	-590.865271	0.277236	123.9	8.0	7.2	-2.4
<u>4cp</u>	-590.869845	0.27431	124.7	5.2	2.5	-7.3
Butane	-158.467313	0.132093	73.3			
TS12cp	-749.299734	0.40782	158.4	28.7	26.9	28.9
<u>TS13cp</u>	-749.270522	0.408023	152.2	47.0	45.3	49.2
TS34cp	-590.791738	0.272104	126.3	54.2	50.1	39.8
TS42cp	-590.853505	0.273619	122.2	15.4	12.3	3.3

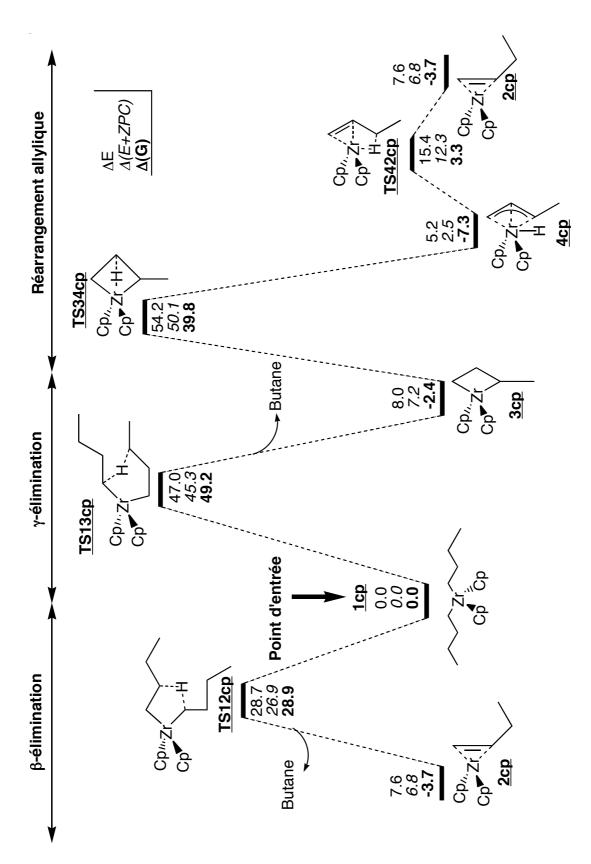


Figure 8: Profil énergétique comparant les mécanismes de β et γ -élimination à partir de Cp_2ZrBu_2

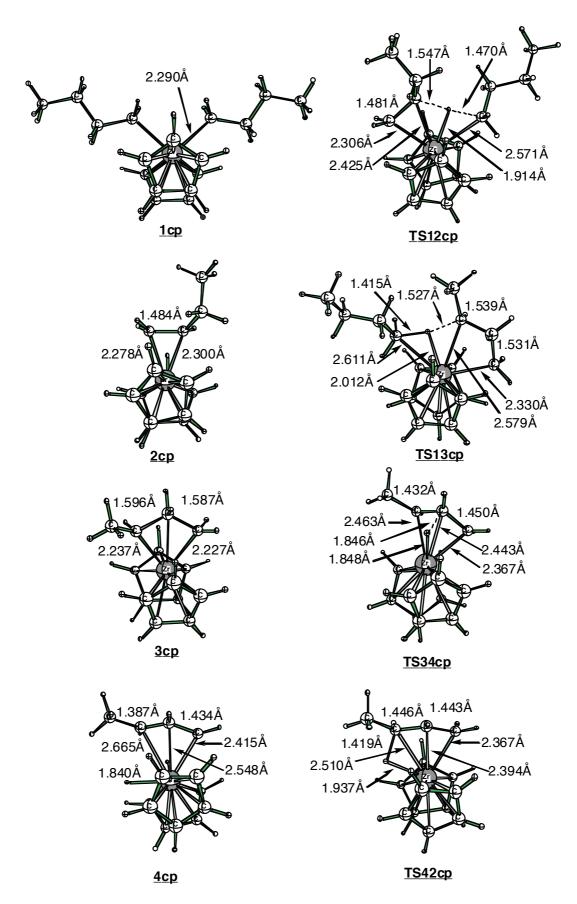


Figure 9: Structures moléculaires calculées correspondantes au profil énergétique de la Figure 8

A ce stade, nous savons qu'il existe une différence numérique entre les ligands chlores et les ligands cyclopentadiènyles portés par le zirconium. Dans un cas, la formation du complexe zirconium-alcène est intrinsèquement réalisable, dans l'autre non. La question du mécanisme de formation de <u>2cp</u> et de son équilibre avec <u>4cp</u> se pose donc bien.

Le calcul montre que l'état de transition de β-élimination (**TS12cp**) se situe à 26.9 kcal.mol⁻¹. Cette valeur est sensiblement similaire à celle rencontrée dans le cas des chlores. La distance Zr-H est légèrement plus grande (1.914Å contre 1.869Å) (voir Figure 4 et Figure 9). Par contre la distance entre les deux carbones s'échangeant l'hydrogène est plus courte (3.100Å contre 2.942Å). Les distances Zr-C sont plus longues dans **TS12cp** que dans **TS12**, mais ceci était déjà le cas dans **1cp** comparé à **1**.

Sur la base de nos calculs théoriques, <u>3cp</u> est trouvé plus stable que <u>1cp</u> en incluant la contribution entropique (-2.4 kcal.mol⁻¹). La faible différence énergétique entre ces deux structures montre que l'hypothèse d'un passage par <u>3cp</u> était parfaitement envisageable, le problème se situant au niveau de l'activation d'un hydrogène en γ dans un cas et en β dans l'autre. Cependant, l'énergie d'activation nécessaire au transfert d'un hydrogène en γ du zirconium, 45.3 kcal.mol⁻¹, est largement supérieure à celle de la β-élimination. Ce résultat élimine toute possibilité de compétition entre les deux voies. En raison de la taille importante de ces systèmes, seul un des deux diastéréoisomères a été calculé, celui de configuration que nous avons trouvé le plus stable dans le cas des chlores (<u>TS13a</u>). Nous trouvons d'ailleurs pour <u>TS13cp</u> une géométrie sensiblement équivalente à celle obtenue pour <u>TS13a</u>. Comme pour <u>TS12cp</u>, la distance Zr-H est plus élevée dans <u>TS13cp</u> que dans <u>TS13a</u> (2.012Å contre 1.945Å).

De plus, le passage de <u>3cp</u> à <u>4cp</u> requiert une énergie d'activation encore plus importante que pour la γ-élimination (<u>TS34cp</u>, 50.1 kcal.mol⁻¹). On peut donc exclure le fait que <u>1cp</u> se réarrange en <u>2cp</u> via <u>3cp</u>, même si ce dernier est trouvé stable. La littérature montre en fait peu d'exemples de complexe zirconacyclobutane. ¹¹⁸ Ces complexes sont d'ailleurs obtenus par des voies de synthèse originales : addition d'un double réactif de Grignard intramoléculaire (BrMg-CH₂-CH₂-CH₂-MgBr par exemple).

Le complexe allylzirconocène (**4cp**) est le produit le plus stable de la surface de potentiel (-7.3 kcal.mol⁻¹ entropie incluse). Sa structure est intermédiaire entre un complexe η^3 et η^1 , puisque les distances Zr-C sont toutes différentes (2.415Å, 2.548Å et 2.665Å) mais il existe néanmoins une interaction entre le métal et la liaison π . L'état de transition **TS42cp**

permettant l'interconversion entre la forme allyle et la forme alcène se trouve à 7.0 kcal.mol⁻¹ au-dessus de **2cp**. Ces valeurs peuvent expliquer les observations effectuées en RMN, en l'occurrence la présence d'un allylzirconocène en solution. Dans un premier temps, **1cp** se réarrange en **2cp** par un mécanisme de β-élimination. **2cp** a une durée de vie suffisamment longue pour qu'on puisse l'observer en spectroscopie puisque la barrière à franchir pour obtenir **4cp**, tout en étant faible n'est pas négligeable.

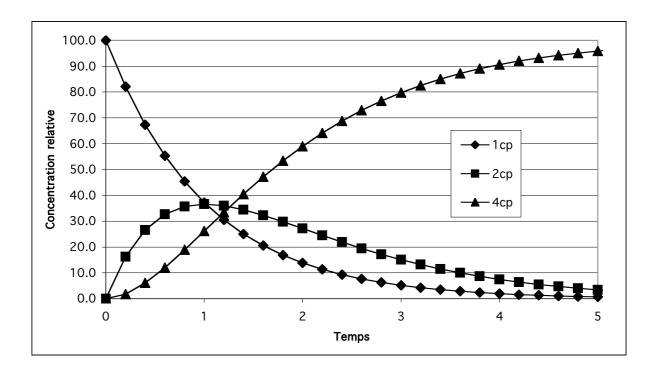


Figure 10: Concentrations relatives des espèces <u>1cp</u>, <u>2cp</u> et <u>4cp</u> en fonction du temps, selon une cinétique d'ordre 1, le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius étant pris égal à 1.

La Figure 10 représente graphiquement l'évolution théorique des concentrations relatives de **1cp**, **2cp** et **4cp** en fonction du temps. Les données ont été obtenues en appliquant la loi d'Arrhenius et en prenant comme hypothèse de départ que les facteurs pré-exponentiels sont égaux à 1. Cette valeur est très éloignée des valeurs habituelles, mais il ne s'agit ici que de reproduire de manière qualitative l'évolution des espèces dans le temps. Soit :

$$1cp \xrightarrow{k_1} 2cp \quad k_1 = Ae^{-\frac{\Delta G_1^x}{RT}}$$

$$2cp \xrightarrow{k_2} 4cp \quad k_2 = Ae^{-\frac{\Delta G_2^x}{RT}}$$

Ce qui donne après intégration les équations suivantes :

$$[1cp] = [1cp]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[2cp] = [1cp]_0 k_1 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}$$

$$[3cp] = [1cp]_0 - [1cp] - [2cp]$$

On peut constater que la concentration relative de <u>2cp</u> ne dépasse jamais 40% et que lorsque <u>2cp</u> atteint son maximum, la concentration de <u>4cp</u> vaut environ 25%.

De cette étude sur le réarrangement de Cp₂Zr(n-Bu)₂, nous pouvons donc retenir que :

- le mécanisme de γ-élimination est fortement improbable, car l'activation en γ
 est insuffisante et le passage 3cp vers 4cp difficile.
- Le complexe <u>2cp</u> est obtenu par β-élimination, la réaction devenant exothermique du fait de l'entropie (dégagement de butane).
- 4cp est formé consécutivement à 2cp, mais apparaît rapidement après la formation de 2cp.

Il faut aussi retenir que le comportement du zirconium en présence de ligands cyclopentadiènyles est fondamentalement différent de celui en présence de chlores: la formation des espèces **2cp** et **4cp** est théoriquement possible en prenant en compte le facteur entropique, ce qui n'est pas le cas avec les chlores. Nous allons maintenant chercher à comprendre comment l'espèce $Cl_2Zr(butène)$ (**2**) est produite dans le milieu réactionnel. Un indice à ce propos nous est donné en comparant les charges Mulliken du zirconium dans les espèces $Cp_2Zr(butène)$ et $Cl_2Zr(butène)$: avec des ligands cyclopentadiènyles elle est de 0,8 et de 1,09 avec des ligands chlores. Ceci reflète le fait connu que le zirconium est un acide de Lewis lorsqu'il est lié à des chlores. ¹¹⁹ Il s'agit donc de stabiliser le zirconium dans $Cl_2Zr(butène)$ pour compenser sa charge, via des bases de Lewis.

IV.3. Formation de Cl₂Zr(alcène)

Alors que nous avons pu montrer que la formation de Cp₂Zr(butène) à partir de Cp₂Zr(*n*-Bu)₂ est effectivement favorable par un effet entropique, la question de la formation de Cl₂Zr(butène) reste en suspens. Ainsi que nous l'avons vu en introduction, la réaction se déroule expérimentalement dans un milieu polaire (typiquement dans le THF). Le rôle du solvant va donc être étudié. Le premier paragraphe de cette partie sera ainsi consacré à l'étude des effets non spécifiques de solvant sur la transformation de Cl₂ZrBu₂ en Cl₂Zr(butène).

IV.3.1. Effets non spécifiques de solvant

Afin d'évaluer l'effet du solvant sur la transformation de Cl_2ZrEt_2 ($\underline{\mathbf{1}}$) en $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{butène})$ ($\underline{\mathbf{2}}$), nous avons choisi de modéliser dans un premier temps cet effet par un continuum diélectrique polarisable, plus connu aussi sous le nom de méthode de Tomasi ou PCM. Les données obtenues, ainsi que les valeurs en phase gaz dans un but comparatif, sont rassemblées dans le Tableau 5.

Pour cette transformation, la barrière en phase gaz est de 29.8 kcal.mol⁻¹ et l'enthalpie de réaction de 16.6 kcal.mol⁻¹. Notre première modélisation avec un continuum se base sur la constante diélectrique et sur le rayon du diéthyléther. Via ce modèle, nous trouvons que l'énergie de solvatation de <u>1</u> est égale à +5.6 kcal.mol⁻¹, c'est-à-dire que la complexation de <u>1</u> dans un éther est défavorable, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. Il en est de même pour l'état de transition <u>TS12</u> (+4.4 kcal.mol⁻¹) et pour Cl₂Zr(butène) (+1.2 kcal.mol⁻¹). On remarque néanmoins que Cl₂Zr(butène) a plus d'affinités dans ce modèle pour le solvant que Cl₂ZrEt₂. Ceci implique que l'enthalpie de réaction passe d'une valeur de 16.6 kcal.mol⁻¹ en phase gaz à une valeur de 10.0 kcal.mol⁻¹ en présence d'un continuum simulant le diéthyléther. La valeur de la barrière est aussi affectée, quoique plus faiblement (27.4 kcal.mol⁻¹). Ces valeurs obtenues avec la constante diélectrique et le rayon du diéthyléther se retrouvent globalement lorsque l'on prend la constante diélectrique et le rayon du tétrahydrofurane (Tableau 5). L'enthalpie est alors de 27.3 kcal.mol⁻¹ et la barrière de 11.4 kcal.mol⁻¹.

La simulation des effets de solvant de manière non spécifique par un continuum polarisable ne permet donc pas de rendre compte de la formation de $Cl_2Zr(butène)$ à partir de Cl_2ZrEt_2 en milieu polaire. Une solvatation spécifique des espèces s'avère donc nécessaire, c'est ce à quoi nous allons procéder dans les paragraphes suivants.

Tableau 5: Données énergétiques pour la transformation de Cl₂ZrEt₂ en Cl₂Zr(éthène) soit dans le vide, soit en présence d'un continuum diélectrique polarisable (méthode PCM) modélisant le diéthyléther ou le THF. Niveau de calcul : B3LYP/BSI, ZPC non incluse. Les énergies, sauf précision, sont en kcal/mol. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1</u> et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Solvant	Composé	E (u.a.)	E_{solv}	ΔΕ	ΔE_{solv}
	1	-392.374259		0.0	0.0
Ø	<u>TS12</u>	-392.326698	n.a.	29.8	n.a.
,C	<u>2</u>	-233.880530	n.a.	16.6	n.a.
	butane	-158.467314			
Éther	1	-392.36538	5.6	0.0	0.0
(ε=4.335	<u>TS12</u>	-392.31977	4.4	28.6	27.4
$(\epsilon = 4.333)$ R=2,785Å)	<u>2</u>	-233.87856	1.2	13.3	10.0
	butane	-158.46565	1.0		
THF (ε=7,58 R=2,56Å)	<u>1</u>	-392.36409	6.4	0.0	0.0
	TS12	-392.31852	5.1	28.6	27.3
	<u>2</u>	-233.87601	2.9	14.0	11.4
	butane	-158.46576	1.0		

IV.3.2. Réarrangement de $Cl_2Zr(n-Bu)_2$ en présence d'un ligand donneur

IV.3.2.1. Réarrangement de Cl₂Zr(n-Bu)₂ en présence d'un éther

La formation *in-situ* du complexe $Cl_2Zr(n-Bu)_2$ se déroule généralement dans le THF ou le diéthyléther. Pour modéliser spécifiquement ces solvants, nous avons décidé d'employer le diméthyléther (noté DME ou O par la suite). En outre, pour alléger les calculs, les deux carbones du DME ne possèdent pas de fonction de polarisation, ce qui nous fait économiser 10 gaussiennes par DME pris explicitement en compte. Par la suite $\underline{\mathbf{X} \cdot \mathbf{O}}$ signifie qu'un ligand $\underline{\mathbf{O}}$ est complexé sur $\underline{\mathbf{X}}$ (voir exemple dans le Schéma 70).

Et
$$Cl_{2}Zr$$

$$Cl_{2}Zr$$

$$Me_{2}O$$

$$2 2\cdot O$$
Schéma 70

Tableau 6: Données énergétiques de la décomposition de Cl₂ZrBu₂ en présence de OMe₂ (B3LYP/BSI). Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1</u> et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<u>1</u>	-392.37426	0.24268	150.3	0.0	0.0	0.0
<u>OMe₂ (O)</u>	-155.02193	0.07979	64.6			
<u>1.0</u>	-547.41654	0.32574	171.8	-12.8	-10.7	2.1
<u>2.O</u>	-388.94265	0.19263	132.6	-8.6	-7.2	-4.5
<u>3.0</u>	-388.93383	0.19231	131.4	-3.1	-1.9	1.2
<u>4.O</u>	-388.92751	0.18857	122.0	0.9	-0.3	5.6
Butane	-158.46731	0.13209	73.3			
TS12.0	-547.37366	0.32294	162.2	14.1	14.4	30.2
<u>TS13.0</u>	-547.35188	0.32266	160.1	27.8	27.9	44.3
<u>TS34.0</u>	-388.89858	0.18842	127.0	19.0	17.8	22.1
<u>TS42.0</u>	-388.92016	0.18884	126.0	5.5	4.5	9.2

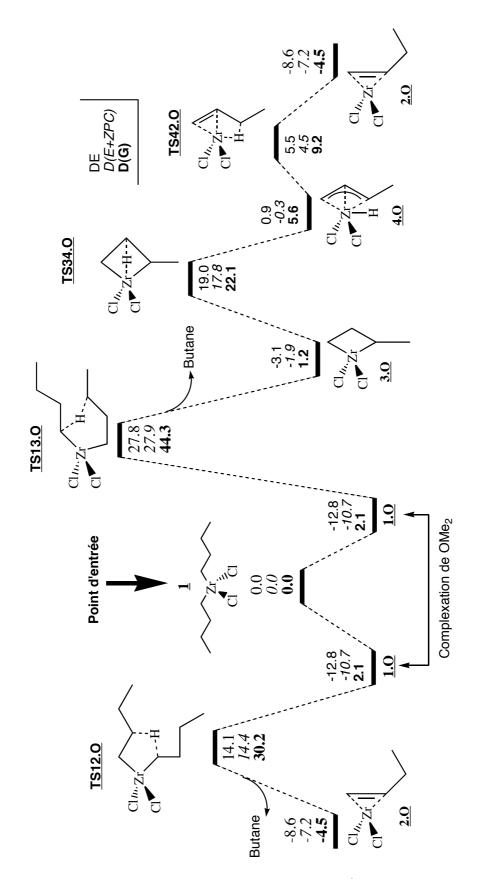


Figure 11: Profil énergétique comparant les mécanismes de β et γ -élimination à partir de Cl_2ZrBu_2 en présence de OMe_2 . Les ligands DME ont été supprimés des structures pour plus de clarté. Niveau de calcul : B3LYP/BSI, énergie en kcal/mol.

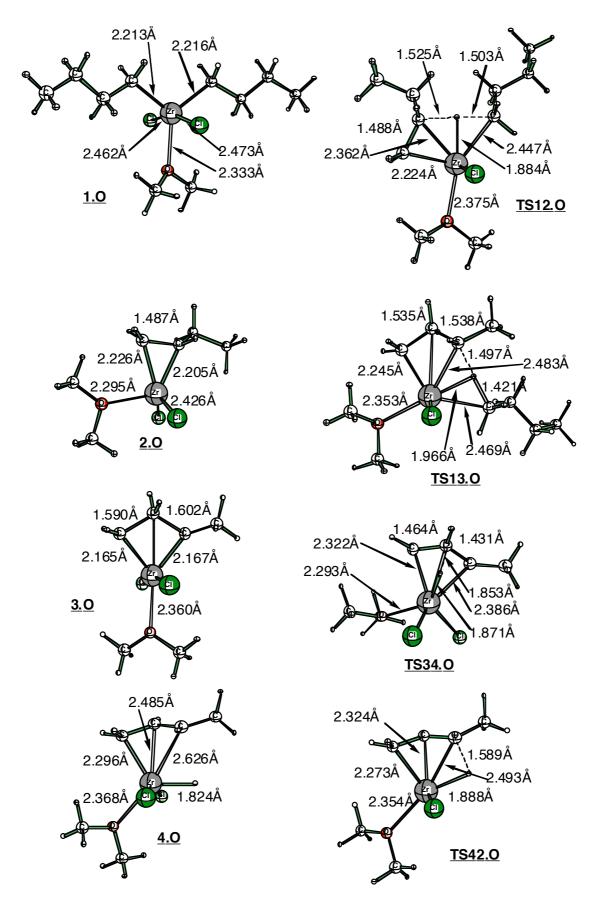


Figure 12: Structures moléculaires calculées correspondantes au profil énergétique de la Figure 11

Les résultats obtenus sont condensés dans le Tableau 6 et les géométries des différentes structures sont représentées Figure 12. La première information importante réside dans le fait que le DME se complexe très bien sur le métal (gain énergétique de –10.7 kcal.mol⁻¹). Le complexe <u>1.0</u> est une bi-pyramide à base triangulaire déformée, avec les chlores en position apicale. La distance Zr-O est de 2.333Å (Figure 12). Pour comparaison, la distance Zr-O d'une liaison covalente calculée par la même méthode dans Cl₃ZrOH est de 1.896Å. Fischer et al. ont réussi à préparer et caractériser le (bis-indenyl)Zr(éthène)(THF),¹²¹ et trouvent par RX une distance Zr-O de 2.363Å.

Nous avons voulu vérifier si la γ -élimination était affectée par la présence du DME, autrement dit si le solvant pouvait rendre ce mécanisme compétitif par rapport à la β -élimination. **TS13.0** est trouvé à 38.6 kcal.mol⁻¹ au-dessus de **1.0**. Cette valeur est comparable à celle trouvée en l'absence de solvant (41.1 kcal.mol⁻¹). Le zirconacyclobutane **3.0** est moins stable que **1.0** par 8.8 kcal.mol⁻¹.

Par contre, il est intéressant de noter que la conversion de <u>3.0</u> en <u>4.0</u> est plus facile en présence de DME qu'en son absence. On passe ainsi d'une énergie d'activation de 34.7 kcal.mol⁻¹ sans DME à une énergie d'activation de 19.7 kcal.mol⁻¹ en présence d'une molécule de diméthyléther.

La présence du solvant directement complexé sur le zirconium défavorise <u>4.0</u> par rapport à <u>2.0</u>. Ceci constitue une inversion de la tendance par rapport au cas traité sans solvant, où <u>4</u> était plus stable que <u>2</u>. Ici, <u>4.0</u> est moins stable que <u>2.0</u> par 6.9 kcal.mol⁻¹. Le passage de <u>4.0</u> à <u>2.0</u> est particulièrement aisé, la barrière étant de 4.8 kcal.mol⁻¹.

Revenons donc à la β -élimination, puisqu'il semble bien que le passage par un zirconacyclobutane n'est pas plus favorable en présence du solvant qu'en son absence. L'état de transition <u>TS12.0</u> se trouve 25.1 kcal.mol⁻¹ au-dessus de <u>1.0</u>. Par comparaison, nous avions trouvé <u>TS12</u> 28.4 kcal.mol⁻¹ au-dessus de <u>1</u>. Il est donc légèrement plus facile de faire migrer un hydrogène en β du zirconium en présence d'une molécule de diméthyléther.

Il reste que la formation de $\underline{2.0}$ est toujours endothermique. En effet, nous trouvons une enthalpie de réaction de 3.5 kcal.mol⁻¹ pour le passage de $\underline{1.0}$ à $\underline{2.0}$. L'endothermicité est néanmoins plus faible qu'en l'absence de tout solvant, pour rappel nous avons trouvé une valeur de 16.4 kcal.mol⁻¹ pour l'enthalpie de réaction entre $\underline{1}$ et $\underline{2}$. Cette réduction spectaculaire de l'endothermicité de la réaction de β-élimination ne peut être attribué qu'à la

présence du solvant. On note d'ailleurs une légère réduction de la distance Zr-O entre **1.0** et **2.0** (passage de 2.333Å à 2.295Å).

IV.3.2.2.Réarrangement de Cl₂Zr(n-Bu)₂ en présence d'une phosphine (PMe₃)

La présence de cet effet important sur la stabilisation de <u>2.0</u> par rapport à <u>3.0</u> nous a incité à étudier l'effet d'un meilleur ligand donneur que le diméthyléther. Notre choix s'est porté sur la triméthylphosphine, qui est un ligand largement utilisé expérimentalement avec le zirconium et dont nous avons pu voir dans la partie bibliographique des structures RX de complexes avec ce métal. Malgré le fait que la γ-élimination soit fortement défavorisée, la modélisation des espèces pour ce mécanisme a été effectuée dans un dessein comparatif, en particulier pour le réarrangement allylique. Les résultats énergétiques sont résumés dans le Tableau 7 et la Figure 13.

Tableau 7: Données énergétiques de la décomposition de Cl_2ZrBu_2 en présence de PMe₃ (B3LYP/BSI). Les structures calculées sont exposées Figure 14. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant le butane lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ(E+ZPC)	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<u>1</u>	-392.37426	0.24267	150.3	0.0	0.0	0.0
<u>PMe₃ (P)</u>	-126.24790	0.11321	78.3			
<u>1.P</u>	-518.64592	0.35874	186.2	-14.9	-13.1	-0.5
<u>2.P</u>	-360.17461	0.22598	145.8	-12.4	-11.0	-8.2
<u>3.P</u>	-360.16033	0.22538	144.9	-3.4	-2.4	0.7
<u>4.P</u>	-360.15620	0.22197	147.8	-0.8	-2.0	0.3
Butane	-158.46731	0.13209	73.3			
TS12.P	-518.60279	0.35529	180.4	12.2	11.8	26.2
TS13.P	-518.58122	0.35525	175.0	25.7	25.3	41.3
TS34.P	-360.13171	0.22143	141.5	14.5	13.0	17.2
<u>TS42.P</u>	-360.14842	0.22146	141.4	4.0	2.6	6.7

Alors que nous trouvions une énergie de complexation de 10.7 kcal.mol⁻¹ pour le diméthyléther, cette même énergie est désormais de 13.1 kcal.mol⁻¹ lorsque le ligand est la triméthylphosphine. C'est donc bien un meilleur ligand donneur pour le zirconium ainsi que nous le formulions dans notre hypothèse de travail.

Comme dans les cas précédents, nous trouvons que le transfert d'un hydrogène en γ du zirconium à partir de **1.P** est particulièrement défavorable (barrière de 38.4 kcal.mol⁻¹). En l'absence de solvant ou de ligand, la barrière était de 41.1 kcal.mol⁻¹ et de 38.6 kcal.mol⁻¹ en présence de diméthyléther. L'effet de la triméthylphosphine est donc similaire à celui du diméthyléther sur cet état de transition. Curieusement, la distance Zr-H est plus grande dans les états de transition **TS13.0** (1.966Å) et **TS13.P** (1.975Å) que dans **TS13** (1.945Å); voir Figure 9, Figure 12 et Figure 14. Pour la β -élimination, nous retrouverons la même tendance que dans le cas du DME.

La triméthylphosphine n'a par contre aucun effet stabilisant sur le zirconacyclobutane, l'enthalpie calculée de réaction étant de 10.7 kcal.mol⁻¹ (formation de <u>3.P</u>). Sans ligand décrit de manière explicite, nous trouvions une enthalpie de 9.3 kcal.mol⁻¹ et en présence de diméthyléther une valeur de 8.8 kcal.mol⁻¹. Cette tendance peut être expliquée en observant les variations de distance Zr-ligand entre <u>1.X</u> et <u>3.X</u>. Ainsi, dans <u>1.0</u>, la distance Zr-O est de 2.333Å et de 2.360Å dans <u>3.0</u>. Dans <u>1.P</u>, la distance Zr-P est de 2.853Å et de 2.914Å dans <u>3.P</u>. La formation du zirconacyclobutane entraîne une légère augmentation de la distance Zr-O (0.027Å) et une augmentation plus nette de la distance Zr-P (0.061Å). On peut voir dans ce comportement qu'il est plus difficile de complexer le ligand sur <u>3</u> que sur <u>1</u>. Ceci peut être dû à une interaction déstabilisante du ligand avec les chlores.

Ainsi que nous le notions dans le cas du diméthyléther, la transformation zirconacyclobutane - allylzirconium est grandement facilitée par la présence d'un ligand. Ainsi la valeur de la barrière pour le passage de 3.0 à 4.0 est de 19.7 kcal.mol⁻¹. Dans le cas de la triméthylphosphine, nous trouvons une valeur de 15.4 kcal.mol⁻¹ pour le passage de 3.P à 4.P. Au contraire de 4 et 4cp, qui sont plus stables que 2 et 2cp, 4.P est moins stable que 2.P (il en était de même pour 4.0 comparativement à 2.0). Ceci confirme donc la tendance, qu'en présence d'un ligand donneur les complexes Zr(butène) sont favorisés par rapport aux complexes Zr(allyl). Pour résumer les données concernant l'enthalpie de la réaction des complexes Zr(allyl) vers Zr(butène), nous obtenons une valeur pour 4 vers 2 de 5.4 kcal.mol⁻¹, pour 4cp vers 2cp de 4.3 kcal.mol⁻¹, pour 4.0 vers 2.0 de -6.9 kcal.mol⁻¹ et pour 4.P vers 2.P de -9.0 kcal.mol⁻¹.

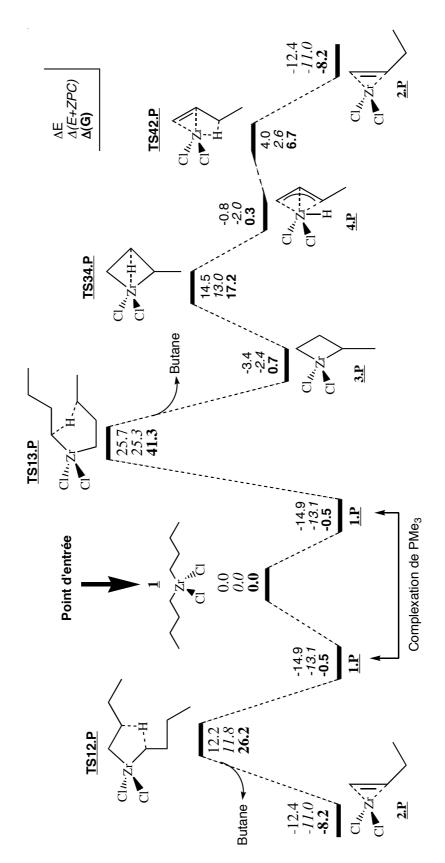


Figure 13: Profil énergétique comparant les mécanismes de β et γ -élimination à partir de Cl_2ZrBu_2 en présence de PMe₃. Les ligands triméthylphosphine ont été supprimés des structures pour plus de clarté. Niveau de calcul : B3LYP/BSI, énergie en kcal/mol.

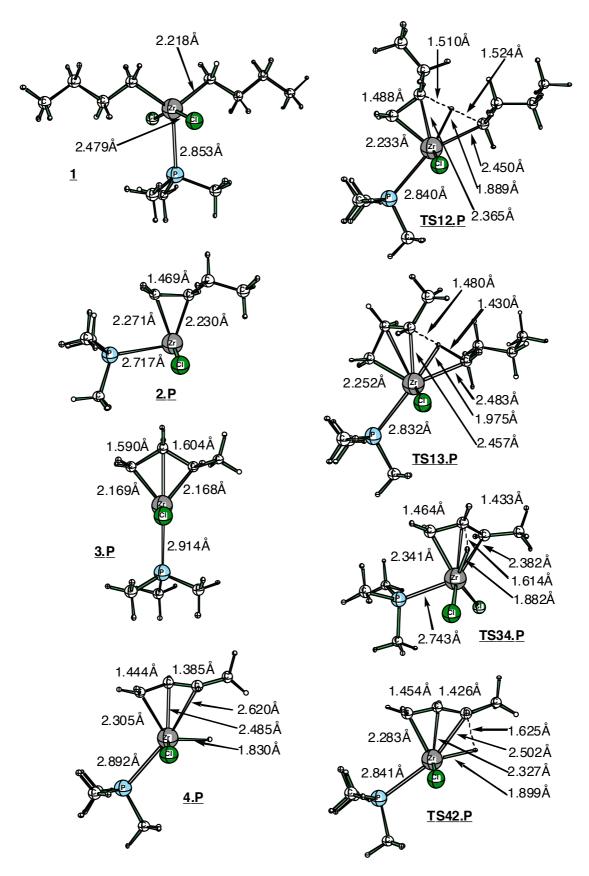


Figure 14: Structures moléculaires calculées correspondantes au profil énergétique de la Figure 13

Même si l'espèce Cl₂Zr(butène) est favorisée en présence de diméthyléther ou de triméthylphosphine par rapport à Cl₂Zr(H)(crotyl), elle reste plus haute en énergie que Cl₂Zr(butyl)₂. Dans le cas de la triméthylphosphine, nous calculons une enthalpie de réaction de 2.1 kcal.mol⁻¹. Pour mémoire, nous avions calculé une valeur de 5.7 kcal.mol⁻¹ dans le cas du diméthyléther. Ceci montre une stabilisation croissante du complexe Zr(alcène) en présence de ligands donneur de plus en plus fort. En ce qui concerne l'état de transition de β-élimination en présence de triméthylphosphine, nous le trouvons 24.9 kcal.mol⁻¹ au-dessus de 1.P. Cette valeur (25.1 kcal.mol⁻¹) est comparable à celle trouvée dans le cas du diméthyléther.

IV.3.3. Réarrangement de $Cl_2Zr(Et)_2$ en présence d'un ligand donneur

À ce stade de notre étude, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'un passage par un zirconacyclobutane pour la formation de $Cl_2Zr(butène)$ à partir de $Cl_2Zr(n-Bu)_2$. En effet, toutes les données que nous avons obtenues convergent dans le même sens : la γ-élimination est défavorisée par rapport à la β-élimination.

L'hypothèse de γ -élimination est basée sur l'observation expérimentale par spectroscopie RMN de l'espèce $Cp_2Zr(H)(crotyl)$. Les calculs montrent en effet que sa formation est favorisée mais qu'elle est formée postérieurement à $Cp_2Zr(butène)$.

Ces données montrent qu'il n'est plus utile de conserver des chaînes alkyles composées de quatre carbones pour comprendre la formation des espèces du type $Cl_2Zr(alcène)$. Nous allons donc utiliser comme espèce de départ le modèle $Cl_2Zr(Et)_2$. Du fait de l'impact significatif de la modélisation explicite du solvant (via OMe_2) ou d'un ligand donneur (par exemple la triméthylphosphine) sur les surfaces de potentiel, ce traitement va être approfondi. Le remplacement du groupement n-Bu par Et nous permet de réduire substantiellement les temps de calculs mais surtout de diminuer le nombre de conformères à étudier. Pour différencier les structures comportant des chaînes éthyles de celle portant des chaînes butyles, nous allons modifier la numérotation : en l'occurrence la structure équivalente à $extbf{1}$ devient $extbf{1}$ denote la complexation d'un ligand $extbf{L}$ sur la structure $extbf{*}$.

IV.3.3.1. β-élimination en présence de OMe₂ ou PMe₃

L'étude de l'influence du diméthyléther ou de la triméthylphosphine sur les surfaces de potentiel comparant la β -élimination à la γ -élimination dans les paragraphes précédents a montré que $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{but}\text{ène})$ est plus stable lorsqu'une molécule de diméthyléther ou de triméthylphosphine est complexée directement sur le zirconium. Cette observation nous a conduit à étudier l'effet d'une seconde molécule de diméthyléther sur le zirconium ainsi qu'à prendre en compte les effets induits par une ou deux molécules de triméthylphosphine (Tableau 8).

Tableau 8 : Données énergétiques pour le réarrangment de Cl₂ZrEt₂ en présence de diméthyléther et de triméthylphosphine(B3LYP/BSI). Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1e</u> et en ajoutant l'éthane, le diméthyléther ou la triméthylphosphine lorsqu'il y a lieu.

Composé	E	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ \overline{ZPC})	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
<u>1e</u>	-235.10780	0.12887	117.6	0.0	0.0	0.0
Ethane	-79.83536	0.07480	58.0			
<u>Diméthyléther</u>	-155.02193	0.07979	64.6			
Triméthylphosphine	-126.24790	0.11321	78.3			
<u>1e.O</u>	-390.15011	0.21178	142.8	-12.8	-10.8	0.9
<u>1e.P</u>	-361.37962	0.24464	156.9	-15.0	-13.4	-1.8
<u>1e.OO</u>	-545.18276	0.29372	166.1	-19.5	-16.2	7.9
<u>1e.PP</u>	-487.63141	0.35953	192.3	-17.5	-14.8	9.6
<u>TS12e</u>	-235.06164	0.12656	108.7	29.0	27.5	30.2
TS12e.O	-390.10846	0.20913	133.6	13.3	13.6	28.1
TS12e.P	-361.33783	0.24205	147.7	11.2	11.2	25.6
TS12e.OO	-545.14841	0.29158	158.2	2.0	4.0	30.4
TS12e.PP	-487.60135	0.35795	184.8	1.4	3.1	29.8
<u>2e</u>	-155.24847	0.05354	88.5	15.0	14.7	6.1
<u>2e.O</u>	-310.31137	0.13583	112.2	-10.7	-9.4	-5.9
<u>2e.P</u>	-281.54343	0.16933	130.3	-14.5	-13.2	-11.0
<u>2e.OO</u>	-465.35814	0.21771	132.9	-26.3	-23.7	-7.0
<u>2e.PP</u>	-407.82365	0.28376	173.6	-34.8	-32.7	-20.0

Avant d'examiner ces résultats, il convient de s'assurer de l'absence de liaisons agostiques. En effet, il est bien connu que les métaux de transition forment avec les hydrogènes se trouvant dans leur proximité immédiate des liaisons dites de type agostique. Or nous nous trouvons justement dans un cas favorable à la formation de liaison agostique puisque l'état de transition de β -élimination se déroule via une assistance du transfert de l'hydrogène en β par le zirconium. Nous avons donc vérifié s'il existait un minimum avant l'état de transition de β -élimination présentant une structure avec une liaison agostique sur l'hydrogène devant migrer pendant l'état de transition. Pour cela, à partir de l'état de transition et de son mode normal de vibration imaginaire, nous avons interpolé une structure qui est par la suite optimisée, cette technique est parfois désignée dans la littérature sous l'acronyme « quasi-IRC ». Ceci a été fait pour TS12e, TS12e.O. TS12e.OO.

Les structures obtenues après optimisation sont représentées dans la Figure 15 :

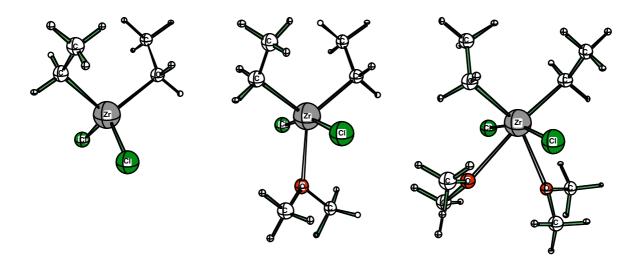


Figure 15: Structures obtenues par interpolation à partir respectivement des états de transition <u>TS12e</u>, <u>TS12e•O</u> et <u>TS12e•OO</u>

Ainsi qu'on peut le constater, il n'existe pas dans ces structures d'interactions agostiques entre le zirconium et l'ensemble des hydrogènes en β du zirconium. Ce n'est que pendant l'état de transition de β -élimination qu'il existe une interaction entre l'hydrogène migrant et le centre métallique. Néanmoins afin de s'assurer qu'il n'existe pas d'interactions agostiques entre l'hydrogène migrant et le zirconium, nous avons effectué une IRC vers le réactif à partir de la structure de l'état de transition de β -élimination sur le modèle $Cl_2Zr(\acute{e}thyl)(m\acute{e}thyl)$. La courbe énergétique obtenue avec les cinquantes points de l'IRC est représentée dans la Figure

16. La ré-optimisation du dernier point de l'IRC vers le réactif conduit au minimum précédemment trouvé par interpolation. Il n'existe donc pas de minimum présentant une liaison agostique avant l'état de transition de β -élimination. Bien que ce résultat ait été obtenu sur une structure modèle, on peut penser qu'il en est de même pour tous les états de transition de β -élimination (ainsi d'ailleurs que pour la γ -élimination) étant donné que les structures des autres états de transition ainsi que des minima sont fort semblables à ce modèle.

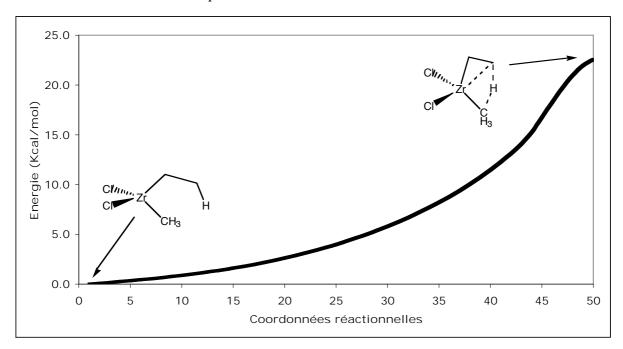


Figure 16 : IRC vers le réactif à partir de l'état de transition de β -élimination sur le système modèle $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{m\'ethyl})(\text{\'ethyl})$

Enfin, on peut noter que la seule chose qui différencie ces minima de leur minimum global correspondant est une rotation des chaînes alkyles. Par la suite, nous avons préféré garder pour les calculs des barrières énergétiques le minimum global correspondant aux meilleurs positionnements des chaînes alkyles.

Désormais, il est bien établi qu'aucun pré-minimum présentant une liaison agostique ne vient perturber la β-élimination. Nous pouvons donc analyser les données du Tableau 8. Afin de faciliter la lecture de ces données, elles sont présentées sous la forme d'un profil énergétique schématique dans la Figure 17.

Dans le cas du diméthyléther, la barrière de β-élimination est de 27.5, 24.4 et 20.2 kcal/mol lorsque le nombre de molécules de diméthyléther est de 0, 1 et 2. Les énergies relatives du produit sont respectivement égales à 14.7, 1.4 et -7.5 kcal/mol. On peut noter que la stabilisation apportée par le deuxième diméthyléther est plus faible que celle apportée par le

premier (-5.4 kcal/mol contre -10.8 kcal/mol). Dans le cas de la triméthylphosphine, la barrière de β-élimination passe de 27.5 kcal/mol à 24.6 puis 17.9 kcal/mol toujours lorsque le nombre de molécules de triméthylphosphine passe de 0 à 2, l'énergie relative du produit passe quant à elle de 14.7 à 0.2 puis –17.9 kcal/mol. La complexation du solvant sur le centre métallique permet donc finalement d'expliquer la formation des alcènes-zirconium. Dans le cas où il n'y a pas prise en compte du diméthyléther ou de la triméthylphosphine, le produit est moins stable que le réactif. Or les deux structures présentent le même nombre de liaisons Zr-C. On peut donc supposer que ces dernières ont une énergie plus faible dans le zirconacyclopropane que dans le diéthylzirconium. Lorsqu'il y a complexation de diméthyléther, cette différence d'énergie de liaison est compensée par une plus forte complexation du diméthyléther sur l'alcène-zirconium que sur le diéthylzirconium. Ceci est soutenu aussi par le fait que les distances Zr-O sont plus courtes dans le produit que dans le réactif (2.477Å et 2.605Å dans le réactif contre 2.360Å dans le produit dans le cas où il y a complexation de 2 diméthyléthers, 2e-OO, Figure 18).

Une dernière remarque concerne l'ajout spécifique d'une troisième molécule de solvant/ligand : on ne constate pas d'impact important sur la stabilisation relative du produit Cl₂Zr(éthène).

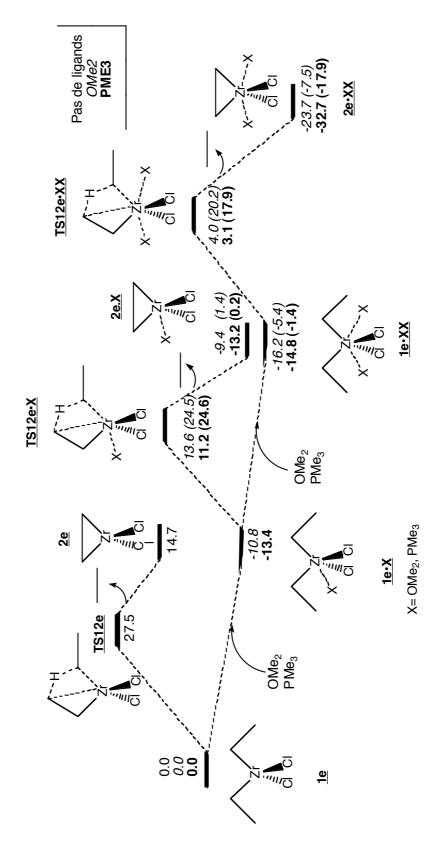


Figure 17: Profil énergétique décrivant la β -élimination en l'absence de ligands et en présence de une ou deux molécules de OMe_2 et PMe_3

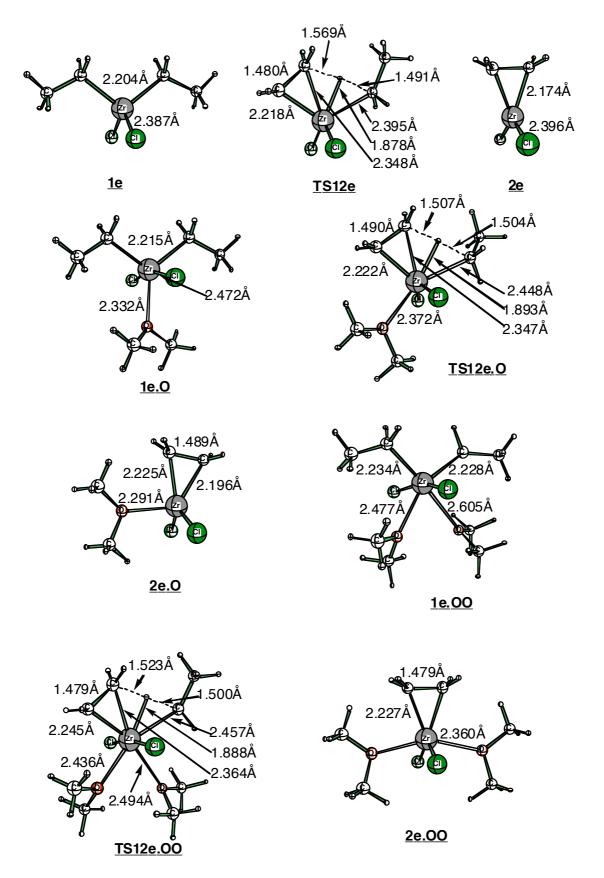


Figure 18: Structures moléculaires calculées correspondant au mécanisme de β -élimination en l'absence de ligands et en présence de une ou deux molécules de OMe $_2$

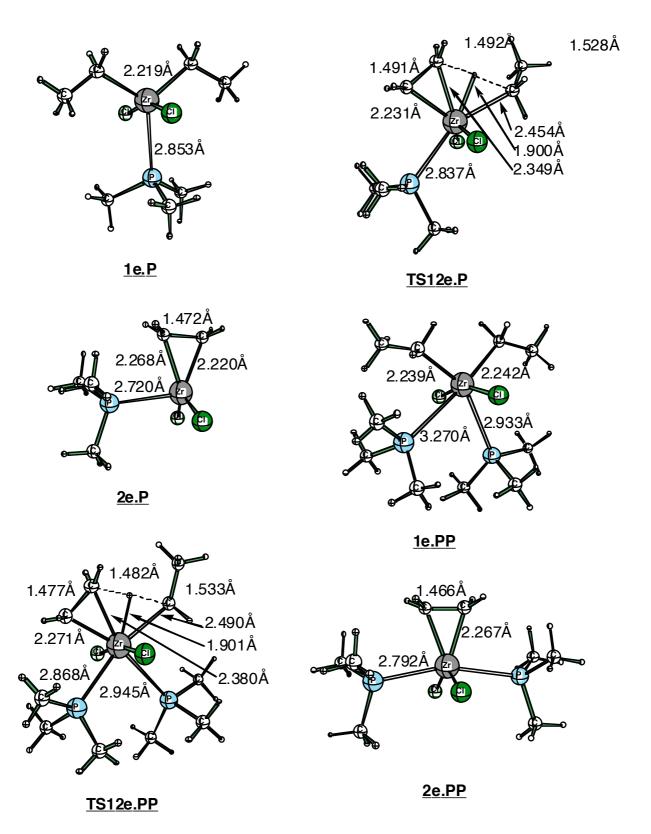


Figure 19: Structures moléculaires calculées correspondant au mécanisme de β -élimination en présence de une ou deux molécules de PMe $_3$

IV.3.3.2. Décomposition énergétique

Afin de mieux comprendre les interactions mises en jeu dans cette réaction de β -élimination, nous avons estimé (voir Tableau 9) l'énergie des entités organométalliques non solvatées à partir de la géométrie optimisée des entités solvatées mais après élimination des molécules de solvant. De même l'énergie de chaque ligand est estimée en conservant la géométrie optimisée de l'entité solvatée et en éliminant l'entité organométallique et éventuellement le second ligand.

Tableau 9: Energie (u.a.) au niveau B3LYP/BSI des différentes composantes utilisées pour la décomposition énergétique.

	Énergie ^a totale	Énergie partie Cl ₂ ZrX ^b	Énergie partie Ligand	
Composé	géométrie	géométrie non	géométrie non	
	optimisée	réoptimisée	réoptimisée	
<u>1e.O</u>	-390.150107	-235.089061	-155.004425	
<u>1e.OO</u>	-545.182758	-235.084859	-155.021257 -155.020806	
<u>TS12e.O</u>	-390.108465	-235.050685	-155.004583	
TS12e.OO	-545.148412	-235.039999	-155.020779 -155.020999	
<u>2e.O</u>	-310.311368	-155.245741	-155.004548	
<u>2e.OO</u>	-465.358138	-155.244864	-155.020895 -155.020895	
<u>1e.P</u>	-361.379615	-235.090161	-126.244702	
<u>1e.PP</u>	-487.631408	-235.086061	-126.245923 -126.247066	
<u>TS12e.P</u>	-361.337832	-235.052680	-126.245375	
TS12e.PP	-487.60135	-235.040948	-126.246357 -126.246346	
<u>2e.P</u>	-281.543433	-155.245298	-126.244923	
<u>2e.PP</u>	-407.823651	-155.243001	-126.245818 -126.245817	

^a les énergies sont en u.a. et n'incluent pas le ZPC

^b correspond à la partie organométallique, *i.e.* ZrCl₂ et les atomes liés de manière covalente au zirconium.

À partir des énergies exposées dans le Tableau 9 et de l'énergie des différents fragments relaxés obtenus précédemment, nous pouvons décomposer l'énergie en 4 contributions. Nous définissons ainsi l'énergie totale d'interaction (ETI) comme étant la différence entre l'énergie du complexe optimisé (par exemple <u>1e.O</u>) et l'énergie des réactifs optimisés correspondants (dans ce cas <u>1e</u> et le diméthyléther pris séparément à l'infini). Dans le même esprit, nous calculons l'énergie de complexation verticale (ECV) qui correspond à la différence entre l'énergie du complexe optimisé et l'énergie des fragments (Cl₂ZrEt₂, OMe₂) pris dans leurs géométries complexées. Puisque nous disposons de l'énergie des fragments dans leur géométrie complexée et dans leur géométrie relaxée, nous pouvons aussi obtenir les énergies de déformation géométrique (EDG), qui est la somme de EDG_M pour le système Cl₂ZrEt₂ et de EDG_{Lig} pour les ligands. L'ensemble des données pour les différents composés est rassemblé dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Décomposition énergétique de l'effet de solvant^a.

Composé	ETI	ECV	EDG	EDG _M	(Angle) ^b	EDG _{Lig}
<u>1e•O</u>	-12.7	-35.5	22.8	11.8	(160°)	11
<u>TS12e•O</u>	-15.6	-33.4	17.8	6.9	(142°)	10.9
<u>2e•O</u>	-25.7	-38.3	12.6	1.7	(126°)	10.9
<u>1e•OO</u>	-19.5	-35.0	15.5	14.4	(164°)	1.1
<u>TS12e•OO</u>	-26.9	-41.8	14.9	13.6	(170°)	1.3
<u>2e•OO</u>	-41.3	-44.9	3.5	2.3	(133°)	0.7
<u>1e•P</u>	-15	-28.1	13.1	11.1	(159°)	2.0
<u>TS12e•P</u>	-17.8	-25.0	7.2	5.6	(139°)	1.6
<u>2e•P</u>	-29.5	-33.4	3.9	2.0	(129°)	1.9
<u>1e•PP</u>	-17.4	-32.9	15.4	13.6	(158°)	1.8
<u>TS12e•PP</u>	-27.6	-42.5	14.9	13.0	(165°)	1.9
<u>2e•PP</u>	-49.8	-55.9	6.0	3.4	(135°)	2.6

^a A la différence des autres tableaux, toutes les énergies données ici ne comprennent pas la correction ZPE et sont en kcal/mol. ^b Angle Cl-Zr-Cl en degrés.

Pour les quatre séries ($\underline{\mathbf{x} \cdot \mathbf{O}}$, $\underline{\mathbf{x} \cdot \mathbf{P}}$, $\underline{\mathbf{x} \cdot \mathbf{P}}$), l'ETI augmente avec l'avancement de la réaction. On peut aussi calculer directement l'énergie d'une liaison Zr-O ou Zr-P (il suffit

pour cela de différencier l'énergie du complexe optimisé des énergies des fragments séparés, ce qui correspond à l'ECV divisée par le nombre de molécules complexées dans le Tableau 10) dans les trois molécules (réactif, état de transition, produit) : elle est de 17,5 kcal/mol dans **1e•OO** (35.0 kcal.mol⁻¹ divisé par 2), de 20.9 dans **TS12e•OO** et de 22,4 dans **2e•OO** (Schéma 71). La force de la liaison Zr-O augmente donc avec l'avancement de la réaction et est un des moteurs de la réaction de β-élimination. Il en est de même pour la β-élimination assistée par PMe₃ : les liaisons Zr-P sont de plus en plus fortes au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (16,4->21,2->27,9).

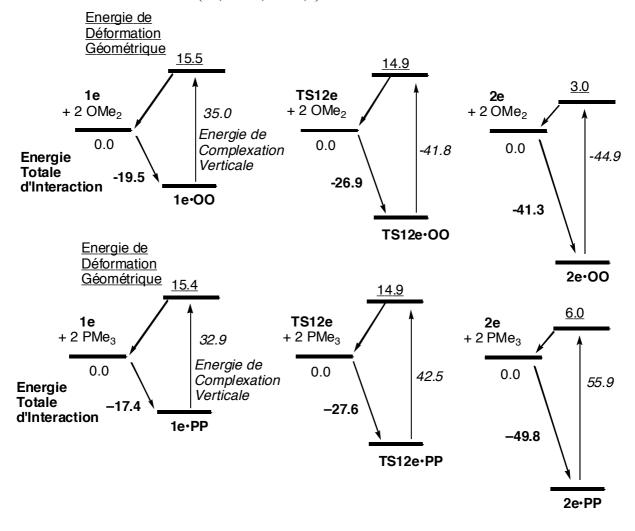


Schéma 71

L'augmentation de la force de la liaison Zr-O ne peut pas être directement reliée à la valeur de l'ECV puisque pour les séries avec un seul ligand, on note au contraire une diminution de l'ECV pour les états de transition (<u>TS12•O</u> et <u>TS12•P</u>). On a donc un équilibre entre une meilleure complexation des ligands sur le métal et une trop forte déformation des espèces lors de la complexation, ce qui est défavorable.

Dans le Schéma 71, nous avons représenté de manière graphique cette évolution des ETI, EDG et ECV. On peut corréler l'augmentation de l'énergie totale d'interaction avec une moindre déformation géométrique des ligands et du cœur métallique lors de la complexation. Ainsi qu'on peut le voir dans le Tableau 10, la déformation géométrique est plus importante dans le fragment comprenant le métal que dans les ligands (sauf lorsqu'un seul diméthyléther est complexé). Nous avons pu relier cette constatation à la variation de l'angle Cl-Zr-Cl au cours de la réaction de β-élimination. Plus l'angle Cl-Zr-Cl est ouvert, plus EDG_M est grand. Une bonne complexation des ligands implique donc à la fois une ECV importante et une déformation minimale du fragment métallique. Ceci est possible dans le produit de la réaction, car la LUMO y est plus accessible (Figure 20).

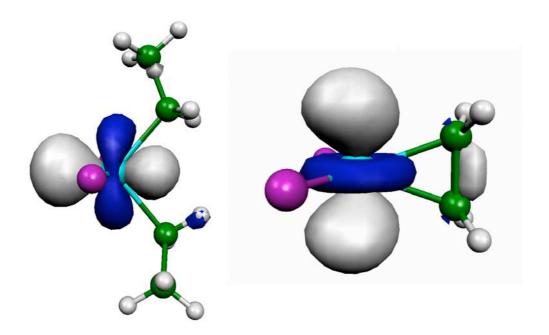


Figure 20: LUMO des fragments organométalliques de <u>1e•OO</u> et <u>2e•OO</u>

Lors de la formation de l'alcène, le produit est stabilisé par deux effets : une augmentation de la force de la liaison Zr-O ou Zr-P et une diminution des contraintes stériques. Ces deux effets peuvent être reliés : la liaison Zr-O ou Zr-P devient plus forte parce que l'oxygène ou le phosphore peut mieux se positionner relativement au zirconium si celui-ci est moins encombré par ses ligands (en l'occurrence les chaînes alkyls puis l'alcène complexé). Le mécanisme de β -élimination est donc possible parce que l'alcène occupe une place plus réduite sur le centre métallique que deux chaînes alkyles.

IV.3.3.3. Traitement de l'effet de solvant par la méthode ONIOM

Au regard de ces résultats, nous avons compris l'importance du solvant sur la réactivité des dialkyls-zirconium. Néanmoins, la présence de deux molécules de solvant alourdit considèrablement le calcul et rend plus difficile l'exploration des surfaces de potentiel. En outre, le solvant ne participe pas directement à la réaction : il a uniquement un rôle de complexant sur le zirconium. C'est pourquoi le traitement par la méthodologie ONIOM semblait s'imposer (l'annexe B présente la méthode ONIOM de manière détaillée). Nous avons donc procédé à quelques tests afin d'estimer la faisabilité d'un tel traitement sur l'énergie de stabilisation de ZrCl₂(ethène) par deux diméthylether (Schéma 72 et Tableau 11).

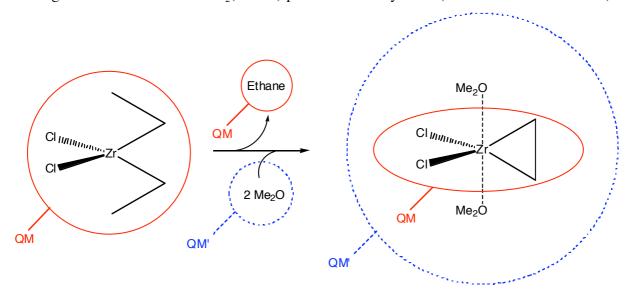


Schéma 72

Les atomes liés par des liaisons covalentes avec le zirconium seront traités par le haut niveau du calcul ONIOM. L'interaction métal-solvant sera traitée par le bas niveau du calcul ONIOM. Ce type de coupure permet de s'affranchir des problèmes liés aux atomes de liens. En choisissant de placer la coupure au niveau de l'interaction métal – solvant, nous adoptons le bas niveau pour décrire les effets dus à la première couche de solvatation. L'autre choix aurait été de couper au niveau de la liaison oxygène – carbone dans le diméthyléther. Ceci revient alors à modéliser le diméthyléther par de l'eau. Il est bien connu expérimentalement que le comportement de l'eau vis-à-vis du zirconium est très différent de celui du diméthyléther ou de tout autre éther. C'est pourquoi nous avons préféré placer la coupure au niveau de l'interaction zirconium-oxygène.

Tableau 11: Données énergétiques comparant différentes approches ONIOM pour la complexation de deux diméthyléther sur <u>2e</u>. Energies en u.a.

Niveau de calcul	2e	Ethane	OMe_2	$Cl_2Zr(Eth)(OMe_2)_2$	ΔΕ
B3LYP/LANL2DZ(p)	-235.10780	-79.83537	-155.02193	-465.35814	-26.3
HF/LANL2DZ(p)	-232.94840	-79.23635	-154.04414	-461.85281	-32.9
HF/LANL2MB	-231.08105	-78.33492	-152.14983	-457.18824	-89.4
ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2MB)	-235.10780	-79.83537	-152.14983	-459.68880	-73.2
ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/CEP-4G)	-235.10780	-79.83537	-29.90810	-215.22507	-85.6
ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/STO-3G)	-235.10780	-79.83537	-152.13193	-459.66385	-80.0
ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2DZ(p))	-235.10780	-79.83537	-154.04414	-463.40182	-25.8

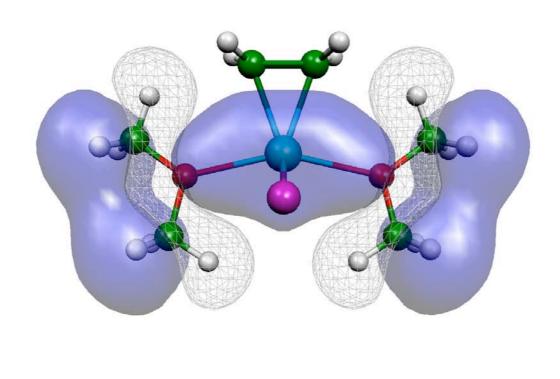
Une approche de type ONIOM n'est intéressante que lorsque le second niveau de calcul (QM') est plus rapide en temps machine que le haut niveau. Comme de plus les systèmes étudiés présentent la contrainte de posséder un zirconium, le nombre de bases minimales est particulièrement réduit. La plus logique entre toutes est LANL2MB car l'ECP est identique à LANL2DZ, ce qui induit une bonne annulation des erreurs sur le traitement des électrons de coeur. Un calcul ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2MB) fut donc effectué. Il donna une énergie de stabilisation de 73.2 kcal/mol (à comparer avec 26.3 kcal/mol dans le cas B3LYP/LANL2DZ(p)). Deux autres calculs ONIOM avec des bases minimales (respectivement CEP-4G et STO-3G) donnèrent le même type de résultat (-85.6 et -80.0 kcal/mol respectivement). Deux hypothèses pouvaient alors expliquer ces résultats : le calcul haut niveau (B3LYP/LANL2DZ) sous-estime l'énergie de stabilisation ou les bases minimales surestiment considérablement l'interaction Zr-O. Les calculs HF/LANL2DZ, HF/LANL2MB et ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2DZ(p)) permirent alors de montrer que cette différence d'énergie venait bien des bases et non des méthodes de calcul. La différence HF - B3LYP n'est en effet que de 6.6 kcal/mol. L'énergie HF/LANL2MB seule montre une grande analogie avec les calculs ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/bases minimales) tandis que le calcul ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2DZ(p)) rend compte à 0.5 kcal/mol près du calcul B3LYP/LANL2DZ(p).

L'une des erreurs les plus fréquentes sur les bases est communément appelé BSSE (Basis Set Superposition Error). Le Cette erreur correspond, par exemple dans un dimère, à l'utilisation des fonctions de base d'un monomère par l'autre monomère. Nous avons donc calculé les différentes BSSE sur le système qui nous intéresse (Tableau 12). Dans ce tableau, l'ajout des fonctions de base d'un monomère absent est noté par le sigle Bq.

Tableau 12: BSSE aux différents niveaux de calcul utilisés dans la méthode ONIOM(B3LYP/LANL2DZ(p):HF/LANL2MB) pour le système $Cl_2Zr(ethene)(OMe_2)_2$ au niveau de l'interaction métal-solvant.

HF	ΔΕ	B3LYP	ΔΕ
-304.29914		-306.09517	
-304.38486	-53.8	-306.19387	-61.9
HF	ΔΕ	B3LYP	ΔΕ
-152.74431		-154.28527	
-152.74708	-1.7	-154.28751	-1.4
HF	ΔΕ	B3LYP	ΔΕ
-308.08633		-310.04013	
-308.09022	-2.4	-310.04619	-3.8
HF	ΔΕ	B3LYP	ΔΕ
-153.69574		-155.24475	
-153.69899	-2.0	-155.24658	-1.2
	-304.29914 -304.38486 HF -152.74431 -152.74708 HF -308.08633 -308.09022 HF -153.69574	-304.29914 -304.38486 -53.8 HF ΔE -152.74431 -152.74708 -1.7 HF ΔE -308.08633 -308.09022 -2.4 HF ΔE -153.69574	-304.29914 -306.09517 -304.38486 -53.8 -306.19387 HF ΔE B3LYP -152.74431 -154.28527 -152.74708 -1.7 -154.28751 HF ΔE B3LYP -308.08633 -310.04013 -308.09022 -2.4 -310.04619 HF ΔE B3LYP -153.69574 -155.24475

On peut constater que la BSSE est particulièrement importante (53.8 kcal/mol) en LANL2MB lorsque le zirconium, les chlores et l'éthylène sont retirés et remplacés par des atomes fantômes portant leurs bases respectives. Dans le sens contraire et toujours en LANL2MB, la BSSE est assez faible (1.7 kcal/mol). Ce résultat s'explique par la différence de description entre le zirconium (assez bien décrit) et les autres atomes, et parmi ceux-ci, en particulier les oxygènes et leurs doublets non liants. Cet argument est appuyé par le calcul de la BSSE du fragment (OMe₂)₂ en présence des orbitales du fragment Cl₂Zr(éthylène) (noté Bq dans le tableau 12). La HOMO-3 (Figure 21) en particulier présente une délocalisation des doublets non liants des oxygènes sur les orbitales du zirconium. Il en est de même pour la HOMO-2 (système antisymétrique) qui n'est pas représentée ici.



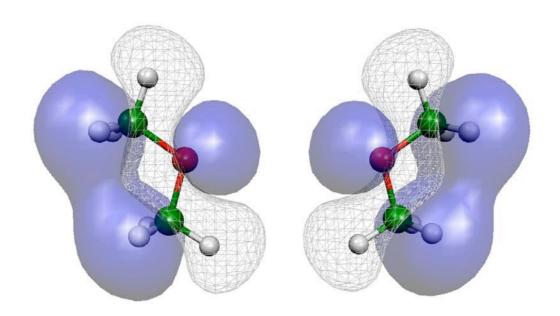


Figure 21: en haut HOMO-3 de $(OMe_2)_2$ en présence des orbitales atomiques de $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$; en bas HOMO-3 pour le fragment $(OMe_2)_2$ seul. Niveau de calcul : HF/LANL2MB.

Au contraire, en LANL2DZ, la BSSE est au maximum de 3.8 kcal/mol, ce qui vérifie la tendance générale de diminution de la BSSE avec l'augmentation de la taille de la base. En résumé, il est nécessaire de prendre en compte les effets spécifiques du solvant, modélisé dans notre cas par le diméthyléther. Cet effet doit être décrit avec un niveau de calcul suffisamment précis du fait du caractère fortement datif de la liaison. Il semble que le niveau minimum requis soit HF/double-dzeta polarisé. De ce fait, la méthodologie ONIOM dans le cadre de notre étude n'est que peu intéressante : les niveaux de calcul nécessaires au bas niveau sont sensiblement équivalents à celui déjà utilisé au haut niveau. Le gain en temps de calcul sera donc nul, voir même défavorable puisqu'il faut faire 3 calculs séparés d'énergie et de gradient pour obtenir l'énergie et le gradient ONIOM.

IV.4. Bilan de l'étude

Nous avons finalement montré comment et pourquoi les espèces du type $Cl_2Zr(alkyl)_2$ se transforment en $Cl_2Zr(alcène)$. Cette étude a aussi donné lieu à quelques calculs sur le passage de Cp_2ZrBu_2 à $Cp_2Zr(butène)$.

La mise en parallèle de la réactivité des espèces à base de chlores et des espèces portant des ligands cyclopentadiènyles montre bien qu'il ne faut pas transposer les résultats d'un cas à l'autre, ceci en dépit de l'analogie isolobale parfois évoquée. Ceci a aussi été montré pour les lanthanides. Ainsi, nous montrons par le calcul que $Cl_2Zr(alkyl)_2$ ne peut se transformer en $Cl_2Zr(alcène)$ seul, sans la complexation du solvant sur le métal. Il n'en est pas de même pour Cp_2ZrBu_2 , puisque alors les effets entropiques permettent d'expliquer la formation de $Cp_2Zr(butène)$, ce qui n'était pas le cas pour $Cl_2Zr(alkyl)_2$.

La partie de cette étude consacrée à la comparaison entre les mécanismes de γ -élimination et β -élimination a été en partie motivée par l'observation expérimentale d'un équilibre entre $Cp_2Zr(butène)$ et $Cp_2Zr(H)(crotyl)$. Nos calculs montrent que le transfert d'un hydrogène depuis le carbone en γ du zirconium est irréaliste, que ce soit dans le cas des ligands chlores ou des ligands cyclopentadiènyles. Le point intéressant réside dans le fait qu'en l'absence de solvant, les espèces $Cp_2Zr(H)(crotyl)$ et $Cl_2Zr(H)(crotyl)$ sont respectivement plus stables que les espèces $Cp_2Zr(butène)$ et $Cl_2Zr(butène)$. On a donc génération dans un premier temps de l'alcène par β -élimination, ce produit pouvant se réarranger facilement en allylzirconium.

Revenons maintenant sur le point le plus important de cette étude : l'effet de solvant lors de la formation de $Cl_2Zr(alcène)$. Nos premiers calculs ont montré que la formation directe de $Cl_2Zr(butène)$ à partir de Cl_2ZrBu_2 par β -élimination est impossible. L'inclusion d'un effet non-spécifique de solvant (via la méthode PCM) ne modifie pas profondément l'endothermicité de cette réaction. Nous avons donc spécifiquement inclus un ou deux ligands directement complexé sur le métal. En présence d'un seul ligand (que ce soit le diméthyléther ou la triméthylphosphine), la réaction de β -élimination ne devient pas encore exothermique, mais on passe d'une enthalpie de réaction d'environ 15 kcal.mol⁻¹ en leur absence à une enthalpie comprise entre 0 et 1 kcal.mol⁻¹ en leur présence. La présence d'un second ligand est décisive puisque la réaction devient alors largement exothermique : de -7.5 kcal.mol⁻¹ en présence de deux diméthyléthers et de -17.9 kcal.mol⁻¹ en présence de deux triméthylphosphines.

Nous avons voulu expliquer cet effet spécifique du solvant sur la réaction de β-élimination et pour cela nous avons procédé à une décomposition énergétique autour de l'interaction métal - ligand. Il se dégage de cette analyse que la formation des espèces du type Cl₂Zr(alcène) est dûe à une meilleure interaction métal - ligand dans le produit que dans le réactif et à une réduction des contraintes stériques de la complexation du solvant/ligand dans Cl₂Zr(alcène). Une analyse orbitalaire supporte cette décomposition énergétique : la LUMO du fragment Cl₂Zr(éthène) est plus accessible que la LUMO du fragment Cl₂ZrEt₂.

Cet effet de solvant/ligand important nous a conduit à nous interroger sur l'opportunité d'utiliser des méthodes hybrides afin de décrire cette réactivité des espèces $Cl_2Zr(alkyl)_2$. Du fait de compétences locales, notre choix s'est porté sur la méthode ONIOM. Malheureusement, la conception de cette méthode et notre choix concernant la coupure (guidée par des critères calculatoires) génère une erreur importante dûe à un phénomène de BSSE.

En résumé, la première partie de la réaction de Cl_2ZrBu_2 en milieu polaire conduisant au produit de cyclisation (Schéma 68) est maintenant complètement compris. L'intermédiaire réactionnel est bien une espèce du type $Cl_2Zr(alcène)$. Du fait de l'importance de ces espèces en chimie du zirconium, la partie suivante va leur être consacrée.

V.	Échange – Insertion de système π sur le titane et le zirconium

V.1. Introduction

Ainsi que nous l'avons vu dans la seconde partie bibliographique, l'une des réactions les plus intéressantes de la chimie des zirconocènes consiste à coupler des systèmes π (Schéma 73). Le couplage peut être symétrique (entre deux alcènes ou deux alcynes) ou dissymétriques (alcène / alcyne). En outre, les substrats ne sont pas obligatoirement des oléfines, mais peuvent aussi être des cétones, des aldéhydes, des imines,...

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & &$$

Schéma 73

Nous avons aussi vu que le substrat de départ n'est pas obligatoirement présent dans le produit final (Schéma 74). On parle alors d'un mécanisme par échange-insertion. Cette réaction intervient plus fréquemment avec des substrats conduisant à des produits cycliques, mais un certain nombre d'exemples sont aussi connus en série acyclique.

$$Cp_2Zr$$
 R
 Cp_2Zr
 Cp_2Zr

Schéma 74

Remarquons que ce type de couplage est aussi connu avec le titane, c'est pourquoi dans la suite de cette partie, le cas du titane sera traité. En outre, cela pourra constituer un point de comparaison intéressant. Notre objectif est ici d'analyser et de chiffrer les interactions métal- π sur une large gamme de composés.

V.2. Formation des métallacyclopropanes et oxamétallacyclopropanes

V.2.1. Description des modèles

Afin de mieux comprendre les caractéristiques de l'interaction métal-liaison π , les métaux étant le zirconium et le titane, nous avons décidé de faire varier les substituants de la double liaison ainsi que les ligands portés par le métal. Pour les ligands, trois grandes classes peuvent être distinguées sur le plan expérimental : les cycles anioniques conjugués dont le modèle est le cyclopentadiènyle, les halogénures et les ligands alkyles. Nous utiliserons comme modèle dans nos calculs le cyclopentadiènyle noté Cp, le chlorure et le groupement méthoxy. Pour les groupes substituants la liaison π , nous avons choisi arbitrairement le groupement méthyle et le groupe hydroxy, chacun de ces deux groupes ayant des effets électroniques différents. La combinaison de ces deux variations nous conduit donc à étudier la complexation sur le métal des molécules suivantes : éthène, propène, 2-méthylpropène, éthénol, éthèn-1,1-diol, propén-2-ol pour la série basée sur la double liaison C-C et formaldéhyde, éthanal, acétone, acide formique, acide carbonique, acide acétique pour la série basée sur la double liaison C-O. Un problème restait néanmoins en suspens à ce stade : le choix d'une référence commune à ces deux séries. Nous avons choisi de prendre les complexes du butène en tant que référence car, expérimentalement, celui-ci est fréquemment utilisé comme substrat de départ. En ce sens, il constitue une référence naturelle pour nos énergies, une énergie plus négative indiquant une complexation d'autant plus favorable.

V.2.2. Formation des métallacyclopropanes

Tableau 13 : Energie relative des complexes $X_2M(L)$ au niveau B3LYP/BSI avec M= Ti et Zr, X=Cp, Cl et MeO et L= butène, éthène, propène, 2-méthylpropène, éthénol, éthèn-1,1-diol, propén-2-ol, la référence étant le complexe $L_2M(butène)$ pour chaque série. Les énergies sont en kcal/mol et incluent le ZPC.

X	$Cp_2Zr(X)$	$Cl_2Zr(X)$	$(MeO)_2Zr(X)$	$Cp_2Ti(X)$	$Cl_2Ti(X)$	$(MeO)_2Ti(X)$
butène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
éthène	-5.5	-3.4	-4.1	-6.1	-2.2	-3.2
propène	0.3	0.7	0.7	0.0	0.8	0.7
2-méthylpropène	7.9	4.4	4.7	9.6	4.0	4.2
éthénol	1.0	4.0	4.1	-0.3	0.8	4.1
éthèn-1,1-diol	3.6	7.6	6.2	4.2	7.1	7.1
propén-2-ol	6.2	5.2	6.9	7.0	1.5	6.8

butène
$$L_2M$$
 C_2M C_2Z_1 C_2Z_1

Figure 22: Energie des complexes métal-alcènes, la référence étant le complexe métal-butène. Les énergies sont en kcal/mol et incluent le ZPC.

Les résultats exposés dans la Figure 22 et dans le Tableau 13 montrent les écarts relatifs lorsque l'on remplace un butène par un autre alcène. Les données dans le Tableau 13 sont avancées de manière à mettre en évidence les variations pour un même ligand, alors que dans la Figure 22, les données mettent en avant les variations lorsque le système π est modifié. Dans toute la série, on constate que, quels que soient les ligands complexant le métal (Cp, Cl ou MeO), les complexes à base d'éthylène sont les plus stables. Les complexes Cp₂Zr(éthène) et Cp₂Ti(éthène) sont par ailleurs légèrement plus stables que ceux qui sont à base de ligands chlorures ou méthoxys. Au contraire, dans le cas du 2-méthylpropène, le phénomène s'inverse, les complexes à base de chlorures et de méthoxys sont plus stables que ceux portant des ligands cyclopentadiènyles. On peut expliquer cette différence par une interaction d'origine stérique entre les groupes méthyles et les Cp. Cette interaction peut aussi exister pour le butène, composé pris comme référence, ce qui explique la stabilité relative des complexes à base d'éthène, où l'effet stérique est quasi nul. À partir de cette remarque, on peut donc envisager qu'il est plus facile de générer des complexes avec des alcènes fortement substitués/encombrés avec des ligands chlorures ou méthoxys qu'avec des ligands cyclopentadiènyles ou apparentés.

La comparaison entre la substitution par un méthyle ou par un hydroxy apporte des informations contradictoires. La mono-substitution semble favoriser le méthyle par rapport à l'hydroxy, mais une double substitution géminée favorise les groupements hydroxys. L'ajout d'un deuxième hydroxy ne se traduit pas par le même effet que lors de l'ajout du premier : par exemple pour Cp₂Zr, le premier hydroxy déstabilise de 6.5 kcal.mol⁻¹ et le second uniquement de 2.6 kcal.mol⁻¹. Il en est de même pour (MeO)₂Ti par exemple où l'on a successivement pour les hydroxys, une perte de 7.3 kcal.mol⁻¹ puis une perte de 3 kcal.mol⁻¹. Enfin, la stabilité relative du complexe mixte (complexation du propén-2-ol sur le métal) finit de montrer que les effets ne sont pas additifs (Figure 22) : l'énergie relative des complexes à base de propène 2-ol n'est pas la somme des énergies relatives des complexes à base de propène et d'éthénol.

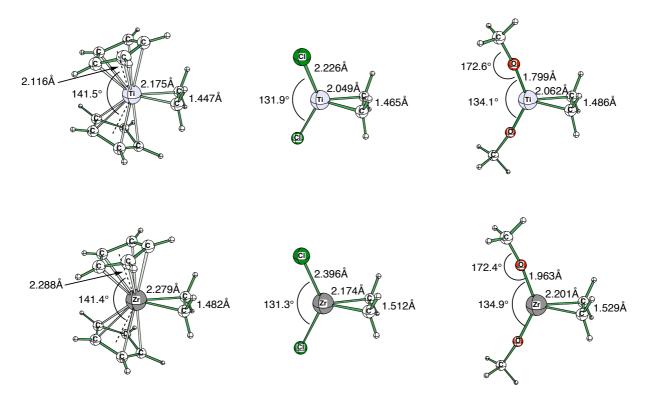


Figure 23: Données géométriques pour la série de complexes résultant de la complexation de l'éthène sur le titane et le zirconium

La Figure 23 montre quelques paramètres géométriques essentiels pour les complexes $Cp_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $(MeO)_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cp_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $(MeO)_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $(MeO)_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$. Parmi les différences, on peut noter que l'angle Cp-M-Cp est très différent des angles Cl-M-Cl et MeO-M-OMe (par exemple pour le titane $141,5^\circ$ contre 131.9° et 134.1°). Cette différence d'angle de pliage ayant une grande importance pour la réactivité de ce type de complexes, nous avons voulu étudier plus précisément le comportement du système vis-à-vis du pliage des ligands. On peut se demander si le pliage des chlores, et plus encore des cyclopentadiènyles est dû à une gêne stérique évoquée plus haut ou si cela est intrinsèque. Pour s'affranchir de l'influence de l'alcène sur le pliage, les systèmes modèles Cp_2Ti^{2+} , Cp_2Zr^{2+} , Cl_2Ti^{2+} , Cl_2Zr^{2+} , $(MeO)_2Ti^{2+}$ et $(MeO)_2Zr^{2+}$ ont été employés. Un calcul sur L_2M (L=Cl, Cp, MeO; M=Ti, Zr) neutre n'a pas été effectué pour ne pas introduire une erreur liée à l'état de spin (singulet-triplet). Ceci revient à considérer que lorsque l'alcène est complexé, il se comporte comme un dicarbanion. Notre démarche est originale en regard des études sur Cp_2Zr neutre effectuées par Green et al. Elle est aussi plus simple puisque nous nous affranchissons des états de spin d'un Zr de configuration d^2 rencontrés dans les études du

complexe neutre. La Figure 24 représente la variation de l'énergie des complexes en fonction de l'angle ligand(1)-métal-ligand(2), posée égale à zéro lorsque sa valeur est de 180°.

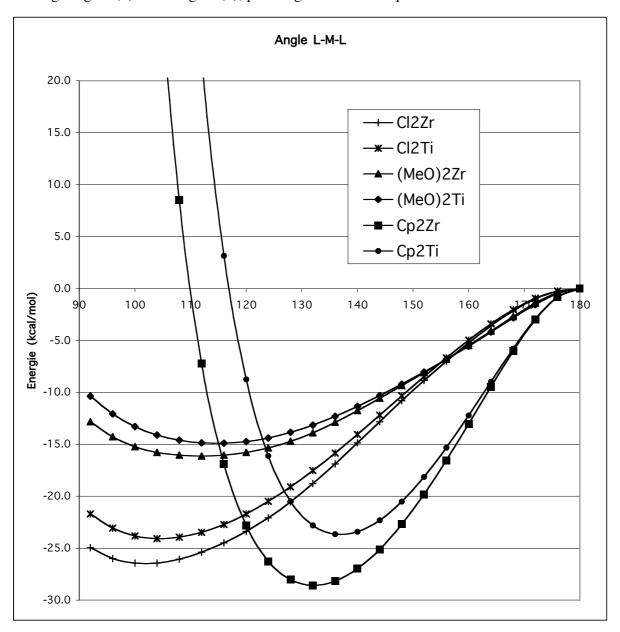


Figure 24: Energie des complexes Cp_2Ti^{2+} , Cp_2Zr^{2+} , Cl_2Ti^{2+} , Cl_2Zr^{2+} , $(MeO)_2Ti^{2+}$, $(MeO)_2Zr^{2+}$ en fonction de l'angle ligand-métal-ligand au niveau B3LYP/BSI. Les énergies sont en kcal/mol.

Le résultat majeur est que les complexes L_2M^{2+} préfèrent adopter une géométrie coudée comme les complexes L_2M (système π). On distingue facilement trois familles de courbes en fonction du ligand, l'impact du métal étant plus faible. Avec les ligands cyclopentadiènyles, la courbe est plus fermée, ce qui indique que le mouvement angulaire des cyclopentadiènyles est

restreint, ce qui peut se comprendre du fait de l'encombrement stérique de ces ligands. Au contraire, pour les ligands chlorures et méthoxys, la courbe est plus aplatie au niveau du minimum, ce qui confère une plus grande mobilité conformationnelle à ces complexes. La différence entre les ligands chlorures et méthoxys se situe au niveau de l'énergie. Lorsque le système est plié, on gagne environ 15 kcal.mol⁻¹ pour les ligands méthoxys et 25 kcal.mol⁻¹ pour les ligands chlorures. Le fait que le minimum de la courbe soit proche de 90° pour les ligands chlorures et méthoxys indique aussi que ceux-ci peuvent adopter assez facilement la géométrie d'un complexe octaédrique en se positionnant en cis.

Pour expliquer le pliage de ces espèces, nous allons prendre dans un premier temps H_2Zr^{2+} comme modèle.* L'utilisation des atomes d'hydrogène nous permet de simplifier le problème en supprimant le recouvrement latéral des doublets non-liants du chlore ou de l'oxygène avec le zirconium. Deux diagrammes orbitalaires pour H_2Zr^{2+} dans sa géométrie coudée sont représentés dans la Figure 25. Selon notre orientation, qui correspond à celle déjà utilisée dans la Figure 20, dans la géométrie coudée, l'orbitale de H_2 antisymétrique selon le plan P1 quant à elle se recouvre avec l'orbitale d_{xy} du zirconium. L'orbitale de H_2 symétrique selon le plan P1 quant à elle se recouvre avec l'orbitale d_{xy} du zirconium. Les orbitales d_z^2 et d_{x^2,y^2} ont aussi la bonne symétrie pour interagir avec le système symétrique de H_2 . Nous avons vu que l'angle pour lequel l'énergie est minimum se situe dans la zone d_z^2 0. Nous savons aussi que l'orbitale d_z^2 2 constitue la LUMO dans d_z^2 3 est plus adaptée pour polariser le système (S,S). L'interaction entre les s de d_z^2 4 la s du zirconium et la d_z^2 5 conduit à 3 orbitales (Schéma 75). Du fait de l'angle très ouvert L-M-L, le recouvrement liant d_z^2 6 est la d_z^2 7 se situe selon l'axe x.

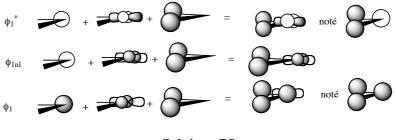


Schéma 75

^{*} Les mêmes calculs que ceux exposés dans la Figure 24, pour H₂Zr²⁺ conduisent à trouver un puits de potentiel de 75 kcal.mol⁻¹ pour un angle de 90°. Autrement dit, le pliage est encore plus favorisé pour ce complexe que pour ceux à base de chlores, de méthoxys ou de cyclopentadiènyles.

On note en particulier le recouvrement positif (pour des angles très ouverts) entre la $d_{x^2-y^2}$ et les s de H_2 .

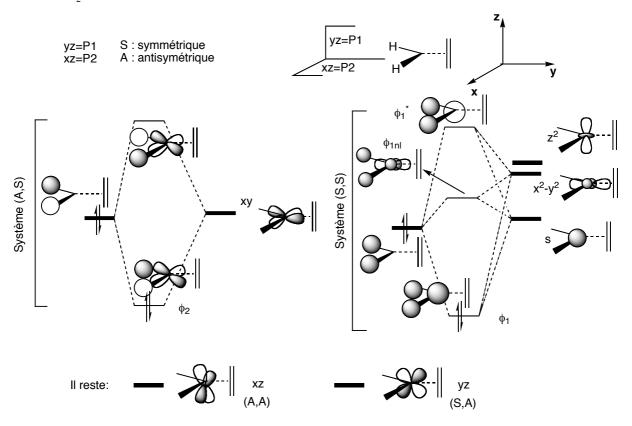


Figure 25: Diagrammes orbitalaires de ZrH₂²⁺ dans la géométrie coudée. Le positionnement futur de l'éthylène est donné.

Regardons maintenant comment le système orbitalaire évolue lorsque l'angle H-Zr-H passe de 90° à 180° (Figure 26). L'orbitale ϕ_1 est peu sensible à la déformation géométrique du fait de l'orbitale s du zirconium. Lorsque le système forme un angle supérieur à 90°, les trois orbitales s (zirconium et H_2) interagissent sensiblement de la même façon, par contre le recouvrement de la $d_{x^2-y^2}$ avec H_2 est favorisé. Le recouvrement augmente donc légèrement si l'angle passe de 90° à 180°. L'orbitale ϕ_2 est par contre fortement déstabilisée lorsque l'angle passe de 90° à 180° : le recouvrement devient en fait nul pour un angle de 180°. L'orbitale d_{xz} n'intervient pas dans le pliage, ainsi que la d_{yz} . Au bilan, le pliage est favorisé dans le cas de H_2Zr^{2+} par l'orbitale ϕ_2 , qui constitue la HOMO pour ce système.

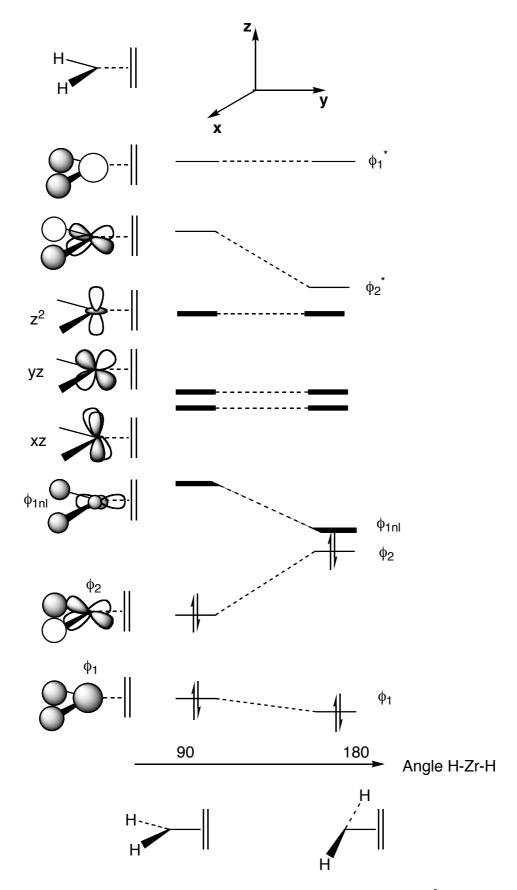


Figure 26: Diagramme de Walsh concernant la linéarisation de H_2Zr^{2+} . Les orbitales ϕ_1 et ϕ_2 ont été définies dans la Figure 25.

Maintenant que nous avons compris le pliage dans un système simple, nous allons passer à l'étude du pliage de Cl₂Zr²⁺. Le système σ reste identique au cas de H₂Zr²⁺ mais est complété par les interactions des doublets non-liants des chlores avec le métal (ceci est aussi possible avec les ligands méthoxys et n'est pas négligeable, voir la linéarisation Zr-O-C dans les complexes méthoxys Figure 23). Ces interactions sont schématisées dans la Figure 27. Les différences entre H₂Zr²⁺ et Cl₂Zr²⁺ viennent donc du système p des chlores ou plus précisément de l'interaction de celui-ci avec le zirconium. Dans la géométrie coudée, les orbitales non-liantes des chlores peuvent interagir de manière légèrement stabilisante avec les orbitales d_{xz} , d_{yz} et ϕ_{1nl} . Dans la géométrie linéaire, l'interaction avec les orbitales d_{yz} et ϕ_{1nl} conduit à un recouvrement nul. Les orbitales p_z antisymétriques des chlores peuvent interagir avec l'orbitale d_{xz} de manière stabilisante lorsque l'angle tend vers 180° (système (A,A)). Ce recouvrement de type π reste minoritaire par rapport à la stabilisation de ϕ_2 dans la géométrie coudée. Au total, la linéarisation du système Cl₂Zr²⁺ conduit comme pour H₂Zr²⁺ à une déstabilisation du système σ antisymétrique (ϕ_2) et à l'annulation de deux interactions π sur trois possibles dans la géométrie coudée. C'est pourquoi le processus de pliage dans $\text{Cl}_2\text{Zr}^{2+}$ (ou dans Cl₂Ti²⁺) est globalement favorable. Il faut aussi noter qu'un pliage trop important conduit à des répulsions de paires (systèmes (S,S) et (A,S)), phénomène que l'on n'observe évidemment pas avec le modèle H₂Zr²⁺. Ceci explique certainement pourquoi l'angle est de 110° pour les ligands méthoxys et chlores et de 90° pour les hydrogènes.

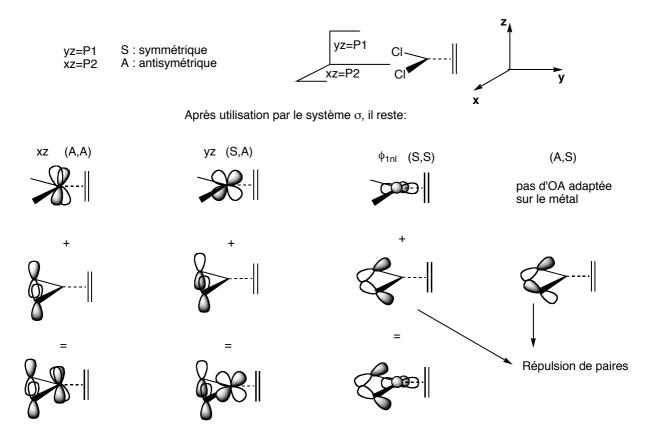


Figure 27: Interactions possibles des orbitales p non-liantes des chlores avec le métal dans le système Cl_2M^{2+} .

Le cas des complexes de type Cp_2M^{2+} est sensiblement différent. La Figure 28 représente le diagramme schématique des niveaux d'énergie pour Cp_2M^{2+} dans la géométrie pliée. Pour des raisons de lisibilité, l'orientation du système a été changée. Si l'angle Cp-M-Cp est de 180° , le recouvrement entre les OM liantes localisées sur les cyclopentadiènyles et les orbitales d non liantes situées dans le plan xy est nul (a_2 et a_1 '). Par contre, si les ligands cylopentadiènyles forment un angle plus fermé, le recouvrement des orbitales p_z avec la d_{xy} et la $d_x^2 - d_y^2$ devient positif. Autrement dit, le pliage dans Cp_2M^{2+} stabilise les deux HOMO via une interaction avec le système π des ligands cyclopentadiènyles.

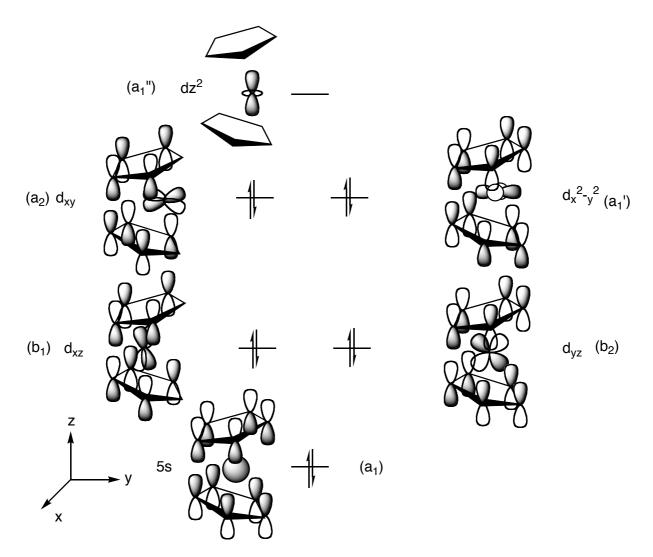


Figure 28: Diagramme schématique des niveaux d'énergie pour les espèces Cp_2M^{2+} (M=Ti,Zr) dans sa géométrie pliée

L'utilisation en tant que modèle de complexes du type L_2M^{2+} présente comme avantage de s'affranchir de l'effet de la complexation de la double liaison et de voir ainsi uniquement l'interaction ligand-métal. Cet avantage est aussi un inconvénient puisque la situation peut être profondément modifiée en présence de la double liaison. C'est pourquoi l'étude a été reprise en présence d'éthylène pour les six cas présentés plus haut. Les résultats sont représentés dans la Figure 29.

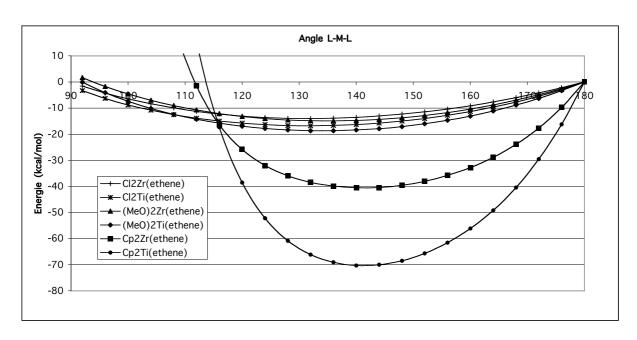


Figure 29: Energie des complexes $Cp_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cp_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $(MeO)_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$ en fonction de l'angle ligand-métalligand au niveau B3LYP/BSI.

La première remarque que nous pouvons formuler concerne les ligands chlores et méthoxys; alors qu'en l'absence d'éthène, nous notions une différence sur le plan énergétique. Ici, en présence d'éthène, nous notons une grande similitude dans le comportement des complexes $Cl_2Ti(\acute{e}thène)$, $Cl_2Zr(\acute{e}thène)$, $(MeO)_2Ti(\acute{e}thène)$ et $(MeO)_2Zr(\acute{e}thène)$. La surface est particulièrement plate aux alentours du minimum. Une variation de 20° sur l'angle ligand-métal-ligand n'implique qu'une variation de 1 kcal.mol⁻¹ pour ces 4 complexes. Ainsi que nous le disions pour les complexes L_2M^{2+} , la mobilité des ligands chlores et méthoxys ne nécessite pas une variation importante de l'énergie.

La seconde remarque concerne les ligands cyclopentadiènyles pour lesquels nous notions une différence de comportement sur les modèles Cp_2Ti^{2+} et Cp_2Zr^{2+} . Avec l'éthylène complexé sur le métal, la mobilité des ligands est encore plus réduite que dans le cas précédent et le puits énergétique est plus prononcé. Ce comportement est plus marqué pour le titane que pour le zirconium car les ligands cyclopentadiènyles sont plus proches du centre métallique dans ce cas. Mais l'origine du puits n'est pas d'ordre stérique ainsi que nous l'avons montré précédemment. Alors que pour les ligands chlores et méthoxys, le minimum se situe aux alentours de -15 kcal.mol $^{-1}$; dans le cas des ligands cyclopentadiènyles, ce minimum se situe à -40.5 kcal.mol $^{-1}$ pour $Cp_2Zr(éthène)$ et à -70.3 kcal.mol $^{-1}$ pour $Cp_2Ti(éthène)$. Cette forte stabilisation s'accompagne d'une réduction notable de la liberté de mouvement des ligands

autour de leurs positions d'équilibres, puisqu'une variation de 1 kcal.mol⁻¹ implique désormais une variation angulaire inférieure à 10°.

Nous avons voulu savoir pourquoi les puits étaient moins creusés en présence de l'éthylène avec les ligands chlores et méthoxys. Il suffit pour cela de reprendre le diagramme orbitalaire de H_2Zr^{2+} dans la géométrie coudée (Figure 25) et d'ajouter le fragment éthène 2 ·. 128 On obtient alors le diagramme orbitalaire de la Figure 30. Le système π symétrique de l'éthylène peut se lier avec l'orbitale ϕ_{1nl} . Le système π antisymétrique de l'éthylène peut se lier lui avec l'orbitale ϕ_{1nl} , qui permet une ouverture de l'angle H-Zr-H. Les orbitales d_{yz} et d_{xz} sont neutres vis-à-vis du pliage dans le cas de H_2Zr^{2+} . Avec des ligands chlores ou méthoxys, l'orbitale d_{yz} favoriserait le pliage, mais elle est utilisée pour la complexation de l'éthylène. L'orbitale d_{xz} favorise le dépliage via une interaction avec les doublets des chlores ou des méthoxys. C'est cette interaction qui est prépondérante puisque la d_{z^2} reste non-occupée. C'est pourquoi, après complexation de l'éthylène sur le métal, le puits de potentiel est moins creusé avec les ligands chlores et méthoxys, grâce aux orbitales ϕ_{1nl} et d_{xz} .

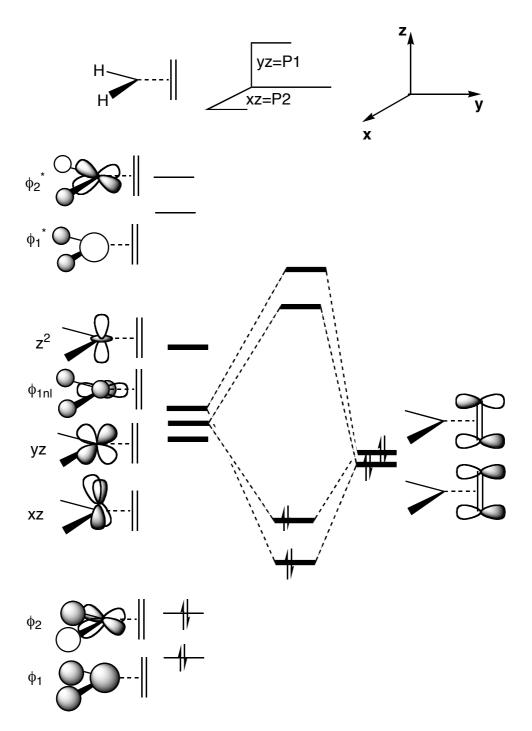


Figure 30: Diagramme orbitalaire représentant l'interaction de H_2Zr^{2+} avec $C_2H_4^{-2}$.

Maintenant que nous avons compris pourquoi les espèces $\text{Cl}_2\text{M}(\text{\'e}\text{th\`e}\text{ne})$ et $(\text{MeO})_2\text{M}(\text{\'e}\text{th\`e}\text{ne})$ sont moins sensibles au pliage que les espèces Cl_2M^{2+} et $(\text{MeO})_2\text{M}^{2+}$, essayons de comprendre pourquoi avec les ligands cyclopentadiènyles le puits est plus creusé en présence d'éthylène.

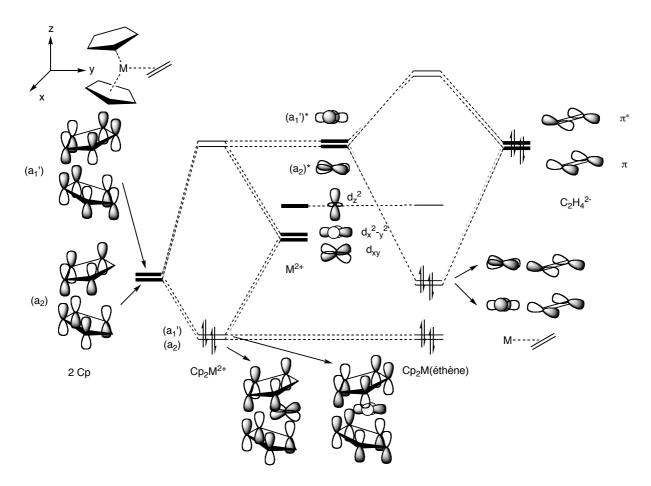


Figure 31 : Diagramme orbitalaire représentant les interactions entre le métal et les cyclopentadiènyles responsable du pliage puis les interactions du fragment Cp_2M^{2+} (M= Ti, Zr) avec $C_2H_4^{-2}$.

Ainsi que nous l'avons dans la Figure 28, ce sont les orbitales a_2 et a_1 ' qui expliquent la géométrie pliée du fragment Cp_2M^{2+} . À ces orbitales liantes correspondent des orbitales antiliantes $(a_2)^*$ et $(a_1')^*$ (Figure 31), qui sont essentiellement localisées sur le métal du fait de l'électronégativité relative des Cp par rapport au métal. Ces deux dernières orbitales sont de symétrie adaptée pour interagir avec les orbitales π et π^* du fragment $C_2H_4^{2-}$. Si l'on compare ce schéma orbitalaire avec celui obtenu dans le cas de $Cl_2M(\text{éthène})$ (Figure 27), on s'aperçoit que l'orbitale d_{yz} , qui explique en partie la géométrie coudée, est utilisée pour interagir avec l'orbitale π^* du fragment $C_2H_4^{2-}$. Ainsi, avec les chlores, la complexation de l'éthylène contrarie les interactions favorisant le pliage ce qui n'est pas le cas avec les ligands cyclopentadiènyles. Ceci explique les différences observées dans la Figure 29.

V.2.3. Formation des oxamétallacyclopropanes

Pour l'instant, nous n'avons abordé dans ce mémoire que les complexes métal-alcène et plus particulièrement zirconium-alcène. Pourtant, il est aussi connu dans la littérature, que le zirconium peut former des complexes π avec les groupes carbonyles. On peut citer à ce propos les travaux de Erker¹³⁰ ou de Waymouth. La tendance marquée de ces complexes à former des dimères a néanmoins restreint l'étude de leur réactivité.

Nous allons maintenant aborder l'étude de la complexation d'une série de carbonyles sur le titane et le zirconium, comme nous l'avons fait dans le cas des alcènes. Cette série est composée des molécules suivantes : formaldéhyde, éthanal, acétone, acide formique, acide carbonique et acide acétique. Pour faciliter les comparaisons, nous garderons comme complexe de référence le complexe avec le butène.

Tableau 14: Energie relative des complexes $L_2M(X)$ au niveau B3LYP/BSI avec M= Ti,Zr, L=Cp, Cl, MeO et X= butène, formaldéhyde, éthanal, acétone, acide formique, acide carbonique, acide acétique, la référence étant le complexe $L_2M(butène)$ pour chaque série. Les énergies sont en kcal/mol et incluent le ZPC.

X	$Cp_2Zr(X)$	$Cl_2Zr(X)$	$(MeO)_2Zr(X)$	$Cp_2Ti(X)$	$Cl_2Ti(X)$	$(MeO)_2Ti(X)$
butène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
formaldéhyde	-26.0	-24.1	-27.0	-23.1	-20.7	-24.4
éthanal	-18.0	-18.3	-20.3	-14.8	-16.1	-18.6
acétone	-8.9	-13.7	-15.1	-3.6	-12.2	-13.9
acide formique	-11.1	-7.0	-11.2	-9.2	-4.1	-8.5
acide carbonique	-10.8	-5.9	-10.8	-6.8	-4.3	-8.7
acide acétique	-0.1	0.9	-2.6	5.0	3.3	-0.2

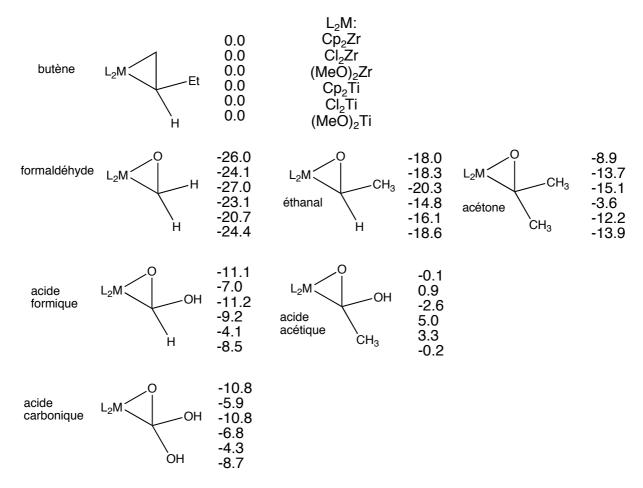


Figure 32: Energie des complexes métal-carbonyles, la référence étant le complexe métal-butène. Les énergies sont en kcal/mol et incluent le ZPC.

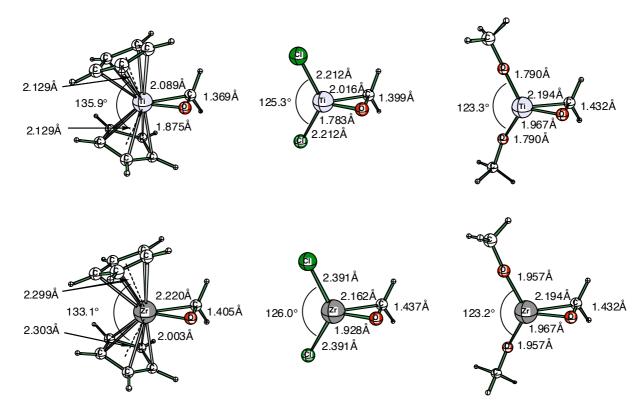


Figure 33: Données géométriques pour la série de complexes résultant de la complexation du formaldéhyde sur le zirconium et le titane en présence des ligands Cp, Cl et MeO.

La Figure 33 reprend les mêmes types de complexes que dans la Figure 23, avec une modification intervenant au niveau de la liaison π . En lieu et place du carbone non substitué, on trouve désormais un oxygène. On peut ainsi comparer la complexation du propén-2-ol à la complexation de l'acide acétique.

La première chose à noter lors du passage des alcènes aux carbonyles est que les complexes sont, de beaucoup, plus stables (Tableau 14). Ceci est bien connu, les liaisons titane-oxygène et zirconium-oxygène sont plus fortes que les liaisons titane-carbone et zirconium-carbone.

La différence majeure avec les alcènes réside dans le fait que les écarts entre les différents complexes sont beaucoup plus importants. Alors que la différence entre $Cp_2Zr(éthène)$ et $Cp_2Zr(propén-2-ol)$ par exemple était de 11.7 kcal/mol, la différence entre $Cp_2Zr(formaldéhyde)$ et $Cp_2Zr(acide acétique)$ est de 25.9 kcal/mol. De ce fait, certains complexes de carbonyles se retrouvent à la même énergie que les complexes d'alcènes, ce qui n'était pas un résultat attendu et prévisible.

On retrouve aussi les phénomènes non additifs notés pour la série alcènes. La deuxième substitution par un groupe hydroxy ne modifie que peu les énergies relatives de ces

complexes : par exemple pour la série $(MeO)_2Zr$ on passe de -11.2 kcal.mol⁻¹ à -10.8 kcal.mol⁻¹; alors que dans le cas d'une substitution par un groupement méthyle, on note une variation des énergies comprises entre 5 et 10 kcal/mol.

En ce qui concerne les géométries (voir Figure 33), nous retrouvons le même phénomène que pour les complexes métal-alcène : l'angle ligand-métal-ligand est plus fermé dans les complexes à base de ligands chlorures et méthoxy que dans les complexes avec des ligands cyclopentadiènyles. Dans la série zirconium-formaldéhyde, on peut voir aussi que plus la distance Zr-O est courte, plus la distance C-O est longue : autrement dit, une plus forte complexation de l'oxygène s'accompagne d'une plus grande activation de la double liaison C-O.

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes plus en détail, nous avons décidé d'étudier dans les paragraphes suivants les interactions dans ces complexes. Nous utiliserons donc par la suite la méthode AIM et une décomposition énergétique analogue à celle que nous avons vue dans le chapitre précédent.

V.2.4. Analyse par la méthode AIM des complexes $Cl_2Zr(liaisons \pi)$

La méthode AIM est un outil de choix pour comparer les différences dans les liaisons pour une série de molécules (cf. Annexe A). Cette méthode permet en effet de déterminer l'existence ou non d'une liaison entre 2 atomes, de la force d'une liaison en fonction de la densité électronique au point critique mais aussi de savoir si cette liaison est de type covalente ou polaire via la valeur du laplacien de la densité électronique au point critique. Si le laplacien est négatif, la liaison est de type covalente. En outre, la valeur de la densité électronique au point critique est un indicateur de la force de cette liaison. Plus cette valeur est grande, plus la liaison est forte. Pour une série homologue, il est ainsi possible de comparer un type de liaison sans la briser. C'est ce que nous avons effectué pour la série Cl₂Zr(éthène), Cl₂Zr(méthylènamine) et Cl₂Zr(formaldéhyde), ce qui revient à estimer l'effet du remplacement d'un atome de carbone par un azote puis par un oxygène.

Tableau 15: Corrélations énergie – densité pour les complexes étudiés par la méthode AIM (Cl,Zr(formaldéhyde), Cl,Zr(éthène) et Cl,Zr(méthylènamine))

Complexe	Énergie de stabilisation ^a	ρ(RCP) ^b	ρ(BCP) Zr-C ^c	ρ(BCP) Zr-X ^d
Cl ₂ Zr(formaldéhyde)	-24.1	0.089603	0.098904	0.143626
Cl ₂ Zr(méthylènamine)	-15.9	0.087284	0.099104	0.132756
Cl ₂ Zr(éthène)	-3.4	0.081821	0.103820	0.103820

^a par rapport au complexe Cl₂Zr(butène), au niveau B3LYP/BSI, ZPC inclus (kcal/mol).

Les densités électroniques, ρ, dans le plan Zr-C-X (X=C, N, O) des points critiques de liaison et de cycle notés respectivement BCP (pour Bond Critical Point, voir Annexe A)et RCP (pour Ring Critical Point) selon la dénomination introduite par Bader sont résumées dans le Tableau 15 et représentés dans la Figure 35. En ce qui concerne la méthode de calcul, il faut noter qu'il n'est pas possible d'effectuer une analyse AIM avec une fonction d'ondes basée sur un ECP. Les résultats relatifs à la méthode AIM donnés ici ont donc été obtenus en utilisant une base tous-électrons que nous avons introduite dans la partie Matériels et Méthodes de ce mémoire et qui est noté BSII (qui est pour mémoire de type double-dzêta tous-électrons).

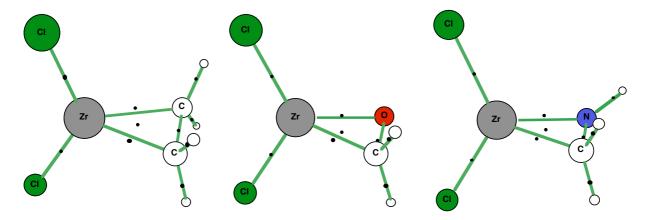


Figure 34: Structure des complexes $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$, $Cl_2Zr(formald\acute{e}hyde)$ et $Cl_2Zr(m\acute{e}thyl\grave{e}namine)$. Les points critiques de liaisons et de cycles sont figurés par des points noirs.

^b densité électronique aux coordonnées du point critique de cycle du complexe

[°] densité électronique aux coordonnées du point critique de la liaison Zr-C du complexe

^d densité électronique aux coordonnées du point critique de la liaison Zr-X (X=C,N,O) du complexe

Le premier résultat que nous obtenons par cette analyse est une confirmation : les points critiques de liaison calculés reflètent les structures couramment admises (voir Figure 34). Il existe un point critique de cycle pour les trois complexes, ce qui indique que ces complexes sont plus proches des zirconacyclopropanes que de complexes décrits sous la forme d'une interaction zirconium-liaison π . Ceci est en outre confirmé par le laplacien de la densité électronique aux BCP des liaisons Zr-C et Zr-X (X=C, N, O) qui est dans tous les cas négatif. Les liaisons métal-liaisons π sont donc de type covalentes, même si elles sont assez fortement polarisées.

La valeur de la densité électronique aux points critiques de liaisons (voir Tableau 15) permet d'obtenir des informations intéressantes. En effet, la force de la liaison Zr-C diminue pour la série Cl₂Zr(éthène), Cl₂Zr(méthylènamine), Cl₂Zr(formaldéhyde). Au contraire, la force de la liaison Zr-X augmente fortement pour la même série. Le remplacement de l'éthène par la méthylènamine puis par le formaldéhyde induit donc un affaiblissement de la liaison Zr-C qui est largement compensé par une interaction Zr-N puis Zr-O importante. La densité électronique aux points critiques de cycles augmente avec l'énergie de stabilisation relative au complexe Cl₂Zr(butène).

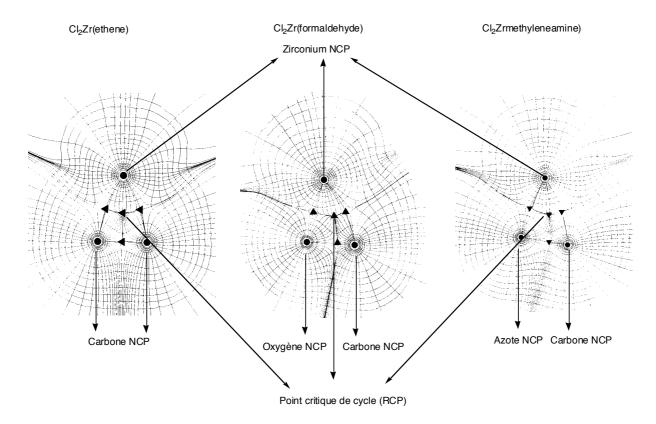


Figure 35: Cartes de densité électronique dans le plan métal-liaison π pour les complexes $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{\'e}th\`{e}ne)$, $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{\'e}th\`{e}ne)$, $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{\'e}th\acute{e}ne)$, obtenu au niveau B3LYP/BSII. Les points critiques de noyaux (NCP) sont figurés par des cercles et les points critiques de liaisons et de cycles par des triangles.

Le fait que les liaisons Zr-O et Zr-N affaiblissent la liaison Zr-C voisine se retrouve dans les cartes de densité électronique exposées dans la Figure 35. Le RCP des complexes $Cl_2Zr(formaldéhyde)$ et $Cl_2Zr(méthylène amine)$ est en effet plus proche du BCP de la liaison Zr-C que du BCP de la liaison Zr-X (X=O,N). Autrement dit, l'oxygène ou l'azote contribue plus à la densité électronique du cycle que le carbone.

V.2.5. Analyse par décomposition énergétique

Nos complexes sont composés de deux parties que l'on peut distinguer : une partie métallique comportant le métal et ses deux ligands (Cp, Cl et MeO) et une partie que l'on va désigner sous le nom de système π : ici, ce sont les alcènes et les carbonyles, à l'exclusion des imines contrairement au paragraphe précédent.

Lors de la complexation du système π sur le cœur métallique, trois phénomènes se produisent : on a déformation ou plutôt repositionnement dans l'espace des ligands autour du métal, ceci peut faire perdre ou gagner de l'énergie au complexe. Le système π passe d'une hybridation purement sp² à un état intermédiaire entre l'hybridation sp³ et sp². Ceci est toujours défavorable. Il y a formation d'une interaction entre les deux parties déformées. Ceci est toujours thermodynamiquement favorable.

Tableau 16: Décomposition énergétique pour les complexes Cp₂Zr(alcène). Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

-	Energie			
	par rapport à	Déformation		
	Cp₂Zr(butène)	Cp_2Zr^a	$\Delta\Delta(\pi)^{\text{b}}(\Delta(\pi))$	$\Delta(BDE)^{c}(BDE)$
Cp ₂ Zr(butène)	0.0	0	0.0(30.7)	0.0(80.4)
Cp₂Zr(éthène)	-5.9	2.4	-4.4(26.3)	-3.9(84.3)
Cp₂Zr(éthénol)	1.0	-1.5	-0.5(30.3)	2.9(77.4)
Cp₂Zr(éthéne-1,1-diol)	4.1	-0.2	10.0(40.7)	-5.6(86.0)
Cp₂Zr(propène)	0.3	-0.3	-0.7(30.0)	1.3(76.1)
Cp₂Zr(2-méthylpropène)	8.0	1.5	3.5(34.3)	3.0(77.3)
Cp₂Zr(propén-2-ol)	6.5	1.3	11.8(42.5)	-6.6(87.0)

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment Cp₂Zr du complexe Cp₂Zr(butène) et le fragment Cp₂Zr du complexe considéré, à l'état singulet.

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence $Cp_2Zr(butène)$. La valeur brute est donnée entre parenthèses.

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du butène. La valeur brute est donnée entre parenthèses.

Cette décomposition énergétique a été effectuée sur les groupes de complexes suivants : Cp₂Zr(alcènes), Cp₂Zr(carbonyles), Cl₂Zr(alcènes), Cl₂Zr(carbonyles), (MeO)₂Ti(alcènes), (MeO)₂Ti(carbonyles). Nous pensons que ces six cas suffiront à rendre compte de la totalité des complexes étudiés. En effet, les trois ligands sont décrits ainsi que les deux métaux.

Le Tableau 16 rend compte des résultats dans le cas des complexes $Cp_2Zr(alcènes)$. Décrivons en détail les résultats obtenus pour ce premier cas. Le calcul de la déformation du fragment Cp_2Zr nous informe que les ligands Cp sont peu affectés par un changement d'alcènes. Le plus grand écart est trouvé pour l'éthène.

La déformation du système π est la composante où l'on trouve les contributions les plus importantes. Alors que l'éthylène se déforme moins pour se complexer que le butène, d'autres composés comme l'éthéne-1,1-diol ou le propén-2-ol se déforment beaucoup plus, surtout par rapport à l'éthylène (jusqu'à 16.2 kcal/mol pour le propén-2-ol).

Le point le plus intéressant du Tableau 16 est peut-être l'étude de la variation de l'énergie de dissociation des complexes en fonction des alcènes. Avant toute chose, il faut préciser que l'énergie de dissociation du complexe $Cp_2Zr(butène)$ est de 80.4 kcal/mol. L'éthylène crée donc une interaction plus forte avec le zirconium que le butène. Ceci ne fait que confirmer la valeur de -5.5 kcal/mol (écart $Cp_2Zr(butène)$ - $Cp_2Zr(éthène)$), mais apporte en outre l'information que ce ne sont pas uniquement les effets stériques qui favorisent la complexation de l'éthylène. Les valeurs de BDE des autres complexes alcèniques varient autour de la valeur obtenue pour $Cp_2Zr(butène)$ de seulement quelques kcal/mol. On peut juste énoncer deux choses : il n'y a pas de corrélation entre l'énergie relative du complexe par rapport à $Cp_2Zr(butène)$ et l'énergie de dissociation ; des complexes instables tels que $Cp_2Zr(éthéne-1,1-diol)$ ou $Cp_2Zr(propén-2-ol)$ possèdent les BDE les plus importantes.

Tableau 17: Décomposition énergétique pour les complexes Cp₂Zr(carbonyle). Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

	Energie			
	par rapport à	Déformation		
	Cp ₂ Zr(Formaldéhyde)	Cp_2Zr^a	$\Delta(\pi)^{b}$	$\Delta(BDE)^{c}$
Cp ₂ Zr(Formaldéhyde)	0.0	0.0	0.0	0.0
Cp ₂ Zr(Ethanal)	8.4	5.1	3.4	-0.1
Cp ₂ Zr(Acétone)	17.8	6.8	8.5	2.5
Cp ₂ Zr(acide formique)	16.3	0.0	16.7	-0.3
Cp ₂ Zr(acide carbonique)	16.6	0.0	20.1	-3.5
Cp ₂ Zr(acide acétique)	27.7	1.0	28.7	-2.0

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment Cp₂Zr du complexe Cp₂Zr(formaldéhyde) et le fragment Cp₂Zr du complexe considéré, à l'état singulet.

Le Tableau 17 reprend la même décomposition énergétique que le Tableau 16 mais porte sur les complexes du type Cp₂Zr(carbonyles). Trois grandes tendances se dessinent à partir de ces chiffres :

- 1- Une faible déformation du fragment Cp₂Zr, sauf dans le cas de l'acétone et de l'éthanal.
- 2- Une énergie de liaison qui est pratiquement indépendante du carbonyle complexé sur le métal
- 3- Un impact important de l'énergie de déformation du système π sur la stabilité relative du complexe.

Restons sur ce troisième point : nous avons déjà vu dans le cas des complexes à base d'alcènes que la déformation du système π était le paramètre connaissant les plus fortes variations, mais ceci est encore plus marqué dans le cas des carbonyles. Par exemple, l'acide acétique est si fortement défavorisé par ce phénomène que la stabilité de son complexe avec Cp_2Zr est identique à celle du complexe Cp_2Zr (butène). Pour résumer, il semble bien que la

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence $Cp_2Zr(formaldéhyde)$.

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du formaldéhyde.

stabilité relative des complexes de type $Cp_2Zr(liaison \pi)$ soit essentiellement reliée à l'énergie nécessaire pour modifier la structure du système π lors de la complexation. Ceci étant maintenant montré pour les systèmes basés sur Cp_2Zr , nous allons effectuer la même analyse pour les complexes basés sur Cl_2Zr et $(MeO)_2Ti$.

Tableau 18: Décomposition énergétique pour les complexes $\operatorname{Cl_2Zr}(alcène)$. Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

	Energie			
	par rapport à	Déformation		
	Cl ₂ Zr(butène)	Cl_2Zr^a	$\Delta(\pi)^{ extsf{b}}$	$\Delta(BDE)^{c}$
Cl ₂ Zr(butène)	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl ₂ Zr(éthène)	-3.8	0.0	-1.7	-2.2
Cl ₂ Zr(éthénol)	3.8	2.1	7.8	-6.1
Cl ₂ Zr(éthén-1,1-diol)	7.9	0.9	7.1	-0.1
Cl ₂ Zr(propène)	0.5	0.0	0.4	0.1
Cl ₂ Zr(2-méthylpropène)	4.5	0.2	2.4	1.9
Cl ₂ Zr(propén-2-ol)	5.1	2.5	13.0	-10.4

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment Cl₂Zr du complexe Cl₂Zr(butène) et le fragment Cl₂Zr du complexe considéré, à l'état singulet.

Le Tableau 18 reprend donc la même stratégie de décomposition énergétique que celle qui a été utilisé dans le Tableau 16, mais pour les complexes de type $Cl_2Zr(alcènes)$. Dans ce dernier tableau, les valeurs de BDE sont données de manière relative (*i.e.* par rapport au complexe formé avec le butène). Les valeurs absolues sont néanmoins accessibles, et sont de $-80.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $Cp_2Zr(butène)$ et de $-106.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le complexe $Cl_2Zr(butène)$. Le butène est donc beaucoup plus fortement lié au zirconium lorsque celui-ci porte des ligands chlores que lorsqu'il porte des ligands cyclopentadiènyles.

Les tendances générales restent par contre identiques pour expliquer la stabilité relative des complexes de cette série : la déformation du fragment métallique « Cl_2Zr » est faible, au maximum 2.5 kcal.mol⁻¹. On note un phénomène intéressant pour la variation énergétique lors

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence Cl₂Zr(butène).

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du butène.

de la déformation du système π avec la variation de la BDE : il semble que lorsque la déformation du système π est importante, cela est en partie compensé par une BDE plus importante. Cela est visible pour les complexes $Cl_2Zr(\acute{e}th\acute{e}nol)$ et $Cl_2Zr(prop\acute{e}n-2-ol)$. On peut voir dans ce comportement une tentative de stabilisation. Il n'en reste pas moins que la stabilité relative de ces systèmes est principalement dû à l'importance de la déformation du système π .

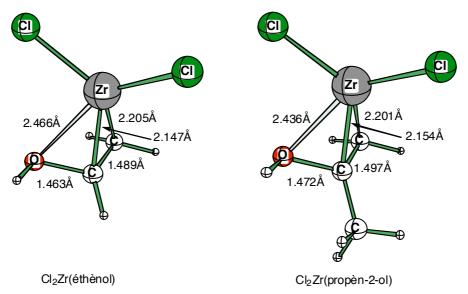


Figure 36 : Structures optimisées des complexes Cl2Zr(éthénol) et Cl2Zr(propén-2-ol) au niveau B3LYP/BSI.

Tableau 19: Décomposition énergétique pour les complexes $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{carbonyle})$. Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

	Energie			
	par rapport à	Déformation		
	Cl ₂ Zr(Formaldéhyde)	Cl_2Zr^a	$\Delta(\pi)^{b}$	$\Delta(BDE)^{c}$
Cl ₂ Zr(Formaldéhyde)	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl ₂ Zr(Ethanal)	6.3	-0.1	2.0	4.4
Cl ₂ Zr(Acétone)	11.2	0.2	4.6	6.3
Cl ₂ Zr(acide formique)	18.7	0.3	16.6	1.8
Cl ₂ Zr(acide carbonique)	20.2	0.1	16.5	3.6
Cl ₂ Zr(acide acétique)	27.2	0.5	25.3	1.5

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment Cl₂Zr du complexe Cl₂Zr(formaldéhyde) et le fragment Cl₂Zr du complexe considéré, à l'état singulet.

De la même manière, nous avons étudié la stabilité relative des complexes $Cl_2Zr(carbonyle)$ (Tableau 19). Ainsi que nous le discutions dans le paragraphe précédent, la BDE est plus importante pour les complexes $Cl_2Zr(alcènes)$ que pour les complexes $Cp_2Zr(alcènes)$ (différence de 25,6 kcal.mol⁻¹ sur le butène). Nous retrouvons le même comportement pour les carbonyles puisque la BDE pour le complexe $Cl_2Zr(formaldéhyde)$ est de 143,3 kcal.mol⁻¹ et de 116,5 kcal.mol⁻¹ pour le complexe $Cp_2Zr(formaldéhyde)$. Soit une différence de 26,8 kcal.mol⁻¹, qui est donc du même ordre de grandeur que ce soit pour les alcènes ou les carbonyles, ce qui indique que la variation est uniquement dûe aux ligands chlores ou cyclopentadiènyles.

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence Cl₂Zr(formaldéhyde).

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du formaldéhyde.

Tableau 20: Décomposition énergétique pour les complexes (MeO)₂Ti(alcène). Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

	Energie par rapport à (MeO) ₂ Ti(butène)	Déformation (MeO) ₂ Ti ^a	$\Delta(\pi)^{ m b}$	Δ(BDE) ^c
(MeO) ₂ Ti(butène)	0.0	0.0	0.0	0.0
(MeO) ₂ Ti(éthène)	-3.7	0.0	-1.7	-2.0
(MeO) ₂ Ti(éthénol)	4.0	0.2	1.2	2.6
$(MeO)_2$ Ti(éthéne-1,1-diol)	7.5	-0.1	9.2	-1.6
(MeO) ₂ Ti(propène)	0.6	0.0	0.4	0.2
(MeO) ₂ Ti(2-méthylpropène)	4.5	0.0	2.3	2.2
(MeO) ₂ Ti(propén-2-ol)	7.0	0.6	3.4	3.0

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment (MeO)₂Ti du complexe (MeO)₂Ti(butène) et le fragment (MeO)₂Ti du complexe considéré, à l'état singulet.

Nous allons finir cette étude par la décomposition énergétique des complexes métal – liaison π par les complexes à base de titane. Dans le Tableau 20, les différentes valeurs décrivant les interactions pour la série (MeO)₂Ti(alcène) sont présentées. Les énergies relatives des différents complexes sont rappelées. Pour mémoire, la tendance est identique à celle des complexes à base de zirconium. En ce qui concerne la déformation du fragment (MeO)₂Ti, nous retrouvons le même phénomène que pour Cl_2Zr et Cp_2Zr : une faible modification structurale de ce fragment lorsque les substituants varient. L'écart maximum est de 0.6 kcal.mol⁻¹ pour le complexe (MeO)₂Ti(propen-2-ol). C'est encore sur l'énergie de déformation du système π que le plus gros écart est observé, ce qui confirme l'analyse faite dans le cas des complexes à base de zirconium. La variation de l'énergie de dissociation de la liaison $Ti - \pi$ en fonction des substituants est du même ordre de grandeur que pour les séries de complexes précédents.

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence (MeO)₂Ti(butène).

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du butène.

Tableau 21: Décomposition énergétique pour les complexes (MeO)₂Ti(carbonyle). Les énergies sont en kcal/mol et n'incluent pas les ZPC.

	Energie par rapport à (MeO) ₂ Ti(formaldéhyde)	Déformation (MeO) ₂ Ti ^a	$\Delta(\pi)^{ m b}$	Δ(BDE) ^c
(MeO) ₂ Ti(formaldéhyde)	0.0	0.0	0.0	0.0
(MeO) ₂ Ti(éthanal)	6.3	0.3	1.7	4.3
(MeO) ₂ Ti(acétone)	11.4	0.6	3.7	7.0
(MeO) ₂ Ti(acide formique)	17.2	1.8	15.5	-0.1
(MeO) ₂ Ti(carbonate)	17.3	0.5	10.8	5.9
(MeO) ₂ Ti(acide acétique)	26.0	1.6	23.9	0.6

^a correspond à la différence d'énergie entre le fragment (MeO)₂Ti du complexe (MeO)₂Ti(formaldéhyde) et le fragment (MeO)₂Ti du complexe considéré, à l'état singulet.

Les données du Tableau 21 concluent cette étude. Il s'agit pour ce dernier point de décomposer les interactions dans les complexes de type $(MeO)_2Ti(carbonyle)$. Nous voyons que le fragment $(MeO)_2Ti$ est encore une fois peu affecté par les modifications intervenant sur le système π . L'énergie de dissociation de ces complexes est aussi assez peu modifiée par les variations des motifs structuraux. Le principal impact vient, comme pour les complexes à base de zirconium, de la déformation du système π lorsque celui-ci se complexe.

En résumé, nous avons pu, via cette décomposition énergétique, expliciter le principal facteur qui impacte sur la stabilité relative des complexes (Ti,Zr) – $(liaison \pi)$. Il s'agit de la déformation plus ou moins prononcée du fragment π par rapport à sa géométrie relaxée. Plus le système π doit se déformer pour se complexer sur le métal, plus cette liaison est fragile.

^b correspond à la différence d'énergie entre le système π optimisé et le système dans sa géométrie complexée. Les valeurs sont calculées en prenant comme référence (MeO)₂Ti(formaldéhyde).

 $^{^{\}circ}$ correspond à l'énergie de la liaison métal-système π en prenant comme valeur de référence l'énergie de liaison obtenue dans le cas du formaldéhyde.

V.3. Effet du solvant sur les complexes π à base de Ti et Zr

Nos études se sont pour l'instant concentrées sur la compréhension des facteurs influençant la liaison (Ti, Zr)-(liaison π). Or nous avons montré dans la partie précédente l'importance du solvant lors de la formation de ce type d'espèces, en l'occurrence pour $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{butène})$ et $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{éthène})$.

Nous pensons donc qu'il est nécessaire d'étendre cette étude de la solvatation à des complexes π à base de Ti et de Zr. Trois grands axes vont être dégagés. Le premier consiste à comparer la différence des effets de solvatation du titane et du zirconium. Le second axe portera sur une modification des ligands complexant le métal, nous regarderons ainsi les différences de solvatation lorsque le métal est ligandé par des Cp, des chlores et des méthoxys. Enfin nous ferons varier dans un troisième temps les systèmes π se complexant sur le métal. La série étudiée sera la suivante : butène (pris toujours comme référence), éthène, formaldéhyde, éthyne, méthylènamine.

Tableau 22: Energies des complexes π avec ou sans OMe_2 en fonction des ligands portés par le titane et le zirconium, et écart entre la forme non-solvatée et la forme solvatée. Les énergies sont en kcal/mol et incluent le ZPC.

	Cp ₂ Zr	Cl ₂ Zr	(MeO) ₂ Zr	Cp ₂ Ti	Cl ₂ Ti	(MeO) ₂ Ti
butène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
butène+OMe ₂	-6.1	-23.6	-16.8	-1.6	-20.7	-13.8
écart solvatation	-6.1	-23.6	-16.8	-1.6	-20.7	-13.8
éthène	-5.5	-3.4	-4.1	-6.1	-2.2	-3.2
éthène+OMe ₂	-12.3	-27.5	-20.7	-7.9	-23.7	-16.9
écart solvatation	-6.8	-24.1	-16.6	-1.8	-21.5	-13.7
formaldéhyde	-26	-24.1	-27	-23.1	-20.7	-24.4
formaldéhyde+OMe ₂	-29.9	-51.8	-48.2	-25.8	-44.2	-39.7
écart solvatation	-3.9	-27.7	-21.2	-2.7	-23.5	-15.3
éthyne	-20.6	-20.9	-21.6	-16.3	-16	-17.5
éthyne+OMe ₂	-29	-48.2	-42	-18.0	-40.2	-34.8
écart solvatation	-8.4	-27.3	-20.4	-1.7	-24.2	-17.3
méthylènamine	-14.4	-15.9	-15.5	-12.7	-12.7	-13.8
méthylènamine+OMe ₂	-18.5	-43.2	-34.1	-14.4	-35.6	-28.3
écart solvatation	-4.1	-27.3	-18.6	-1.7	-22.9	-14.5

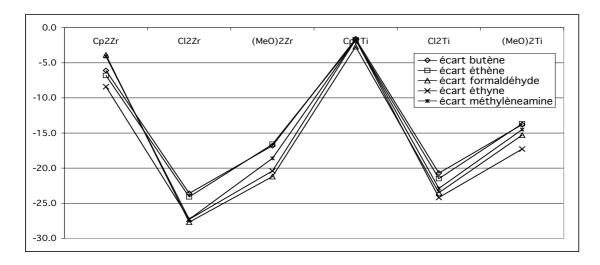


Figure 37 :Graphique représentant l'énergie de solvatation de OMe₂ sur les six types de complexes étudiés et en fonction de cinq substrats complexés sur le métal. Les énergies sont en kcal/mol au niveau B3LYP/BSI.

Les énergies de solvatation obtenues sont synthétisées dans le Tableau 22 et dans la Figure 37.

Un premier point peut être dégagé à partir de ces données : l'énergie de solvatation est peu sensible à la modification du système π complexé sur le métal. Ainsi pour les complexes basés sur Cp₂Zr, les énergies de solvatation sont en moyenne de –5.9 kcal/mol avec un écart-type de 1.7 kcal/mol. Pour les complexes basés sur Cl₂Zr, la moyenne est de 26 kcal/mol et l'écart-type de 1.8 kcal/mol. Pour les complexes basés sur (MeO)₂Zr, la moyenne est de –18.7 kcal/mol et l'écart-type de 1.9 kcal/mol. Le cas des complexes à base de Cp₂Ti est un peu particulier : le diméthyléther ne se complexe pas sur le titane ligandé par des Cp. Par comparaison, les structures calculées de Cp₂Zr(éthène)(OMe₂) et de Cp₂Ti(éthène)(OMe₂) sont représentées dans la Figure 38.

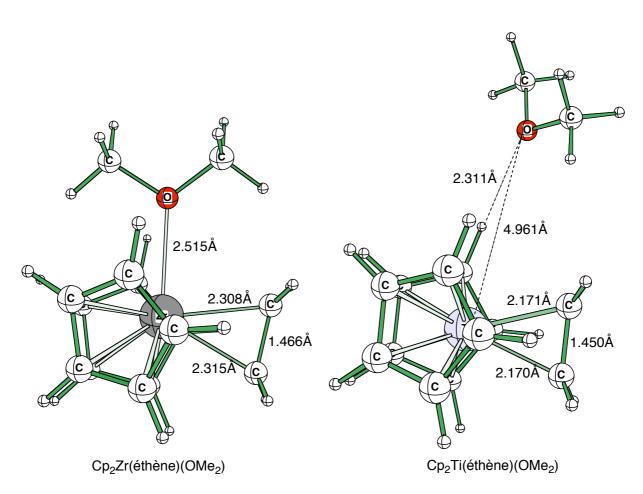


Figure 38: Structures moléculaires des complexes $Cp_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)(OMe_2)$ et $Cp_2Ti(\acute{e}th\grave{e}ne)(OMe_2)$ au niveau B3LYP/BSI.

La comparaison des deux complexes de la Figure 38 nous apporte les informations suivantes : l'éthylène est fragilisé de la même façon par le titane et le zirconium, la distance C-C étant sensiblement équivalente dans les deux cas (1.466Å pour le zirconium contre 1.450Å pour le titane). La plus faible distance Ti-C (2.170Å et 2.171Å contre 2.308Å et 2.315Å pour Zr-C) trouvée dans Cp₂Ti(éthène)(OMe₂) est une conséquence du plus faible rayon de covalence du titane. Ainsi l'éloignement du diméthyléther dans le complexe du titane résulte d'une compétition entre une interaction Ti-éthylène et la complexation de l'oxygène sur le titane. Clairement, l'interaction Ti-éthylène prédomine. Nous avons voulu confirmer ce résultat, et pour cela, nous avons effectué une optimisation contrainte du complexe Cp₂Ti(éthène)(OMe₂), la contrainte étant la distance Ti-O que nous avons fixé à 2.5Å, soit une valeur proche de celle obtenue dans le cas du zirconium. Le complexe obtenu se situe alors 4 kcal/mol au-dessus du minimum totalement relaxé.

Les deux autres ligands (Cl, MeO) lorsqu'ils sont portés par le titane ont un comportement similaire au cas du zirconium. Pour les complexes basés sur Cl₂Ti, les énergies de solvatation sont en moyenne de –22.6 kcal/mol avec un écart-type de 1.3 kcal/mol. Pour les complexes basés sur (MeO)₂Ti, la moyenne est de –14.9 kcal/mol et l'écart-type de 1.3 kcal/mol.

Pour les deux ligands pour lesquels il est possible de comparer la complexation de OMe₂ sur le titane et le zirconium, puisque le mode de complexation est similaire (liaison métaloxygène), nous constatons que la complexation est plus importante sur le zirconium que sur le titane. L'écart est de 3.4 kcal/mol pour les chlores et de 3.8 kcal/mol pour les ligands méthoxys.

En résumé, cette étude des effets spécifiques de solvant sur la stabilité relative des complexes π sur le titane et le zirconium montre plusieurs choses :

- une faible dépendance vis-à vis du substrat π (alcène, alcyne, carbonyle, imine).
- un impact important des ligands portés par le métal : typiquement, la solvatation et par suite la réactivité est profondément modifiée lorsque celui-ci est un cyclopentadiènyle.
- une stabilisation qui n'est pas négligeable dans un certain nombre de cas puisqu'elle peut aller jusqu'à valoir 27.7 kcal.mol⁻¹.

V.4. Formation des métallacyclopentanes

Ainsi que nous l'avons vu dans la seconde partie de l'étude bibliographique et en introduction de cette partie, les complexes métal-liaison π du titane et du zirconium génèrent facilement des métallacycles à cinq chaînons par addition d'un complexe π .

Nous allons donc maintenant étudier la stabilité relative des différentes séries de métallacyclopentanes. Les deux types de complexes de base servant à la formation des métallacyclopentanes seront $L_2M(\text{\'e}th\`ene)$ et $L_2M(\text{\'e}th\`ene)$ (Sch\'ema 76), M désignant le métal qui peut être soit le zirconium soit le titane et L désignant un ligand qui peut être un cyclopentadiènyle, un chlore ou encore un groupe méthoxy. Sur ces deux grandes familles de complexes viendront s'ajouter les systèmes π suivants : éthène, butène, formaldéhyde, éthyne, méthylènamine.

Par rapport au paragraphe précédent, où nous avons observé les modifications apportées par un grand nombre de substitution sur le métallacyclopropane, la liste est ici plus réduite. Ceci est dû au fait que le nombre de couplages $\pi - \pi$ possibles augmente beaucoup plus vite que le nombre de substitutions envisagées. Pour rester dans une limite raisonnable vis-à-vis du nombre de complexes étudiés, nous avons donc volontairement restreint la liste des substrats. Toutefois, nous pensons que celle-ci est suffisamment exhaustive pour décrire la majorité des effets puisque nous allons pouvoir observer les effets de substitution par une chaîne alkyle (éthène, butène), les effets lors du remplacement d'un atome (éthène, méthylènamine, formaldéhyde) et enfin l'effet d'insaturation (éthène, éthyne).

$$L_{2}M \longrightarrow L_{2}M$$

$$L_{2}M \longrightarrow L_{2}M$$

$$L_{2}M \longrightarrow L_{2}M$$

$$M= Ti, Zr L=Cp,Cl, OMe$$

$$L_{2}M \longrightarrow L_{2}M$$

$$L_{$$

Schéma 76

V.4.1. Insertion sur le zirconium

Commençons cette étude par les complexes à base de Cp_2Zr . Les données énergétiques sont rassemblées dans le Tableau 23. Pour plus de clarté, nous avons rappelé dans ce tableau la stabilité relative par rapport à $Cp_2Zr(butène)$ des différents complexes π qui servent de base à la formation des zirconacycles.

Tableau 23: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de Cp_2Zr par rapport au complexe Cp_2Zr (butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées (Y=Ø). Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$Cp_2Zr(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-26.0	-54.2	-56.4
X=Ethyne	-20.6	-44.8	-47.4
X=Méthylènamine	-14.4	-40.2	-42.3
X=Ethène	-5.5	-23.4	-25.4
X=Butène	0.0	-18.3	-23.4

Plusieurs commentaires peuvent être formulés à partir de ces valeurs. Tout d'abord, la stabilité relative des zirconacycles à cinq chaînons est reliée à la stabilité relative du zirconacycle à trois chaînons qui lui sert de base. Ainsi le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$ est relativement moins stable que le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$ comme le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$ est moins stable que le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$ est moins stable que le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$.

Nous avons vu précédemment pourquoi le complexe $Cp_2Zr(butène)$ est moins stable que le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}thène)$. Il semble que cet effet se transmette sur les zirconacycles à cinq chaînons puisque le complexe $Cp_2Zr(butène-\acute{e}thène)$ est moins stable que $Cp_2Zr(\acute{e}thène-\acute{e}thène)$. L'écart est néanmoins plus réduit (2 contre 5.5 kcal.mol⁻¹).

Le fait de substituer l'éthène par un groupe éthyle (passage de la série Y=Ethène à la série Y=Butène) provoque une légère déstabilisation, en moyenne de 2.8 kcal.mol⁻¹. L'écart le plus important est trouvé pour le passage de $Cp_2Zr(butène-éthène)$ à $Cp_2Zr(butène-butène)$: 5.1 kcal.mol⁻¹. Dans ce dernier cas, il est clair que les interactions stériques répulsives jouent un rôle dans la déstabilisation du complexe $Cp_2Zr(butène-butène)$ où les deux chaînes éthyles sont en β du zirconium et donc très proches l'une de l'autre.

Sur le plan structural (Figure 39), on note que pour la série basée sur l'éthène, les variations pour les distances qui sont comparables sont faibles. Ainsi pour la distance Zr-C(éthène), les valeurs fluctuent autour de 2.3Å (de 2.341Å à 2.289Å). La distance C-C de ce qui était l'éthylène varie quant à elle autour de 1.55Å (de 1.548Å à 1.557Å) et la liaison C-C qui a été créée voit sa valeur varier de 1.523Å à 1.550Å. Il y a donc une grande homologie structurale entre ces différents complexes.

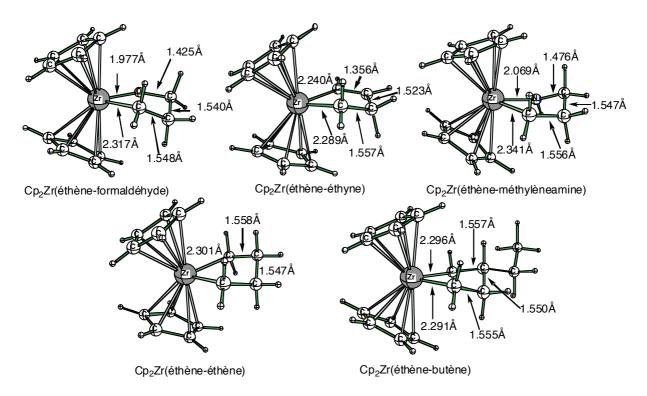


Figure 39: Structures moléculaires des complexes d'insertion de l'éthène sur $Cp_2Zr(X)$ (X=formaldéhyde, éthyne, méthylènamine, éthène, butène). Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

Passons maintenant à l'analyse des données obtenues pour la formation des métallacycles à cinq chaînons à base de Cl₂Zr, celles-ci sont rassemblées dans le Tableau 24. On retrouve la même corrélation que pour les complexes à base de Cp₂Zr, à savoir que la stabilité relative d'un métallacycles à cinq chaînons est relié à la stabilité relative du métallacycle à trois chaînons qui lui sert de base. Ainsi, nous avons par ordre de stabilité croissante Cl₂Zr(butène), Cl₂Zr(éthène), Cl₂Zr(méthylènamine), Cl₂Zr(éthyne), Cl₂Zr(formaldéhyde) et l'on retrouve dans la série avec l'éthène à cinq chaînons : Cl₂Zr(butène-éthène), Cl₂Zr(éthène-éthène), Cl₂Zr(éthyne-éthène), Cl₂Zr(méthylènamine-éthène), Cl₂Zr(formaldéhyde-éthène).

Comparons maintenant ces données par rapport à celles qui ont été obtenues dans le cas de Cp₂Zr. Si l'on calcule l'écart d'énergie entre les métallacycles à trois chaînons et les métallacycles à cinq chaînons obtenus en ajoutant soit du butène, soit de l'éthène, on s'aperçoit que cet écart est plus grand lorsque les ligands sont des chlores ou des méthoxys. Ainsi, par exemple, pour le complexe Cp₂Zr(éthène-éthène), l'écart est de –19,9 kcal.mol⁻¹ alors qu'il est de –29,8 kcal.mol⁻¹ pour Cl₂Zr(éthène-éthène). Soit finalement une différence d'environ 10 kcal.mol⁻¹, qui se retrouve pour les autres complexes. Ceci signifie que la cyclisation est plus facile à effectuer avec des ligands chlorures sur le zirconium qu'avec des

ligands cyclopentadiènyles. Il est difficile d'imaginer une explication à ce phénomène sans plus de données, tout juste peut-on avancer une contrainte d'ordre stérique.

Tableau 24: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de Cl₂Zr par rapport au complexe Cl₂Zr(butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées (Y=Ø). Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$Cl_2Zr(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-24.1	-63.5	-65.4
X=Ethyne	-20.9	-50.9	-53.3
X=Méthylènamine	-15.9	-54.1	-56.4
X=Ethène	-3.4	-31.3	-33.2
X=Butène	0.0	-26.8	-31.3

Après avoir examiné les métallacycles à cinq chaînons à base de Cp₂Zr et de Cl₂Zr, passons maintenant au dernier cas traité avec le zirconium : les complexes à base de (MeO)₂Zr (Tableau 25). Nous retrouvons encore dans ce cas la corrélation qui a été évoquée pour Cp₂Zr et Cl₂Zr.

Nous retrouvons aussi l'effet déjà observé avec Cp_2Zr et Cl_2Zr lors du remplacement de l'éthylène par le butène : les complexes comprenant le butène sont légèrement moins stables que les complexes à base d'éthène. Pour Cp_2Zr , l'écart moyen est de 2,8 kcal.mol⁻¹, pour Cl_2Zr de 2,6 kcal.mol⁻¹ et pour $(MeO)_2Zr$ de 3,0 kcal.mol⁻¹. L'écart le plus important est obtenu pour le passage des cycles $L_2Zr(butène-éthène)$ à $L_2Zr(butène-butène)$ (respectivement 5,1, 4,5 et 4,8 kcal.mol⁻¹). On peut donc en conclure que l'augmentation de la substitution d'un substrat déstabilise la formation des métallacycles à cinq chaînons, mais que cet effet est peu sensible à la nature des ligands portés par le métal.

Tableau 25: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de (MeO)₂Zr par rapport au complexe (MeO)₂Zr(butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées (Y=Ø). Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$(MeO)_2Zr(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-27.0	-64.3	-66.5
X=Ethyne	-21.6	-53.1	-55.7
X=Méthylènamine	-15.5	-52.9	-55.5
X=Ethène	-4.1	-33.0	-35.7
X=Butène	0.0	-28.2	-33.0

V.4.2. Insertion sur le titane

Bien que ce mémoire porte principalement sur l'étude de la réactivité d'espèces à base de zirconium, l'établissement de points de comparaison avec le titane nous paraît intéressant. C'est pourquoi nous allons maintenant aborder dans ce paragraphe les métallacycles à cinq chaînons à base de titane, les ligands étant identiques à ceux qui ont été vus avec le zirconium. Dans un premier temps, nous allons voir comment se comportent les métallacycles à cinq chaînons à base de Cp₂Ti. Les données relatives à ces complexes sont rassemblées dans le Tableau 26. Comme pour le zirconium, les métallacycles obtenus par ajout d'éthylène sont légèrement plus stables que ceux qui sont obtenus par ajout de butène. L'écart est en moyenne de 2.5 kcal.mol⁻¹.

On retrouve aussi, comme pour les trois séries à base de zirconium, une corrélation entre la stabilité relative des complexes à trois chaînons et ceux à cinq chaînons. Par contre, le gain obtenu lors de la cyclisation est plus faible. Ainsi, par exemple, le passage de $Cp_2Zr(formaldéhyde)$ à $Cp_2Zr(formaldéhyde-éthène)$ par ajout d'éthylène a une enthalpie de réaction de -30.4 kcal.mol⁻¹. La même réaction, mais avec du titane en lieu et place du zirconium a une enthalpie de -19.6 kcal.mol⁻¹. Cet écart d'environ 10 kcal.mol⁻¹ se retrouve pour les cinq substrats qui ont été étudiés. On peut donc affirmer que les métallacycles à cinq chaînons à base de Cp_2Ti sont potentiellement moins stables que les métallacycles à cinq chaînons à base de Cp_2Ti .

Tableau 26: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de Cp_2Ti par rapport au complexe Cp_2Ti (butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées (Y=Ø). Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$Cp_2Ti(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-23.1	-40.7	-42.7
X=Ethyne	-16.3	-34.0	-36.4
X=Méthylènamine	-12.7	-28.6	-30.9
X=Ethène	-6.1	-11.1	-13.4
X=Butène	0.0	-7.4	-11.1

Les structures calculées pour la série basée sur l'ajout d'éthène sont visibles dans la Figure 40 avec les paramètres géométriques communs à ces cinq structures. Dans le même cadre, pour le zirconium, nous avions trouvé une distance moyenne Zr-C de 2.3Å. Ici, la distance moyenne pour la liaison Ti-C se site autour de 2.17-2.19Å, soit un écart d'un peu plus de 0.1Å. On voit par là un effet de la plus petite taille du titane par rapport au zirconium. Par contre, les deux distances C-C (celle qui vient de l'éthylène et celle qui a été créée durant la cyclisation) sont sensiblement égales que ce soit avec le titane ou avec le zirconium. En fait, nous n'avons pas vu de variations importantes par rapport à la distance standard lorsque le métal est le zirconium. Il en est de même lorsque le métal est le titane. Autrement dit, l'impact du métal est surtout sensible au niveau de la liaison directe avec le métal et non pas au second ordre (i.e. sur les liaisons adjacentes).

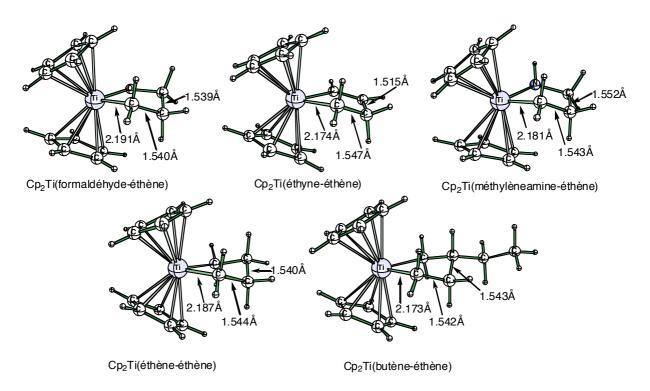


Figure 40: Structures moléculaires des complexes d'insertion de l'éthène sur $Cp_2Ti(X)$ (X=formaldéhyde, éthyne, méthylènamine, éthène, butène). Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

Les mêmes complexes ont été étudiés, mais avec des ligands chlores à la place des ligands cyclopentadiènyles, comme pour le zirconium. Ces métallacycles à base de Cl₂Ti sont plus stables que ceux qui sont à base de Cp₂Ti. Il en était déjà de même pour le zirconium. Par rapport au zirconium, ces métallacycles sont aussi moins stables, comme nous l'avons vu pour Cp₂Ti. L'écart moyen est de 7 kcal.mol⁻¹. L'écart varie entre 16.3 kcal.mol⁻¹ (pour le complexe Cl₂Ti(méthylènamine-éthène)) et 6.7 kcal.mol⁻¹ (pour le complexe Cl₂Ti(éthyne-éthène)) (Tableau 27).

Tableau 27: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de Cl₂Ti par rapport au complexe Cl₂Ti(butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées (Y=Ø). Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$Cl_2Ti(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-20.7	-53.8	-55.4
X=Ethyne	-16.0	-41.1	-43.1
X=Méthylènamine	-12.7	-45.3	-47.2
X=Ethène	-2.2	-22.3	-24.0
X=Butène	0.0	-18.6	-22.3

Le dernier cas qui nous reste à traiter est donc celui des complexes à base de (MeO)₂Ti. Les données obtenues pour ces derniers sont rassemblées dans le Tableau 28. On peut voir qu'on retrouve les comportements déjà observés dans les cas précédents : corrélation de la stabilité relative entre les cycles à trois et à cinq chaînons, plus grande stabilité des cycles à base d'éthène comparativement à ceux à base de butène.

Tableau 28: Energie relative des complexes à cinq chaînons à base de $(MeO)_2Ti$ par rapport au complexe $(MeO)_2Ti$ (butène). Les valeurs pour les complexes à trois chaînons sont aussi rappelées $(Y=\emptyset)$. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

$(MeO)_2Ti(X+Y)$	Y=Ø	Y=Butène	Y=Ethène
X=Formaldéhyde	-24.4	-55.4	-57.4
X=Ethyne	-17.5	-44.1	-46.5
X=Méthylènamine	-13.8	-44.9	-47.1
X=Ethène	-3.2	-25.5	-27.3
X=Butène	0	-21.0	-25.5

V.5. Effet de solvant sur les métallacycles à cinq chaînons

Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent et dans le deuxième paragraphe de cette partie, la prise en considération explicite de la présence du solvant pour la modélisation des espèces du type $L_2M(système\ \pi)$ (L=Cp, Cl, MeO; M=Ti, Zr) est particulièrement importante. Il nous a donc semblé intéressant de regarder l'effet du solvant sur quelques systèmes à cinq chaînons qui en dérivent.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux complexes $Cl_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$ et $Cl_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$ en présence de diméthyléther. La Figure 41 montre l'évolution de l'énergie potentielle lorsque l'on rapproche progressivement le diméthyléther du zirconium en relaxant l'ensemble des coordonnées. Le minimum pour le cas du titane est aussi reporté.

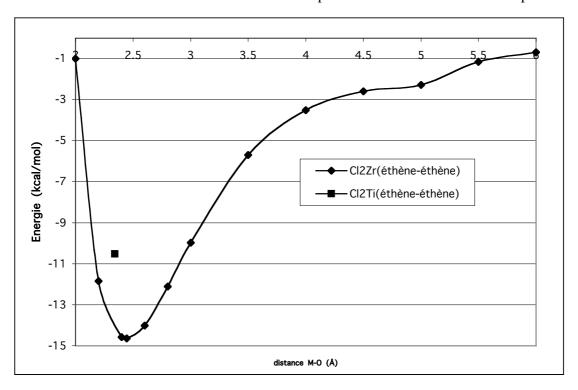


Figure 41: Courbe de relaxation de l'énergie en fonction de la distance Zr-O pour le complexe Cl₂Zr(éthène-éthène)(OMe₂). Le minimum pour le complexe Cl₂Ti(éthène-éthène)(OMe₂) est aussi reporté. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

On peut noter qu'il existe un palier autour de 4,5Å-5Å dans le cas du zirconium qui correspond certainement au positionnement du solvant dans la première sphère de solvatation.

L'interaction entre le métal et le solvant vaut alors entre 2 et 3 kcal.mol⁻¹. Si l'on rapproche encore le diméthyléther, on trouve alors un puits de potentiel qui correspond à la complexation du diméthyléther directement sur le métal. La distance à l'équilibre est de 2,44Å et l'énergie d'interaction de –14,6 kcal.mol⁻¹. Pour mémoire, dans le cas du complexe Cl₂Zr(éthène), nous avons trouvé respectivement 2,291Å et –24,1 kcal.mol⁻¹. Autrement dit, la complexation du solvant sur le zirconium est plus faible dans les cycles à cinq chaînons que dans les cycles à trois chaînons avec des ligands chlores.

Pour le titane, on peut voir que la distance métal - solvant est légèrement plus faible que pour le zirconium, ce qui est logique du fait de la taille du métal. Par contre l'interaction est aussi plus faible puisqu'elle vaut seulement –10,5 kcal.mol⁻¹. Nous avions déjà constaté cette tendance pour les cycles à trois chaînons (voir la Figure 37).

Regardons maintenant comment se complexe le diméthyléther sur les complexes $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$ et $Cp_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$. Comme pour les ligands chlores, nous avons calculé comment évolue le système lorsque l'on approche progressivement le diméthyléther sur $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$. Pour $Cp_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$, seul le minimum global a par contre été calculé (Figure 42).

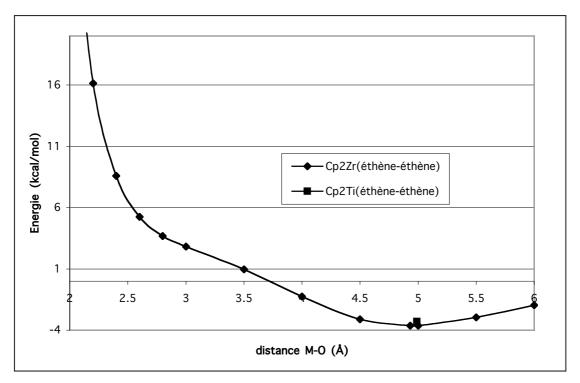


Figure 42 : Courbe de relaxation de l'énergie en fonction de la distance Zr-O pour le complexe $Cp_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)(OMe_2)$. Le minimum pour le complexe $Cp_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)(OMe_2)$ est aussi reporté. Niveau de calcul : B3LYP/BSI.

La différence entre les ligands chlores et les ligands cyclopentadiènyles est flagrante. Alors que pour les complexes $Cl_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$ et $Cl_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne-\acute{e}th\`{e}ne)$, le diméthyléther se positionne à environ 2,5Å du métal et entre donc en interaction directe; avec les ligands cyclopentadiènyles, le solvant reste au niveau de la première couche de solvatation. On retrouve donc le même phénomène qui avait déjà été observé dans le cas de la complexation du diméthyléther sur $Cp_2Ti(\acute{e}th\`{e}ne)$. On observe sur la courbe avec le zirconium qu'il existe un point d'inflexion autour de 3Å. Ceci signifie que la complexation du diméthyléther sur le zirconium pourrait avoir lieu si les déformations induites n'étaient pas trop importantes.

On remarque aussi que le diméthyléther dans la première sphère de solvatation est à la même distance du métal lorsque celui-ci est le titane ou le zirconium. Les deux interactions sont aussi du même ordre de grandeur (-3,3 kcal.mol⁻¹ pour le titane contre -3,6 kcal.mol⁻¹ dans le cas du zirconium).

Le point à retenir de cette étude de la solvatation des métallacycles à cinq chaînons est que leur comportement diffère fondamentalement en fonction des ligands portés par le métal. Ceci signifie par exemple que pour complexer un second éthylène sur Cp₂Zr(éthylène), il faut faire partir l'éther et qu'il ne reste alors plus de solvant complexé sur le métal, ce qui n'est pas le cas avec Cl₂Zr(éthylène) (Schéma 77). Dans les deux cas, il est néanmoins nécessaire d'échanger un éthylène contre une molécule de solvant.

$$Cl_{2}Zr \longrightarrow Me_{2}O \longrightarrow Me_{2}O \longrightarrow Cl_{2}Zr \longrightarrow Cl_{2}Zr \longrightarrow OMe_{2}O \longrightarrow Cl_{2}Zr \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow OMe_{2}O \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow OMe_{2}O \longrightarrow Cp_{2}Zr \longrightarrow OMe_{2}O \longrightarrow$$

La prise en compte des effets de solvant sur la formation des métallacycles montre donc une réduction de la stabilité relative de ces cycles par rapport aux métallacycles à trois chaînons. Pour les ligands chlores, la cyclisation n'apporte que –4,7 kcal.mol⁻¹ et pour les ligands cyclopentadiènyles –13,1 kcal.mol⁻¹. Ceci peut expliquer pourquoi la cyclisation n'est pas toujours observée, en particulier en présence de triméthylphosphine (Schéma 38).

V.6. Bilan de l'étude

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement de deux grandes familles de composés : les métallacycles à trois et cinq chaînons à base de titane et de zirconium.

Dans un premier temps, nous avons regardé quel est l'impact de la substitution par différents groupements de l'alcène ou du carbonyle complexé sur le métal. Le premier point que l'on peut retenir est la similitude de comportement des alcènes et des carbonyles : par exemple le propén-2-ol se complexe moins bien que l'éthylène comme l'acide acétique se complexe moins bien que le formaldéhyde. Cette étude a été menée avec différents ligands sur le titane et le zirconium (à savoir des cyclopentadiènyles, des chlores et des méthoxys). Même si quelques différences mineures ont été observées dans les différentes séries des métallacycles à trois chaînons, les tendances générales qui se dégagent sont identiques pour les trois séries de ligands.

La géométrie de ces complexes nous a amené à étudier comment et pourquoi les ligands sont positionnés en forme de tétraèdre autour du métal. L'utilisation des systèmes modèles du type L_2M^{2+} nous a permis de montrer que le système π des alcènes ou des carbonyles n'est pas responsable de la géométrie du système, mais que c'est le système σ antisymétrique des ligands qui régit le pliage pour les ligands chlores et méthoxys et un recouvrement de type π pour les ligands cyclopentadiènyles.

L'une des conclusions les plus intéressantes de cette partie réside dans l'analyse par décomposition qui a été faite sur les métallacycles à trois chaînons. L'énergie d'interaction entre le système π et le métal est en effet identique dans une série homologue (i.e. alcènes ou carbonyles). La différence de stabilité entre les complexes d'une même série est donc plutôt une conséquence de la déformation plus ou moins grande du système π lorsque celui se complexe. Au contraire de l'intuition, ce n'est donc pas totalement un phénomène d'ordre stérique.

Ainsi que nous l'avons vu dans la partie précédente, la formation de $Cl_2Zr(alcène)$ est liée à la présence d'un solvant polaire pouvant se complexer sur le métal. L'influence d'une molécule de diméthyléther a donc été étudiée sur les différentes séries. La complexation du solvant est peu influencée par la nature du système π lié au métal, mais l'est par contre beaucoup plus le type de ligands (Cl, MeO, Cp). Le résultat le plus surprenant est que le diméthyléther ne se

complexe pas sur les espèces du type $Cp_2Ti(système \pi)$. Ceci peut aussi expliquer les différences de réactivités observées entre les réactions à base de Cp_2Ti et de Cp_2Zr . ¹³²

Après avoir étudié les métallacycles à trois chaînons, nous avons continué avec les métallacycles à cinq chaînons. Nous montrons en particulier que la stabilité relative de ces cycles peut directement être relié à la stabilité relative des métallacycles à trois chaînons pour l'insertion d'un même substrat. Mais la remarque la plus importante ici se rapporte encore une fois aux effets de solvant. Nous notons en effet que le diméthyléther ne peut se complexer sur les complexes à base de Cp_2Zr et de Cp_2Ti , alors que cela est possible avec les ligands chlores pour les deux métaux. Nous voyons là encore une raison qui peut expliquer la différence de réactivité entre chlores et cyclopentadiènyles.

VI.	Étude de la réactivité de ${\rm Cl_2ZrBu_2}$: Hydrométallation et cyclisation

- 167 -

VI.1. Introduction

Dans les deux parties précédentes, nous avons montré comment en présence de ligands donneurs, Cl_2ZrBu_2 subit une réaction d'abstraction d'un hydrogène en β du zirconium pour donner $Cl_2Zr(butène)$. Ce type d'espèces se rencontrant fréquemment dans la chimie de synthèse utilisant le zirconium et le titane, nous avons continué en étudiant plus précisément les caractéristiques de la liaison (Ti,Zr)-(liaison π). L'ensemble de ces études avait pour but d'éclaircir le mécanisme réactionnel et le comportement d'une espèce impliquée ($Cl_2Zr(butène)$) dans un schéma réactionnel plus large (Schéma 78).

Voie A

$$X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$$

Voie A

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

(solvant polaire)

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

Voie B

 $X = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$
 $X = \begin{bmatrix} Cl_2Zr \\ Cl_2Zr \end{bmatrix}$

Schéma 78

En effet, l'espèce Cl₂Zr(butène) est un intermédiaire réactionnel dans la synthèse de dérivés cycliques d'organozirconium. Une fois le butène et le solvant (généralement le THF) éliminé par chauffage, nous émettons l'hypothèse qu'une espèce de stoechiométrie « ZrCl₂ » est formée, ceci par analogie avec les constatations faites pour le titane. ¹³³ Il est possible de faire réagir sur cette dernière espèce des aldéhydes aromatiques, des imines aromatiques ou encore des fulvènes. Avec les aldéhydes et les imines aromatiques, on obtient des dérivés de zirconacylopentanes via un couplage carbone - carbone. Avec les fulvènes, il y a aussi couplage carbone - carbone, mais du fait de la structure des fulvènes, on a formation de ligands cyclopentadiènyles qui viennent se complexer sur le zirconium : on obtient ce que l'on appelle un *ansa*-métallocène.

Si l'on se place dans un milieu apolaire (i.e. en présence de toluène ou d'hexane), on obtient au contraire un système que l'on qualifiera d'ouvert. En effet, au lieu d'avoir création d'une liaison carbone – carbone, on a réduction des aldéhydes, imines et fulvènes et donc création d'une liaison carbone – hydrogène. Pour les fulvènes, cela correspond à la formation d'un métallocène substitué. Autrement dit, en jouant sur la polarité du solvant ou plutôt sa capacité à se complexer sur le métal, on peut obtenir à partir des mêmes espèces (Cl₂ZrBu₂ et fulvène) soit un métallocène soit un *ansa*-métallocène. Or il est connu que ce type de modifications structurales influence considérablement les propriétés de ces espèces lorsqu'elles sont utilisées en tant que catalyseur de polymérisation cationique.

Puisque nous avons déjà montré le mode de formation de Cl₂Zr(butène) en milieu polaire, nous allons commencer par l'étude de la formation du zirconacycle. C'est seulement dans un deuxième temps que nous passerons à l'étude de l'hydrométallation. Ainsi que nous l'avons montré précédemment, même s'il existe une différence entre Cl₂Zr(butène) et Cl₂Zr(éthène), celle-ci reste mineure dans le cadre qui nous intéresse. Nous garderons donc comme modèle de départ l'espèce Cl₂ZrEt₂: celle-ci constituera tout au long de cette partie notre référence. Il nous faut aussi choisir un substrat modèle pour étudier les deux réactions. Expérimentalement, deux classes de composés se dégagent :

- les fulvènes qui présentent un grand intérêt d'un point de vue synthétique mais qui, sur le plan computationnel, sont d'une taille non négligeable, ce qui limite les possibilités.
- les aldéhydes et imines aromatiques, pour lesquels il est possible d'utiliser un système modèle pour les études préliminaires et qui présente aussi un intérêt sur le plan synthétique.¹³⁴

Nous avons donc choisi de commencer cette étude en utilisant le système modèle suivant : Cl_2ZrEt_2 pour l'organométallique de départ, formaldéhyde pour le substrat et diméthyléther comme solvant polaire. Les réactions en solvant apolaire (*i.e.* toluène, hexane) seront simplement modélisées en phase gaz, sans effet spécifique de solvant ni inclusion d'une méthode de type continuum diélectrique.

VI.2. Cyclisation: formation d'un zirconacycle

Résumons ce que nous savons à propos de la formation des zirconacycles à trois chaînons en milieu polaire à partir de Cl₂ZrEt₂. Dans un premier temps, deux molécules de solvant (THF, éther) viennent se complexer sur le métal pour former un complexe octaédrique (Schéma 79). Ainsi que nous l'avons vu dans la première partie, la β-élimination devient alors possible et on a formation du complexe Cl₂Zr(éthène)(OMe₂)₂ qui est accompagné d'un dégagement en phase gaz d'éthane.

Schéma 79

Après chauffage, $Cl_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)(OMe_2)_2$ perdrait ses ligands les plus labiles (éth\`{e}ne et diméthyléther) et se comporterait comme son analogue au titane, qui forme une suspension de « $TiCl_2$ ». La suspension équivalente de « $ZrCl_2$ » peut être considérée comme une agrégation de plusieurs sous-unités « $ZrCl_2$ », probablement stabilisé par un certain nombre de ligands éthers.

En présence de formaldéhyde, « ZrCl₂ » devrait former une espèce du type Cl₂Zr(formaldéhyde), qui peut encore réagir postérieurement par couplage avec une autre molécule de formaldéhyde pour donner un dioxazirconacyclopentane. C'est cette dernière étape que nous allons maintenant plus précisément étudier.

VI.2.1. Cyclisation en présence de formaldéhyde

Les données obtenues correspondant à cette partie sont rassemblées dans le Tableau 29, ou sous une forme plus lisible dans le profil énergétique Figure 43. La configuration spatiale et les principaux paramètres géométriques des complexes organométalliques calculés sont exposés dans la Figure 44.

Tableau 29: Données énergétiques correspondantes à la formation du dioxazirconacycle à partir de Cl₂ZrEt₂ et de formaldéhyde. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1</u> et en ajoutant l'éthane, l'éthène, le formaldéhyde et le diméthyléther lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	25°C
						(kcal/mol)
1	-235.107799	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
Ethane	-79.835367	0.074804	58.0			
Ethene	-78.593274	0.050930	52.4			
Diméthyléther	-155.021931	0.079792	64.6			
Formaldéhyde	-114.522500	0.026761	53.6			
<u>1•00</u>	-545.182760	0.293721	166.1	-19.5	-16.2	7.9
<u>TS12•OO</u>	-545.148410	0.291587	158.2	2.0	4.0	30.4
<u>2•OO</u>	-465.358140	0.217713	132.9	-26.3	-23.7	-7.0
<u>3</u>	-191.212910	0.031564	88.1	-7.1	-6.0	-14.1
<u>3•f</u>	-305.775820	0.061230	104.2	-32.4	-29.5	-26.5
<u>3•ff</u>	-420.327590	0.091109	120.8	-50.8	-46.0	-31.9
<u>TS34</u>	-305.766270	0.060853	101.1	-26.4	-23.8	-19.8
<u>TS34•f</u>	-420.317160	0.090738	117.8	-44.2	-39.6	-24.7
<u>4</u>	-305.853080	0.066643	96.8	-80.9	-74.6	-69.4
<u>4•f</u>	-420.404990	0.096172	114.3	-99.3	-91.3	-75.3
<u>4•ff</u>	-534.947430	0.125739	131.6	-111.9	-102.1	-75.2

Reprenons dans un premier temps depuis l'espèce de départ : Cl₂ZrEt₂. Celle-ci, mise en présence d'un solvant coordinant, forme un complexe octaédrique. Dans notre cas, le solvant est modélisé par du diméthyléther. On obtient alors l'espèce <u>1•OO</u>, qui est 16,2 kcal.mol⁻¹ plus stable que <u>1</u>. Ce complexe octaédrique se réarrange par β-élimination via le <u>TS12•OO</u> pour donner un complexe zirconium-éthène. L'énergie d'activation est de 20.2 kcal.mol⁻¹ et l'exothermicité de 7.5 kcal.mol⁻¹ pour la formation de <u>2•OO</u> à partir de <u>1•OO</u>. Il y a départ en phase gaz de l'éthane, ce qui rend cet acte élémentaire irréversible.

Ainsi que nous l'avons vu dans l'introduction de cette partie, il y a alors expérimentalement chauffage modéré sous pression réduite, ce qui permet d'expulser les ligands les plus labiles : l'éthylène et le solvant sont ainsi retirés du milieu réactionnel.

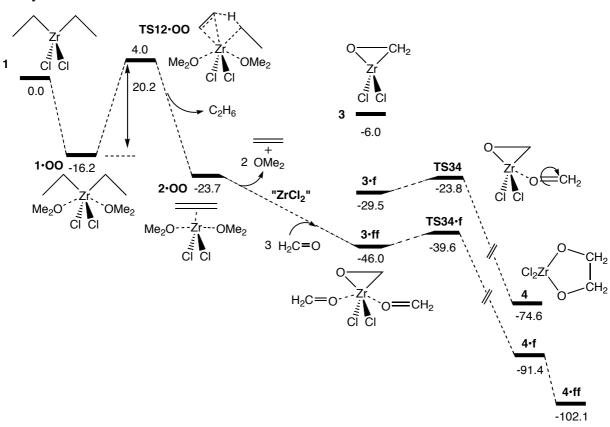


Figure 43 : Profil énergétique décrivant la réaction de condensation du formaldéhyde en présence de « ZrCl2 ». Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC.

Le produit qui est formé est de stoechiométrie « ZrCl₂ » et se présente sous la forme d'aggrégats. Nous n'étudierons pas ici la formation de cette espèce, d'une part en raison du fait que l'on dispose de peu d'informations structurales et/ou spectroscopiques et d'autre part nous devrions alors utiliser d'autres méthodes plus adaptées à la simulation des espèces solides.

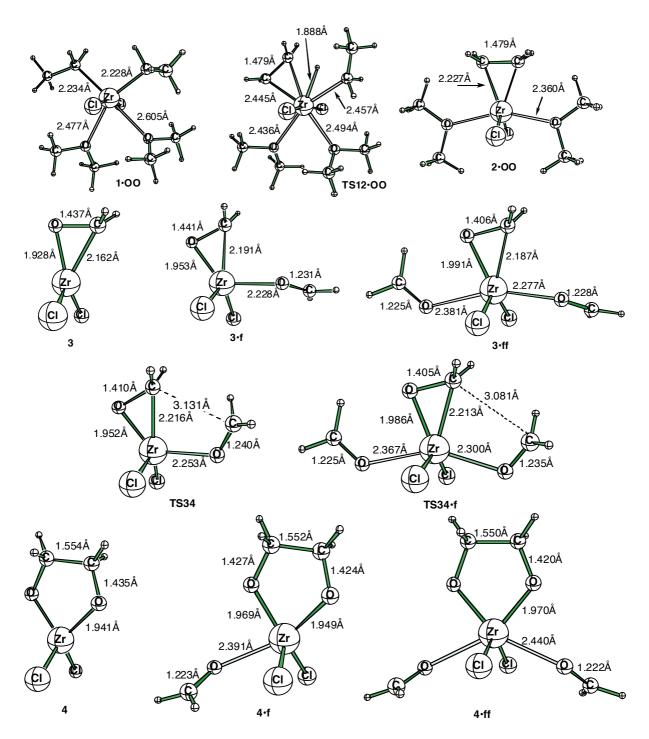


Figure 44: Structures moléculaires correspondantes à la synthèse du dioxazirconacyclopentane à partir de Cl2ZrEt2, l'agrégat « ZrCl2 » étant négligé.

Nous allons donc envisager maintenant la complexation de type η^2 du formaldéhyde sur le fragment $ZrCl_2$, qui correspond comme nous l'avons vu dans la deuxième partie à la formation d'un oxazirconacyclopropane (3). L'espèce 3 est caractérisée par une longueur de liaison C-O de 1,437Å, largement supérieure à la valeur calculée pour le formaldéhyde isolé qui est de 1,213Å. De la même façon que dans le cas de l'éthène, des ligands polaires supplémentaires peuvent stabiliser ce complexe. Nous avons vérifié, en effet, que la complexation d'un deuxième puis d'un troisième formaldéhyde par ses doublets non liants permet de générer deux espèces 3•f et 3•ff plus stables. Il est intéressant de noter que la distance zirconium – oxygène des ligands est plus courte dans 3•f que dans 2•OO : 2,228Å contre 2,360Å. Ceci pourrait signifier que les ligands carbonyles ont une plus forte affinité pour le zirconium que les ligands éthers. En fait, il n'en est rien puisque nous avons calculé dans la partie précédente une énergie de complexation du diméthyléther sur $Cl_2Zr(formaldéhyde)$ de -27,7 kcal.mol⁻¹ alors qu'ici pour la complexation du formaldéhyde sur $Cl_2Zr(formaldéhyde)$, nous calculons une énergie d'interaction de -23,5 kcal.mol⁻¹.

Il est donc évident qu'après la formation de $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{\'e}\text{th\`ene})(\text{OMe}_2)_2$, l'élimination du solvant en même temps que l'éthylène est nécessaire afin d'obtenir $\underline{\textbf{3}} \cdot \textbf{f}$ et $\underline{\textbf{3}} \cdot \textbf{f}$. En présence de diméthyléther, le milieu réactionnel serait plutôt composé par les espèces $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{formald\'ehyde})(\text{OMe}_2)$ et/ou $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{formald\'ehyde})(\text{OMe}_2)_2$.

Il s'agit maintenant de relier <u>3•f</u> ou <u>3•ff</u> au dioxazirconacycle. Celui-ci est noté <u>4</u> et peut complexer une ou deux molécules de formaldéhyde, ce qui nous donne <u>4•f</u> et <u>4•ff</u>. L'exothermicité calculée pour passer de <u>3•f</u> à <u>4</u> est de -45,1 kcal/mol⁻¹, ce qui est particulièrement important et résulte de la création d'une liaison Zr-O et d'une liaison C-C. Pour passe de 3•ff à 4•f, nous trouvons une exothermicité de -45,3 kcal/mol⁻¹. Dans les deux cas, nous calculons donc une valeur sensiblement similaire.

La structure de l'état de transition reliant <u>3•f</u> à **4** nous a particulièrement surpris : alors que logiquement on s'attendrait à un rapprochement des deux carbones durant l'état de transition, nous trouvons comme mode normal de vibration imaginaire une rotation autour de la liaison C-O du formaldéhyde complexé par son doublet non-liant (voir Figure 45). Devant ce résultat inattendu, les calculs d'IRC vers l'avant et l'arrière ont été effectués afin de vérifier la validité de cet état de transition. <u>TS34</u> connecte effectivement <u>3•f</u> à <u>4</u>. L'énergie d'activation est donc de 5,8 kcal.mol⁻¹. Pour le passage de <u>3•ff</u> à <u>4.f</u> via <u>TS34.f</u>, nous calculons une barrière de 6,4 kcal.mol⁻¹. La cyclisation s'avère donc être une réaction particulièrement aisée.

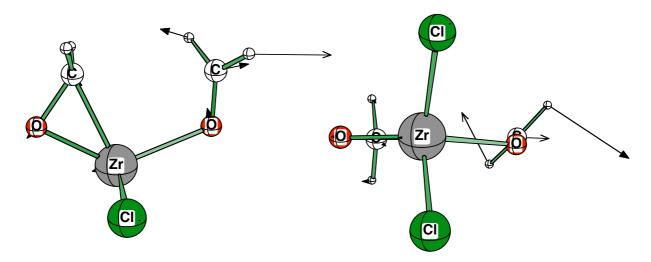


Figure 45: Structure de l'état de transition <u>TS34</u>, vue de dessus et de côté, avec les vecteurs représentant le mode normal de vibration imaginaire.

Si la formation du dioxazirconacyclopentane est un processus singulièrement facile, la structure de son état de transition nous a semblé particulièrement originale et nous avons voulu savoir comment le processus se déroule pour d'autres cyclisations impliquant le zirconium. Ainsi que nous l'avons vu dans la partie bibliographique, l'un des cas les plus courants est la formation d'un cycle à partir de deux alcènes. Notre système modèle, qui servira de base à la comparaison, sera donc $Cl_2Zr(\acute{e}th\grave{e}ne)$ sur lequel on ajoute de l'éthylène. Comme point commun entre la cyclisation du formaldéhyde et celle de l'éthylène, nous utiliserons Cl_2ZrEt_2 , qui constituera donc notre référence. Les données obtenues sont rassemblées dans la Figure 46.

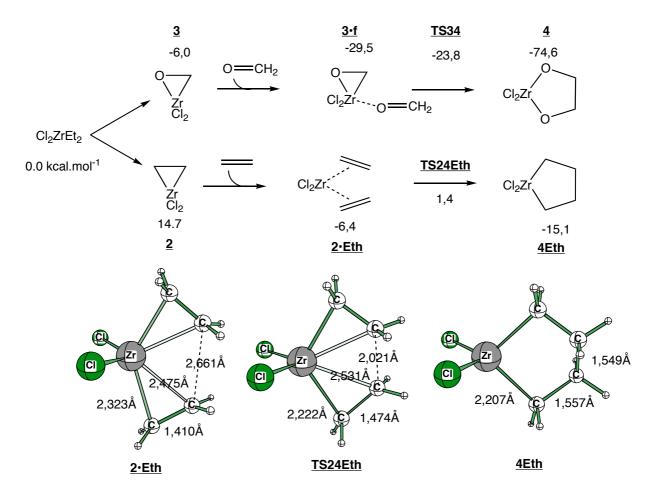


Figure 46: Comparaison des mécanismes conduisant à la formation du dioxazirconacyclopentane et du zirconacyclopentane. Niveau de calcul : B3LYP/BSI, ZPC inclus.

Pour simplifier le problème, nous n'avons pas pris en compte les effets de solvant en partant de Cl₂Zr(éthène). Un éthylène vient donc se complexer directement sur Cl₂Zr(éthène) (2) pour donner 2•Eth. Ce second éthylène vient lui aussi se complexer sur le zirconium selon un mode η², mais la liaison Zr-éthylène est désormais dissymétrique : les deux liaisons Zr-C pour un même éthylène ont des distances différentes : alors que dans 2 elle est de 2,174Å, on trouve dans 2•Eth 2,323Å et 2,475Å. La stabilisation de 2•Eth par rapport à 2 est de -21,1 kcal.mol⁻¹. Comme pour le formaldéhyde, l'énergie d'activation pour la cyclisation est faible puisqu'elle est de 7,8 kcal.mol⁻¹ contre 5,7 kcal.mol⁻¹ dans le cas du formaldéhyde, ce qui reste donc du même ordre de grandeur. L'exothermicité de la réaction est par contre beaucoup plus faible, en étant seulement de -8,7 kcal.mol⁻¹ contre -45,1 kcal.mol⁻¹ pour le formaldéhyde. Le plus intéressant reste néanmoins que dans le cas de l'éthylène, la structure de l'état de transition correspond à un rapprochement direct entre les deux carbones en β du

zirconium et non pas en une rotation comme pour le formaldéhyde. La cyclisation avec le formaldéhyde s'avère donc être un cas particulier dû au fait que le formaldéhyde peut se ligander via ses doublets non-liants avec le zirconium. On peut retenir que ce type de cyclisation est particulièrement aisé et que ce processus interviendra facilement dès lors que deux systèmes π seront mis en présence de zirconium.

VI.2.2. Cyclisation en présence de benzaldéhyde

Maintenant que nous avons exploré et compris la réaction de cyclisation avec un substrat modèle (le formaldéhyde), nous allons substituer celui-ci par un substrat utilisé expérimentalement, en l'occurrence le benzaldéhyde.

Schéma 80

À la différence du formaldéhyde, on obtient avec le benzaldéhyde deux produits (Schéma 80): un produit (4trans) dans lequel les deux groupements phényls sont en trans, et un produit (4cis) dans lequel les deux groupements phényls sont du même côté. Ce phénomène stéréochimique double donc le nombre de calculs à effectuer. Avec le formaldéhyde, nous avions pu complexer deux molécules supplémentaires (3•ff, TS34•f et 4•ff) du fait de la taille restreinte du système; avec le benzaldéhyde, ce genre de calcul devient difficile. Comme nous n'avons néanmoins observé que des différences mineures sur la surface de potentiel de cyclisation du formaldéhyde en présence de un ou deux formaldéhydes en tant que ligands, l'étude sera menée ici avec un seul benzaldéhyde complexant le métal.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 30 ou sous forme de profil énergétique dans la Figure 47. Les structures optimisées sont présentées dans la Figure 48 et la Figure 49 avec les principaux paramètres géométriques.

Tableau 30: Données énergétiques correspondantes à la formation du dioxazirconacycle à partir de Cl_2ZrEt_2 et de benzaldéhyde. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant l'éthane, l'éthène et le benzaldéhyde lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	25°C
						(kcal/mol)
1	-235.107799	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
Benzaldéhyde	-345.560160	0.110735	79.4			
<u>3trans</u>	-767.851470	0.226172	152.0	-32.6	-31.6	-27.5
<u>3cis</u>	-767.848030	0.225912	155.6	-30.5	-29.6	-26.6
TStranscis	-767.838950	0.225963	147.0	-24.8	-23.9	-18.3
<u>3'cis</u>	-767.845420	0.226854	147.9	-28.8	-27.4	-22.0
TS34trans	-767.841620	0.226146	146.4	-26.4	-25.5	-19.6
TS34cis	-767.844640	0.227285	143.1	-28.3	-26.7	-19.9
<u>4trans</u>	-767.892340	0.229444	147.1	-58.3	-55.2	-49.6
<u>4cis</u>	-767.886280	0.229620	144.0	-54.5	-51.3	-44.8

La première chose que nous pouvons noter est que <u>3trans</u> et <u>3cis</u> sont aussi stables que <u>3•f</u> par rapport à <u>1</u>: <u>3•f</u> se situe à –29,6 kcal.mol⁻¹, <u>3trans</u> à –31,6 kcal.mol⁻¹ et <u>3cis</u> à –29,6 kcal.mol⁻¹. Les distances Zr-O(benzaldéhyde lié par son doublet non-liant) sont elles aussi comparables, bien que légèrement plus courtes pour <u>3trans</u> et <u>3cis</u> (2,228Å pour <u>3•f</u>, 2,141Å pour <u>3trans</u> et 2,152Å pour <u>3cis</u>). Le deuxième point concerne la stabilité relative de <u>3trans</u> vis-à-vis de <u>3cis</u>: le complexe trans est plus stable de 2 kcal.mol⁻¹. On observe d'ailleurs que dans <u>3cis</u>, la distance C-C est plus grande que dans <u>3trans</u> (4,056Å contre 3,611Å). Ceci reflète une interaction d'ordre stérique entre les groupements phényles.

Cette interaction se retrouve dans le produit final puisque <u>4trans</u> est plus stable que <u>3cis</u> par 3,9 kcal.mol⁻¹, l'exothermicité globale de la réaction étant de –55,2 kcal.mol⁻¹ dans le cas du composé méso. On note que les distances Zr-O dans ces deux dioxazirconacyclopentanes sont pratiquement identiques : 1,937Å pour <u>4trans</u> et 1,938(-9)Å pour <u>4cis</u>. La liaison C-C qui vient d'être formée est par contre sensiblement différente entre les deux composés. Dans <u>4trans</u>, elle est trouvée à 1,582Å et à 1,595Å dans <u>4cis</u>. Cette distance est beaucoup plus

importance que la distance classique entre deux carbones d'hybridation sp3 (1,54Å) et reflète la gêne stérique créée par deux groupements phényles en α l'un de l'autre. On peut aussi voir dans cette élongation un effet de conjugaison.

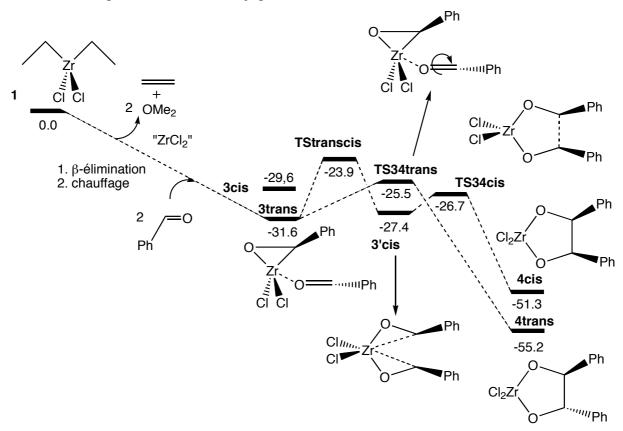


Figure 47 : Profil énergétique décrivant la réaction de condensation du benzaldéhyde en présence de « ZrCl2 ». Les énergies sont en kcal.mol-¹ et incluent le ZPC.

Il nous reste à aborder le passage de <u>3trans</u> à <u>4trans</u> et <u>3cis</u> à <u>4cis</u>. Ainsi que nous l'avons vu avec le formaldéhyde, la structure de l'état de transition entre <u>3•f</u> et <u>4•f</u> correspond à une rotation sur lui-même du formaldéhyde complexé par son doublet non-liant. Pour le passage entre <u>3trans</u> et <u>4trans</u>, le même type de structure a été retrouvé : il s'agit de <u>TS34trans</u>. Comme pour <u>TS34</u>, cet état de transition est caractérisé par une rotation autour de l'axe Zr-O et par une faible énergie d'activation : 6,1 kcal.mol⁻¹ (au lieu de 5,8 kcal.mol⁻¹ dans le cas du formaldéhyde). Nous n'avons pas trouvé de structure intermédiaire du même type que pour la cyclisation de l'éthylène (<u>2•Eth</u>) en partant de <u>3trans</u>.

Il n'en est pas de même en partant de <u>3cis</u>, puisque nous n'avons pas pu trouver d'état de transition connectant directement <u>3cis</u> à <u>4cis</u>. En fait, l'état de transition correspondant à la rotation autour de la liaison Zr-O conduit à un produit qui est noté <u>3'cis</u> dans la Figure 47 et qui ressemble formellement à un équivalent de <u>2•Eth</u>.

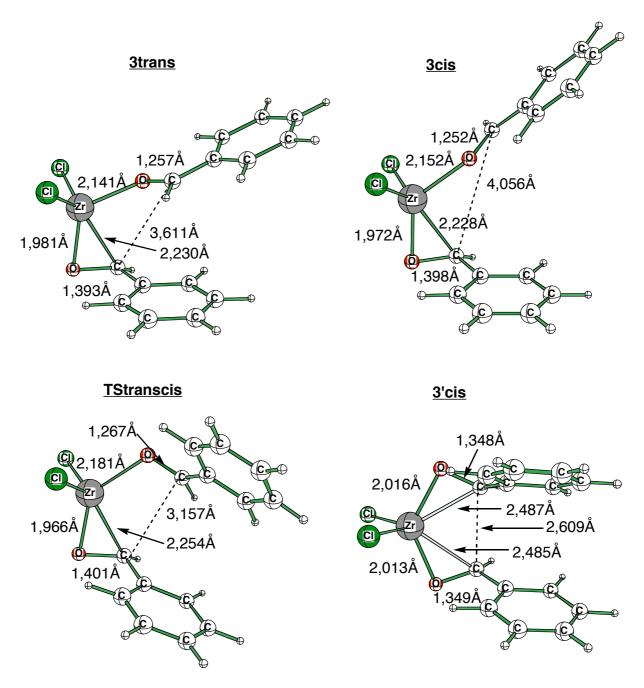


Figure 48 : Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la cyclisation *trans* et *cis* du benzaldéhyde.

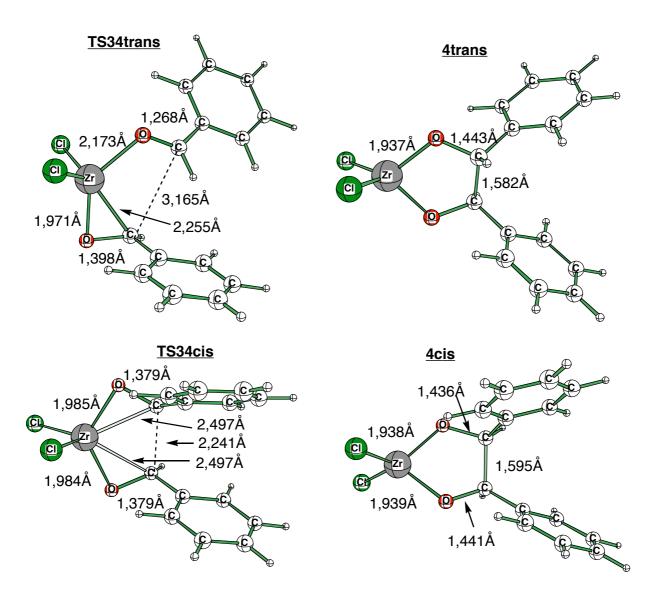


Figure 49: Suite des structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la cyclisation *trans* et *cis* du benzaldéhyde.

<u>3'cis</u> est légèrement moins stable que <u>3cis</u> (-27,4 kcal.mol⁻¹ contre -29,6 kcal.mol⁻¹). Pour passer de <u>3trans</u> à <u>3'cis</u>, il existe un état de transition noté <u>TStranscis</u> avec une énergie d'activation de 7,7 kcal.mol⁻¹. Cette étape est donc légèrement plus difficile à passer que la cyclisation directe depuis <u>3trans</u> vers <u>4trans</u>. Par contre, le passage de <u>3'cis</u> à <u>4cis</u> est extrêmement facile puisque la barrière n'est que de 0,7 kcal.mol⁻¹ (<u>TS34cis</u>).

Puisque nous disposons de la totalité des données pour étudier la cinétique de transformation de <u>3trans</u> vers <u>4trans</u> et <u>4cis</u>, nous avons entrepris de mettre ce système en équations en se basant sur les lois de la cinétique chimique.

Le système étudié est donc le suivant :

ce qui génère le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{d[3trans]}{dt} = -k_1[3trans] - k_2[3trans] + k_{-1}[4trans] + k_{-2}[3'cis] \\ \frac{d[4trans]}{dt} = k_1[3trans] - k_{-1}[4trans] \\ \frac{d[3'cis]}{dt} = k_2[3trans] + k_{-3}[4cis] - k_3[3'cis] - k_{-2}[3'cis] \\ \frac{d[4cis]}{dt} = k_3[3'cis] - k_{-3}[4cis] \end{cases}$$

La résolution d'un tel système n'est pas triviale sur le plan analytique et bien qu'il existe une solution analytique, nous avons préféré utiliser une résolution numérique de type Runge-Kutta. Cette méthode est programmée dans Maple, logiciel dans lequel nous avons introduit le système d'équations et les constantes cinétiques en nous basant sur la loi d'Arrhenius et en prenant une valeur de 1 pour le facteur pré-exponentiel. Le résultat sous forme graphique est donné dans la Figure 50.

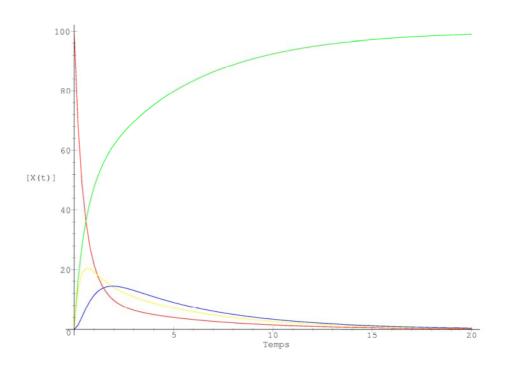


Figure 50: Evolution des concentrations relatives en fonction du temps pour la formation de <u>4trans</u> et <u>4cis</u> à partir de <u>3trans</u>. Les courbes représentent respectivement en rouge, la concentration de <u>3trans</u>, en vert de <u>4trans</u>, en jaune de <u>3'cis</u> et en bleu de

4cis.

On peut voir qu'on a formation intermédiairement de <u>3'cis</u> (jusqu'à 20 % de <u>3trans</u> est converti en <u>3'cis</u>), qui génère <u>4cis</u>. Au cours du temps, ce dernier produit se réarrange en repassant par <u>3'cis</u> pour donner pratiquement 100 % de <u>4trans</u>. On a donc une réaction qui est dans un premier temps sous contrôle cinétique puis qui s'équilibre pour donner le produit thermodynamique. Ces données théoriques sont en accord avec les observations expérimentales, seul le composé <u>4trans</u> est observé.

VI.2.3. Cyclisation en présence d'un fulvène

Une fois l'espèce **2•OO** générée en solvant polaire et « ZrCl₂ » générée in situ par chauffage, l'ajout de deux équivalents de diméthylfulvènes conduit à l'espèce **4FF** (Schéma 81).

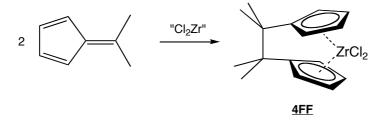


Schéma 81

La présence de deux fulvènes est notée avec le suffixe **<u>FF</u>** ajoutée aux noms.

Le cas des fulvènes est sensiblement différent de celui du benzaldéhyde, où l'on pouvait se fonder sur les données obtenues avec le formaldéhyde. Il n'en est plus obligatoirement de même pour la cyclisation de deux fulvènes. Dans notre étude théorique, plutôt que d'utiliser le plus simple des fulvènes, nous avons préféré utiliser le diméthylfulvène qui est le substrat converti expériementalement. Le problème est néanmoins plus simple que dans le cas du benzaldéhyde, puisqu'il n'y a pas de carbone prochiral dans le diméthylfulvène.

Dans un premier temps, l'ajout des deux diméthylfulvènes conduit à l'espèce <u>3FF</u> (Tableau 31 et Figure 51). Celle-ci se caractérise par une stabilité relative équivalente à celle de <u>2•OO</u>: -25.0 kcal.mol⁻¹ contre -23.7 kcal.mol⁻¹. L'une des particularités remarquables de ce précomplexe associatif est la distance Zr-(centre cycle fulvène): la valeur de 2.222Å est légèrement inférieure à la valeur calculée dans le produit <u>4FF</u> (2.239Å) où ce sont effectivement des cyclopentadiènyles qui sont complexés sur le métal. Ceci signifie donc que les ligands sont aussi bien complexés dans <u>3FF</u> que <u>4FF</u>, en dépit du fait que la structure électronique d'un fulvène est sensiblement différente de celle d'un cyclopentadiènyle.

Tableau 31: Données énergétiques correspondantes à la formation de l'ansa-métallocène à partir de Cl₂ZrEt₂ et du diméthylfulvène. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé <u>1</u> et en ajoutant l'éthane, l'éthène et le diméthylfulvène lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	25°C
						(kcal/mol)
1	-235.107799	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
Diméthylfulvène	-310.852390	0.153803	86.4			
<u>2•OO</u>	-465.358140	0.217713	132.9	-26.3	-23.7	-7.0
<u>3FF</u>	-698.426570	0.313607	155.9	-26.8	-25.0	-17.8
TS34FF	-698.390350	0.312258	154.9	-4.0	-3.1	4.4
<u>4FF</u>	-698.493570	0.319910	138.1	-68.8	-63.0	-50.5

Cette bonne pré-complexation des ligands diméthylfulvènes a pour conséquence d'augmenter l'énergie d'activation de cyclisation. Alors que pour le formaldéhyde et le benzaldéhyde, les énergies d'activation étaient respectivement de $6.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et de $6.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, la valeur passe à $21.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le diméthylfulvène. Elle traduit aussi un réarrangement majeur du système π du fulvène. La réaction est finalement très exothermique (-63,0 kcal.mol⁻¹).

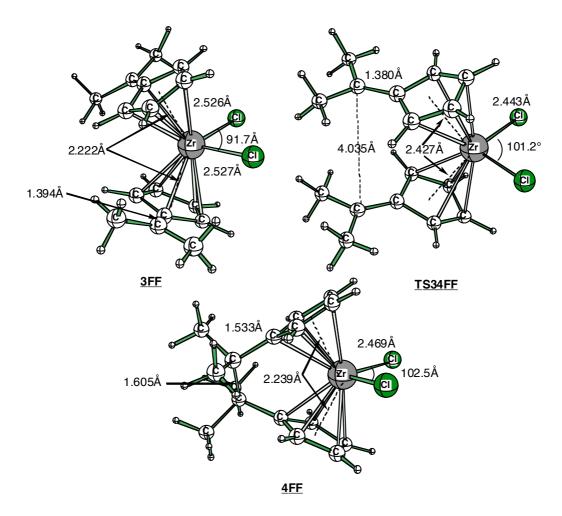


Figure 51: Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la cyclisation en milieu polaire du diméthylfulvène.

VI.3. Hydrométallation

Après avoir décrit l'influence du solvant sur la β-élimination et la formation des dioxazirconacyclopentanes, nous allons maintenant aborder l'étude du mécanisme de la réaction d'hydrométallation. Ceci correspond à la voie A dans le Schéma 78. La littérature indique à ce propos que cette réaction se déroule dans un solvant apolaire de type toluène ou hexane. La modélisation tentera d'expliquer pourquoi l'hydrométallation est plus favorable que la β-élimination dans ce type de solvant et aussi quel est précisément son mécanisme.

Nous rappelons les données expérimentales dans le Schéma 82: en ajoutant deux équivalents de *n*-butyllithium sur ZrCl₄, on obtient Cl₂ZrBu₂. En présence de substrats tels que les aldéhydes, les imines ou encore les fulvènes, ce dernier produit perd ses chaînes butyles et le substrat est réduit. Un dégagement de butène est aussi observé.

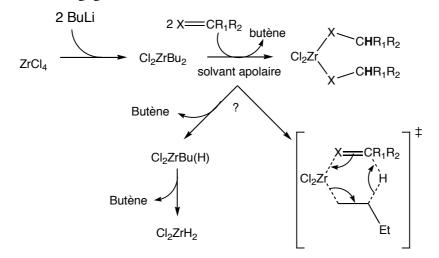


Schéma 82

Pour expliquer ces données expérimentales, deux mécanismes ont été envisagés. Le premier est relié à l'hydrozirconation de Schwartz. ¹³⁶ Il est en effet bien connu que les doubles liaisons (alcènes et alcynes) s'insèrent dans la liaison Zr-H des complexes Cp₂Zr(H)Cl (Schéma 83, voir aussi première partie de la bibliographie)

$$Cp_2Zr$$
 H
 R
 $ClCp_2Zr$
 H
 R

Schéma 83

On peut donc imaginer la formation de complexes présentant des liaisons Zr-H à partir de Cl₂ZrBu₂. Pour cela, il suffit de transférer un hydrogène en position β sur le zirconium tout en éliminant du butène (Schéma 82, voie de gauche). L'insertion peut alors avoir lieu sur ce premier complexe formé (Cl₂Zr(H)Bu) ou un deuxième transfert intramoléculaire d'hydrogène peut avoir lieu ce qui conduit alors à Cl₂ZrH₂. C'est alors ce dernier produit qui subit l'attaque des substrats et dont les hydrogènes sont transférés afin de réduire la double liaison des substrats.

Une autre hypothèse envisageable consiste à s'inspirer d'une réaction parasite lors de l'attaque d'un organomagnésien sur une cétone. Du fait de ses propriétés d'acide de Lewis, le magnésium peut se complexer avec les doublets non liants de l'oxygène de la cétone. Si, en outre, la chaîne alkyle de l'organomagnésien possède des hydrogènes en β du magnésium, ceux-ci peuvent être transférés sur le carbone de la cétone et ainsi la réduire. Ce transfert de proton s'accompagne alors d'un dégagement d'alcène (Schéma 84).

Il est connu que le zirconium est aussi un acide de Lewis, par exemple de par son utilisation en tant que catalyseur dans la réaction d'aldolisation de type Mukaiyama¹³⁸ ou dans la réaction de Mannich.¹³⁹ Nous testerons donc cette hypothèse de transfert d'hydrogène via une pré-complexation sur le zirconium en tant qu'acide de Lewis.

VI.3.1. Passage par Cl₂ZrH₂

Nous allons donc commencer l'étude de l'hydrométallation du formaldéhyde en présence de Cl_2ZrEt_2 par la recherche du mécanisme de formation de Cl_2ZrH_2 à partir de Cl_2ZrEt_2 . Pour effectuer cette réaction, il faut transférer de manière intramoléculaire deux hydrogènes depuis les chaînes alkyles vers le métal. Les données obtenues pour les structures calculées sont rassemblées dans le Tableau 32 ou sous forme de profil énergétique dans la Figure 52.

Tableau 32: Données énergétiques correspondant à la formation de Cl_2ZrH_2 à partir de Cl_2ZrEt_2 . Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant l'éthène et le formaldéhyde lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	∆G à
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	25°C
						(kcal/mol)
<u>1</u>	-235.107799	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
<u>Formaldéhyde</u>	-114.522500	0.026761	53.6			
Ethylene	-78.593274	0.050930	52.4			
TS1Hyd	-235.053190	0.125608	109.9	34.3	32.2	34.5
<u>Hyd•Eth</u>	-235.056320	0.125122	116.2	32.3	29.9	30.4
<u>Hyd</u>	-156.456580	0.071342	97.6	36.4	32.2	22.6
Hyd(agostic)	-156.456670	0.071387	97.3	36.3	32.2	22.6
TSHyd5	-156.414890	0.068848	92.6	62.5	56.8	48.6
<u>5•Eth</u>	-156.414910	0.068972	97.6	62.5	56.9	47.2
<u>5</u>	-77.801535	0.013768	76.5	75.1	66.8	47.8

Le premier transfert d'hydrogène depuis <u>1</u> s'effectue via l'état de transition <u>TS1Hyd</u>. La particularité de cet état de transition est qu'il ressemble très fortement au produit formé (<u>Hyd•Eth</u>). Ceci se ressent sur les énergies : la barrière à franchir est de 32.2 kcal.mol⁻¹ pour aboutir à un produit qui se situe 29.9 kcal.mol⁻¹ au-dessus de <u>1</u>. On note que sur le plan des paramètres géométriques (voir Figure 53) : la distance C-C de l'éthylène en formation dans <u>TS1Hyd</u> est de 1.379Å, valeur beaucoup plus proche de la distance dans <u>Hyd•Eth</u> (1.350Å) que celle calculée pour <u>1</u> (1.544Å). Au vu de cette distance, on peut dire que l'éthylène est déjà pratiquement formé dans <u>TS1Hyd</u>. La même remarque peut se faire pour la distance Zr-H qui est de 1.864Å dans <u>TS1Hyd</u> et de 1.844Å dans <u>Hyd•Eth</u>.

Dans l'espèce <u>Hyd•Eth</u>, l'éthylène est faiblement accroché sur le zirconium et son départ en phase gaz conduit à l'espèce notée <u>Hyd</u>. Celle-ci se situe 32.2 kcal.mol⁻¹ au-dessus de <u>1</u>, soit exactement à la même valeur que l'état de transition conduisant à <u>Hyd•Eth</u>. En incluant la composante entropique afin de rendre compte du départ de l'éthylène en phase gaz, <u>Hyd</u> se retrouve stabilisé (22.6 kcal.mol⁻¹). On peut noter une très faible différence sur la longueur de liaison Zr-H entre <u>Hyd•Eth</u> et <u>Hyd</u>: respectivement 1.844Å contre 1.843Å ainsi que sur la

longueur de liaison Zr-C : 2.208Å contre 2.182Å. Pour résumer, l'éthylène en se complexant sur **Hyd** permet de gagner 2.3 kcal.mol-1 sans modifications notables des interactions Zr-H et Zr-éthyl.

Ainsi que nous l'avons déjà discuté dans la partie relative à la formation des espèces $Cl_2Zr(alcène)$, il est possible que les hydrogènes des chaînes alkyles portées par le zirconium forment des liaisons agostiques. Dans le cas de l'espèce $\underline{\mathbf{Hyd}}$, nous avons pu trouver que le repliement de la chaîne éthyle conduit à une espèce stable notée $\underline{\mathbf{Hyd}}$ (agostic) qui présente une interaction agostique entre le zirconium et l'un des hydrogènes portés par le carbone en β du zirconium. La distance calculée entre cet hydrogène et le zirconium est de 2.610Å, l'angle Zr-C-C de 96.6°, ce qui est caractéristique d'une liaison agostique pour le zirconium.

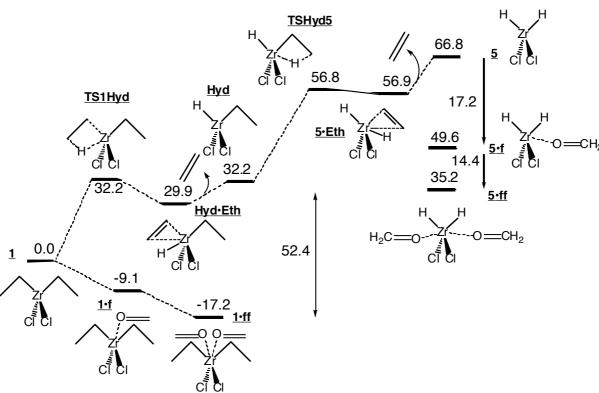


Figure 52: Surfaces de potentiel représentant le passage de Cl₂ZrEt₂ à Cl₂ZrH₂ via un transfert intramoléculaire d'hydrogène. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC.

Le premier transfert est donc particulièrement difficile puisque nécessitant le passage par un état de transition à 32.2 kcal.mol⁻¹ et conduisant à un produit instable. Le second transfert d'hydrogène est similaire sur le plan énergétique à ce premier transfert puisque la barrière est de 24.6 kcal.mol⁻¹ (**TSHyd5**) contre 32.2 kcal.mol⁻¹ pour le premier transfert. L'un des points remarquables dans cette dernière structure est la faible différence entre les deux distances Zr-

H (1.835Å et 1.828Å), qui peut être relié au fait que l'état de transition est de symétrie C_s (plan H-Zr-H).

Cet état de transition est très proche sur le plan structurale de son produit <u>5•Eth</u>, qui ne présente d'ailleurs une différence énergétique qu'en incluant les contributions entropiques. On peut voir le déroulement de la réaction dans le sens inverse et dans ce cas, une fois l'éthylène complexé sur Cl₂ZrH₂ (<u>5</u>), il s'insère très facilement dans la liaison Zr-H. On ne peut évidemment pas s'empêcher de relier ce phénomène à la polymérisation cationique catalysée par le couple Cp₂ZrCl₂/MAO dont il est connu que la barrière d'insertion est faible. ¹⁴¹

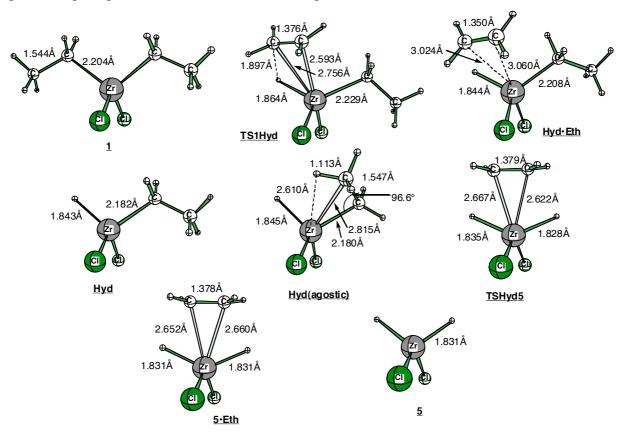


Figure 53 : Structures moléculaires correspondantes à la formation de Cl₂ZrH₂ à partir de Cl₂ZrEt₂.

On trouve finalement que Cl₂ZrH₂ se trouve à 66.8 kcal.mol⁻¹ au-dessus de <u>1</u> et qu'il est donc fortement improbable que le formaldéhyde puisse être réduit par ce type d'espèces. Nous avons pourtant laissé de côté un des paramètres du problème : la présence dans le milieu d'un aldéhyde qui peut venir se complexer sur le métal. Dans le prochain paragraphe, nous allons donc nous intéresser aux différentes complexations possibles du formaldéhyde sur Cl₂ZrEt₂ et Cl₂ZrH₂.

VI.3.2. Complexation du formaldéhyde sur Cl₂ZrH₂ et Cl₂ZrEt₂

Dans un premier temps, nous allons étudier les différents isomères de position qui peuvent être obtenus lors de la complexation d'un et deux formaldéhydes sur Cl_2ZrH_2 (Tableau 33). Pour cela, nous sommes partis de cinq structures idéalisées (i.e. des bi-pyramides à base triangulaire) (Figure 54). Ces cinq structures de départ pour le couple ($ZrCl_2H_2$, formaldéhyde : 5•f) représentent théoriquement l'ensemble des isomères possibles.

Tableau 33: Données énergétiques correspondants à la complexation du formaldéhyde sur Cl_2ZrH_2 selon différentes approches. Les structures sont données au niveau de calcul : B3LYP/BSI

Composé puis conformères	E (u.a.)	ZPC (u.a.)	S (cal/mol)	ΔE (kcal/mol)	Δ(E+ZPC) (kcal/mol)	ΔG à 25°C (kcal/mol)
<u>5.f</u>						
Conf1	-192.34558	0.044022	97.1	61.6	55.5	46.4
Conf2	-192.35519	0.044315	95.3	55.6	49.6	41.1
Conf3	-192.35167	0.043999	96.5	57.8	51.7	42.7
Conf4	-192.35521	0.044379	94.8	55.6	49.7	41.2
Conf5	-192.35172	0.044062	96.2	57.8	51.7	42.8
<u>5.ff</u>						
Conf1	-306.90424	0.074645	110.4	38.9	35.2	38.1
Conf2	-306.89475	0.074782	117.1	44.9	41.3	42.2
Conf3	-306.89472	0.074703	114.3	44.9	41.2	43.0
Conf4	-306.90239	0.074141	111.2	40.1	36.1	38.7
Conf5	-306.90245	0.074151	111.1	40.0	36.0	38.7

Après optimisation, il apparaît qu'il ne reste plus que trois isomères diférents que nous avons noté $\underline{\mathbf{A}}$, $\underline{\mathbf{B}}$ et $\underline{\mathbf{C}}$ dans la Figure 54. L'isomère le plus stable est $\underline{\mathbf{B}}$ et correspond à une complexation du formaldéhyde sous le plan formé par H-Zr-H. Par rapport à $\underline{\mathbf{5}}$, $\underline{\mathbf{5} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{B})}$ est 17.2 kcal.mol⁻¹ plus stable. $\underline{\mathbf{A}}$ correspond à une complexation du formaldéhyde entre les deux chlores et est l'isomère le plus instable. La stabilisation dans ce cas n'est que de 11.3 kcal.mol⁻¹. Ainsi que nous l'avons déjà vu précédemment, l'ouverture de l'angle Cl-Zr-Cl est

un processus défavorable sur le plan énergétique. Enfin, <u>C</u> correspond à une complexation du formaldéhyde dans le plan H-Zr-H et à une stabilisation de 15.1 kcal.mol⁻¹. Il n'existe pas de relation entre la distance Zr-O et la stabilisation puisque la distance Zr-O dans <u>5•f(C)</u> est de 2.2256Å,de 2.317Å dans <u>5•f(B)</u> et de 2.314Å dans <u>5•f(A)</u>.

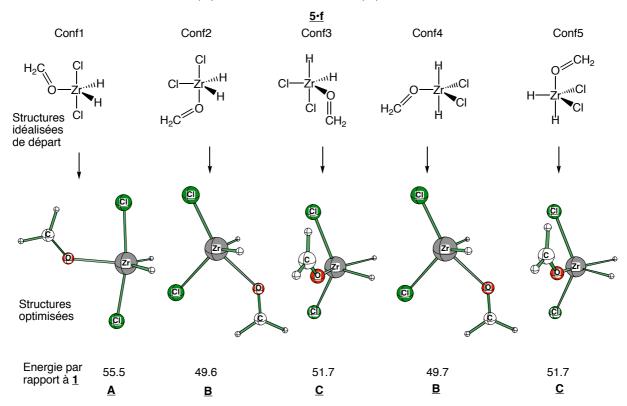


Figure 54 : Différents isomères de position trouvés pour l'espèce <u>5•f</u> à partir de structures idéalisées, au niveau B3LYP/BSI.

Le même type de recherche d'isomères a ensuite été entrepris avec la complexation de deux molécules de formaldéhyde sur <u>5</u>. Les données énergétiques sont rassemblées dans la deuxième partie du Tableau 33. Les structures de départ idéalisées (sous forme d'octaèdre dans ce deuxième cas) et les structures obtenues après optimisation sont représentées Figure 55.

Comme pour <u>5•f</u>, la structure la plus stable est celle où les deux formaldéhydes viennent se complexer au-dessus et en dessous du plan formé par H-Zr-H : ceci correspond à la structure <u>5•ff(A)</u> dans la Figure 55. Par rapport à <u>5</u>, le gain est alors de 31.6 kcal.mol⁻¹ ou encore de 14.4 kcal.mol⁻¹ par rapport à <u>5.f(B)</u>. La complexation du deuxième formaldéhyde est donc plus faible que la complexation du premier (pour mémoire -17.2 kcal.mol⁻¹). La deuxième solution pour complexer deux formaldéhydes sur <u>5</u> consiste à positionner les oxygènes des formaldéhydes dans le plan H-Zr-H : c'est la structure <u>5•ff(C)</u>. Ce type de complexe n'est que

légèrement plus instable que <u>5•ff(A)</u>: 0.8 kcal.mol⁻¹ en l'occurrence. Enfin et comme pour <u>5•f</u>, le complexe le plus instable est celui où l'angle Cl-Zr-Cl est le plus ouvert pour permettre la complexation des formaldéhydes : il s'agit de <u>5•ff(B)</u> qui se situe à –25.6 kcal.mol⁻¹ par rapport à <u>5</u>.

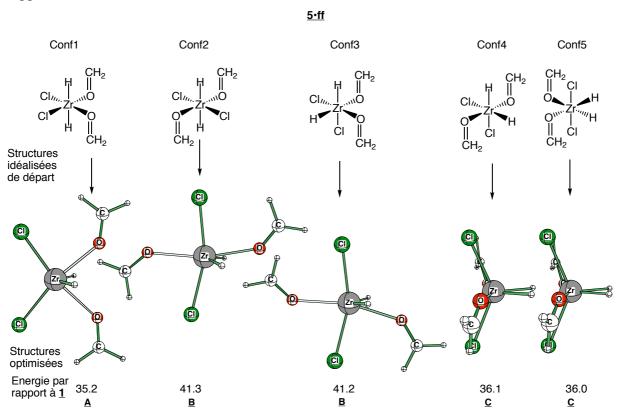


Figure 55: Différents isomères de position trouvés pour l'espèce <u>5•ff</u> à partir de structures idéalisées, au niveau B3LYP/BSI.

Nous allons maintenant passer à l'étude des différents isomères de positions pour l'espèce Cl_2ZrEt_2 sur laquelle un ou deux formaldéhydes viennent se complexer (**1•f** et **1•ff**). Cela revient formellement à utiliser les mêmes structures de départ idéalisées tout en remplaçant les hydrogènes par des chaînes éthyles. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 34.

Tableau 34: Données énergétiques correspondants à la complexation du formaldéhyde sur Cl_2ZrEt_2 selon différentes approches. Les structures sont données au niveau de calcul: B3LYP/BSI

Composé puis conformères	E (u.a.)	ZPC (u.a.)	S (cal/mol)	ΔE (kcal/mol)	Δ(E+ZPC) (kcal/mol)	ΔG à 25°C (kcal/mol)
<u>1.f</u>						
Conf1	-349.6461	0.158796	136.3	-9.9	-7.9	2.5
Conf2	-349.64821	0.159053	133.3	-11.2	-9.1	2.2
Conf3	-349.64438	0.158149	134.3	-8.8	-7.3	3.7
Conf4	-349.64608	0.158793	136.0	-9.9	-7.9	2.6
Conf5	-349.64608	0.158757	134.9	-9.9	-7.9	2.9
<u>1.ff</u>						
Conf1	-464.1873	0.189714	143.2	-21.6	-17.0	7.3
Conf2	-464.18122	0.189699	143.9	-17.8	-13.2	10.9
Conf3	-464.18134	0.188106	150.9	-17.9	-14.3	7.7
Conf4	-464.17681	0.189362	142.7	-15.1	-10.7	13.8
Conf5	-464.18056	0.187573	153.9	-17.4	-14.2	7.0

Comme pour <u>5•f</u> et <u>5•ff</u>, nous retrouvons un isomère de <u>1•f</u> correspondant à la complexation du formaldéhyde entre les deux chlores (structure $1 ext{•}f(A)$, Figure 56). L'énergie de complexation du formaldéhyde est alors égale à -7.9 kcal.mol⁻¹. En partant de la configuration 2 (Figure 56), on obtient l'isomère le plus stable pour $1 ext{•}f(B)$ se situe à -9.1 kcal.mol⁻¹ par rapport à $1 ext{•}L$ formaldéhyde est alors complexé sous le plan formé par les chaînes éthyles et le zirconium. Enfin, le troisième isomère trouvé ($1 ext{•}f(C)$) correspond à la complexation du formaldéhyde dans le plan formé par le zirconium et les deux chaînes éthyles, en opposition d'une des chaînes éthyles. C'est le plus instable des isomères, puisqu'il se situe à -7.3 kcal.mol⁻¹.

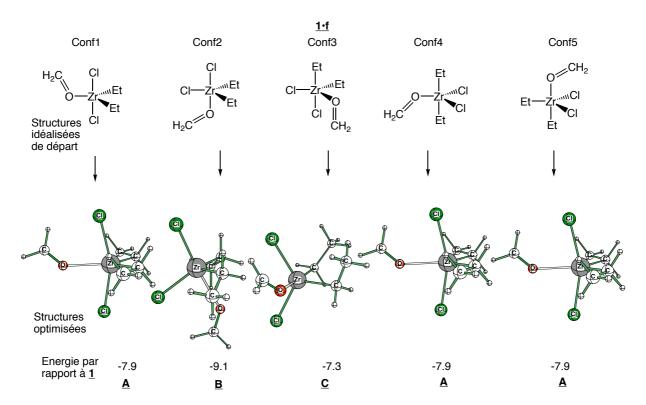


Figure 56: Différents isomères de position trouvés pour l'espèce <u>1•f</u> à partir de structures idéalisées, au niveau B3LYP/BSI.

Alors que pour les trois premières recherches d'isomères de position, nous n'avions trouvé que trois minima différents, il n'en est pas de même pour l'étude des isomères de <u>1•ff</u>. À partir des cinq structures octaédriques utilisées comme point de départ, cinq minima ont pu être trouvés (Figure 57).

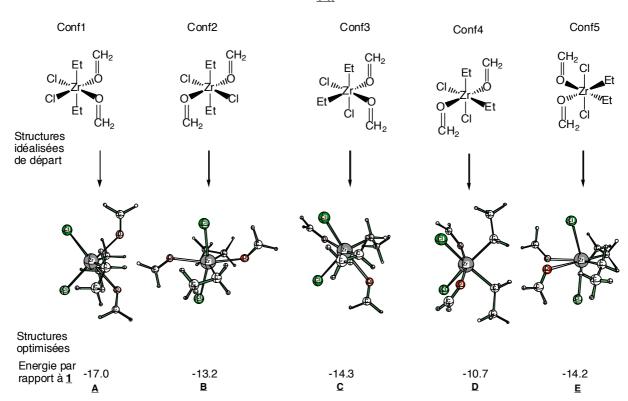


Figure 57: Différents isomères de position trouvés pour l'espèce <u>1•ff</u> à partir de structures idéalisées, au niveau B3LYP/BSI.

Comme dans les cas précédents, la structure où les formaldéhydes se complexent au-dessus et en dessous du plan formé par les chaînes alkyles et le zirconium est la plus stable (1•ff(A), -17.0 kcal.mol⁻¹). La structure suivante en termes de stabilité correspond à une structure mixte : l'un des deux formaldéhydes est complexé de la même manière que dans 1•ff(A) tandis que le second est complexé à 90° du plan formé par les chlores et le zirconium (1•ff(C), -14.3 kcal.mol⁻¹). La structure suivante (1•ff(E), -14.2 kcal.mol⁻¹) correspond aux deux formaldéhydes complexés à 90° du plan formé par les chlores et le zirconium, cette fois-ci des deux côtés du plan. La structure suivante (1•ff(B), -13.2 kcal.mol⁻¹) est plus instable car elle montre, ainsi que nous l'avons déjà vu, un formaldéhyde complexé entre les deux chlores. Cette déformation liée à l'angle Cl-Zr-Cl est donc défavorable dans les quatre cas étudiés ici. Le second formaldéhyde dans 1•ff(B) est en opposition du premier et se complexe entre les deux chaînes alkyles. Enfin, le dernier isomère (1•ff(D), -10.7 kcal.mol⁻¹) est plus original, puisque le mode de complexation des formaldéhydes observé dans ce cas n'a été obtenu que pour ce complexe. Il pourrait se rapprocher de 1•ff(E) mais ce qui le différencie

particulièrement par rapport aux autres complexes vient du fait que les quatre liaisons covalentes ne forment pas un tétraèdre, mais un quasi-octaèdre.

Ces quatre recherches d'isomères nous permettent de mieux comprendre comment un aldéhyde vient se complexer sur une espèce du type Cl_2ZrX_2 (X=H, Et). Il apparaît que le même type de structure est toujours favorisée : elle correspond à une déformation minimale de la partie Cl-Zr-Cl et à une complexation du formaldéhyde au-dessus et en dessous du plan formé par X-Zr-X.

Cette étude n'a pas seulement été entreprise dans le dessein de comprendre le mode de complexation du formaldéhyde mais aussi pour vérifier que le passage de Cl_2ZrEt_2 à Cl_2ZrH_2 est extrêmement difficile. Tout d'abord, il faut noter que comme dans le cas du diméthyléther et de la triméthylphosphine, la complexation de deux formaldéhydes est le processus le plus favorable : -9.1 kcal.mol⁻¹ pour 1-f(B) contre -17.0 kcal.mol⁻¹ pour 1-ff(A) et 49.6 kcal.mol⁻¹ pour 5-ff(B) contre 35.2 kcal.mol⁻¹ pour 5-ff(A). En l'absence de formaldéhyde, nous trouvions une différence de 66.8 kcal.mol⁻¹ entre 1 et 5. En présence d'un formaldéhyde, la différence entre les deux meilleurs isomères est calculée égale à 58.7 kcal.mol⁻¹ et en présence de deux formaldéhydes, la meilleure différence vaut 52.2 kcal.mol⁻¹. Autrement dit, même si la présence du formaldéhyde contribue plus à la stabilisation de l'espèce 5 qu'à celle de Cl_2ZrEt_2 , il n'en reste pas moins qu'une telle enthalpie de réaction interdit toute génération de 5 à partir de 1.

VI.3.3. Hydrométallation via un mécanisme concerté

Nous avons vu dans l'introduction de cette sous partie que deux hypothèses allaient être étudiées pour expliquer la réactivité en milieu apolaire. La première hypothèse qui consistait à passer par un intermédiaire présentant une liaison Zr-H vient d'être éliminé : la création d'une liaison Zr-H et d'une liaison π C=C ne permet pas de compenser la perte d'une liaison C-H et d'une liaison Zr-C (Figure 52). En effet, la liaison Zr-H présente approximativement la même force que la liaison Zr-C¹⁴² mais la liaison π C=C (84 kcal/mol) est plus faible d'environ 17,1 kcal/mol que la liaison C-H (101,1 kcal/mol). Dans le paragraphe précédent, il a été montré que la complexation du formaldéhyde ne stabilise pas de manière suffisante Cl_2ZrH_2 pour expliquer sa formation. Par contre, il est clair que les espèces 1•f(B) et 1•ff(A) constituent de meilleurs points de départ pour notre étude.

Pour commencer, nous allons partir de l'espèce <u>1•f</u> pour dégager le mécanisme. Les résultats obtenus alors sont résumés dans la Figure 58. Ainsi que nous l'avons vu, dans <u>1•f(B)</u> le formaldéhyde est complexé au-dessous du plan formé par le zirconium et les chaînes alkyles. En modifiant le dièdre Cl-Zr-O-C pour amener le formaldéhyde vers l'une des deux chaînes alkyles et en allongeant la distance C-H, on obtient l'état de transition <u>TS16</u>. Celui-ci est caractérisé par le fait que les six atomes impliqués dans la modification chimique sont dans le même plan (Zr-O-C-H-C-C). Pour passer de <u>1•f</u> à <u>6</u>, la barrière est donc de 10.0 kcal/mol.

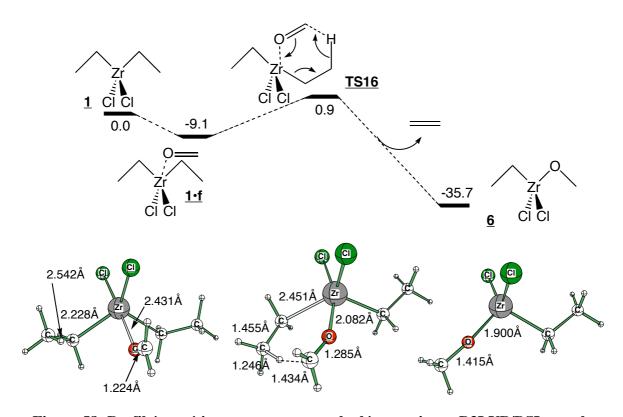


Figure 58: Profil énergétique et structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la première étape de la réaction d'hydrométallation en présence d'un seul formaldéhyde.

Une fois l'hydrogène transféré, on a dégagement d'éthylène en phase gaz et création de <u>6</u>, l'enthalpie de réaction étant de –26.6 kcal.mol⁻¹. Si on prend en compte les effets entropiques, on obtient une valeur d'enthalpie libre de –33.3 kcal.mol⁻¹. Cette réaction est donc très largement favorisée thermodynamiquement. On peut d'ailleurs voir cela plus formellement par le remplacement d'un des deux groupes CH₂ dans <u>1</u> par un oxygène dans <u>6</u>. ceci revient à dire que ce remplacement permet de gagner -35.7 kcal.mol⁻¹. Le calcul des orbitales moléculaires d'un système modèle, en l'occurrence H₃ZrOH, montre en effet que l'oxygène interagit via ses paires libres avec deux orbitales d vacantes du zirconium (Schéma 85). Ceci

explique aussi pourquoi dans le complexe $\underline{\mathbf{6}}$, l'angle Zr-O-C est de 172.5°. Ceci est à rapprocher de l'analyse qui a été faite pour le pliage des espèces L_2M (éthène) (§ V.2.2).

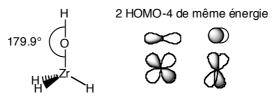


Schéma 85

Passons maintenant à la transformation à partir de <u>1•ff</u>. Nous avons vu dans l'étude conformationnelle que cette espèce constitue le meilleur point de départ pour la réaction d'hydrométallation. L'importance de cette espèce nous a conduit à étudier tous les états de transition pouvant être obtenus à partir des cinq isoméres de position de <u>1•ff</u>. Les données sont rassemblées dans le Tableau 35 et les structures des différents isomères dans la Figure 59.

Tableau 35: Données énergétiques correspondantes aux différents isomères de configuration de <u>1•ff</u> et <u>TS16•f</u>. La dernière colonne correspond à l'énergie d'activation.

		<u>1•ff</u>			<u>TS16•f</u>		A A (E + 7DC)
Composé		ZPC	Δ (E+ZPC)	F ()	ZPC	Δ (E+ZPC)	$\Delta\Delta$ (E+ZPC)
	E (u.a.)	(u.a.)	(kcal/mol)	E (u.a.)	(u.a.)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
A	-464.18730	0.189714	-17.0	-464.17024	0.186926	-8.1	9.0
В	-464.18122	0.189699	-13.2	-464.16646	0.186701	-5.9	7.4
C	-464.18134	0.188106	-14.3	-464.16647	0.187488	-5.4	8.9
D	-464.17681	0.189362	-10.7	-464.16605	0.187747	-5.0	5.7
E	-464.18056	0.187573	-14.2	-464.16255	0.187227	-3.1	11.1

La configuration A, qui correspond à l'isomère le plus stable de <u>1•ff</u> (-17.0 kcal.mol⁻¹), conduit à l'isomère le plus stable de l'état de transition <u>TS16•f</u> (-8.1 kcal.mol⁻¹). Les configurations B et C de <u>1•ff</u> conduisent à des états de transition moins stables, mais l'énergie d'activation est réduite (7.4 kcal.mol⁻¹ pour B et 8.9 kcal.mol⁻¹ pour C contre 9.0 kcal.mol⁻¹ pour A). L'isomère D est plus particulièrement intéressant puisque la barrière d'activation qui lui est associée est dans ce cas de seulement 5.7 kcal.mol⁻¹. Autrement dit, il n'y a pas de corrélation entre la stabilité relative du pré-minimum associatif et l'énergie d'activation. La configuration E montre enfin pour l'état de transition un phénomène

relativement rare dans le cadre de la chimie étudiée ici : une interaction agostique entre la chaîne éthyle non réactive et le zirconium. Il semble donc que cet état de transition, le plus instable de la série, soit potentiellement stabilisé par cette interaction agostique.

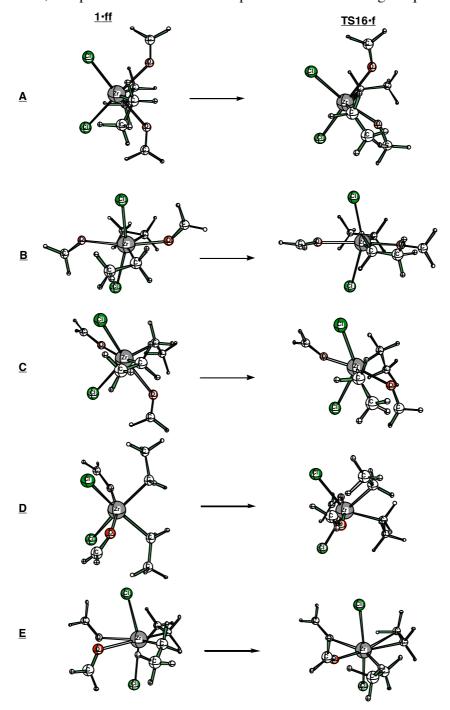


Figure 59: Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la première étape de la réaction d'hydrométallation en présence de deux formaldéhydes, les énergies correspondantes aus différents isomères sont données dans le Tableau 35.

A ce stade, nous savons que la première transformation de formaldéhyde en groupe méthoxy lié au zirconium procède via un état de transition à six-centres à partir d'un complexe double

de formaldéhyde sur Cl₂ZrEt₂. Pour accéder au produit final, il faut encore transférer un second hydrogène depuis la derrière chaîne alkyle sur un formaldéhyde.

Tableau 36: Données énergétiques correspondant à la formation de $Cl_2Zr(OMe)_2$ à partir de Cl_2ZrEt_2 . Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant l'éthène et le formaldéhyde lorsqu'il y a lieu.

Composó	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
Composé	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
$ZrCl_2Et_2(\underline{1})$	-235.107800	0.128870	117.6			
Ethylene	-78.593274	0.050930	52.4			
Formaldéhyde	-114.522500	0.026761	53.6			
<u>1•f</u>	-349.648210	0.159053	133.3	-11.2	-9.1	2.2
<u>1•ff</u>	-464.187300	0.189714	143.2	-21.6	-17.0	7.3
<u>TS16</u>	-349.630480	0.157199	124.3	-0.1	0.9	14.9
<u>TS16•f</u>	-464.170240	0.186926	138.1	-10.9	-8.1	17.8
<u>6</u>	-271.096560	0.107379	118.3	-37.4	-35.7	-35.5
<u>6•f</u>	-385.639150	0.137333	134.0	-50.0	-46.3	-34.8
<u>6•ff</u>	-500.174150	0.167081	147.4	-57.8	-52.2	-28.8
TS67	-385.613350	0.135368	126.6	-33.8	-31.3	-17.6
<u>TS67•f</u>	-500.154870	0.165284	136.9	-45.7	-41.3	-14.7
<u>7</u>	-307.079760	0.085668	116.3	-71.2	-68.0	-66.9
<u>7•f</u>	-421.621010	0.115088	133.7	-83.0	-78.1	-66.2
<u>7•ff</u>	-536.159030	0.144292	154.7	-92.7	-86.3	-64.6

Le Tableau 36 reprend les données de la première hydrométallation pour les isomères de plus basse énergie et les complète avec les données de la seconde hydrométallation. Les structures de la seconde hydrométallation sont visibles dans la Figure 60.

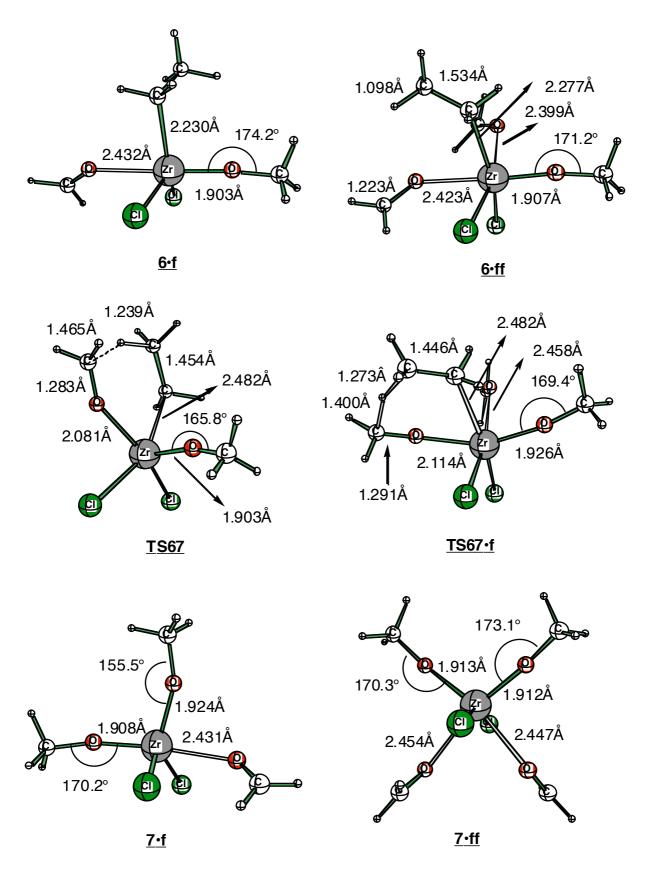


Figure 60: Structures moléculaires correspondantes à la seconde hydrométallation, soit la formation de $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{OMe})_2$.

À partir de <u>6•f</u>, il est possible d'obtenir $Cl_2Zr(OMe)_2$ (<u>7</u>) de la même manière que <u>6</u> a pu être obtenu à partir de <u>1•f</u>. L'état de transition <u>TS67</u> présente de grandes similitudes avec <u>TS16</u>. Ainsi si l'on compare les distances pour le cycle où s'effectue l'échange d'hydrogène, les valeurs sont respectivement les suivantes pour <u>TS16</u> et <u>TS67</u>: Zr-C 2.451Å, 2.482Å; C-C 1.455Å, 1.454Å; C-H 1.246Å, 1.239Å; H-C 1.434Å, 1.465Å; C-O 1.285Å, 1.283Å; O-Zr 2.082Å, 2.081Å. Le remplacement d'une chaîne éthyle par un groupe méthoxy a donc un impact négligeable sur les géométries du reste du système. Par contre, la barrière d'activation passe de 10.0 kcal.mol⁻¹ à 15.2 kcal.mol⁻¹. Pour la première hydrométallation, nous avions remarqué que la barrière est plus faible lorsque deux formaldéhydes sont complexés sur le centre métallique. Même si l'état de transition <u>TS67</u> permet d'expliquer assez facilement la formation de <u>7</u>, il nous paraît judicieux d'envisager la complexation d'un autre formaldéhyde sur <u>6•f</u>.

Cette complexation d'un second formaldéhyde sur <u>6•f</u> conduit à <u>6•ff</u>, qui est plus stable par seulement 5.9 kcal.mol⁻¹. Il s'agit là d'une valeur identique à celle que nous avons déjà trouvée au cours de ces travaux, puisque par exemple le passage de <u>1e•O</u> à <u>1e•OO</u> entraîne une stabilisation de 5.4 kcal.mol⁻¹ ou encore comme nous venons de le voir le passage de <u>1•f</u> à <u>1•ff</u> qui est stabilisant par 8.1 kcal.mol⁻¹. En outre cette stabilisation de <u>6</u> en <u>6•ff</u> entraîne une diminution non négligeable de la barrière d'activation puisque celle-ci passe à 10.9 kcal.mol⁻¹ (<u>TS67•f</u>).

La Figure 61 reprend sous forme de profil énergétique les deux hydrométallations consécutives. On peut y voir que l'enthalpie de réaction est particulièrement importante puisque le passage de <u>1•ff</u> à <u>7•ff</u> entraîne un gain de 69.3 kcal.mol⁻¹. On peut aussi constater que les états de transition <u>TS16</u> et <u>TS67</u>, bien que n'étant pas les plus bas en énergie, rendent bien compte des états de transition <u>TS16•f</u> et <u>TS67•f</u>.

Nous comprenons désormais comment se déroule la réaction d'hydrométallation en milieu apolaire avec un substrat modèle (le formaldéhyde). L'hypothèse du passage par un hydrure ou un di-hydrure de zirconium a été éliminée pour faire place à un mécanisme passant par des états de transition concertés à six centres, présentant des barrières d'activation de l'ordre de 10 kcal.mol⁻¹ accompagné d'une enthalpie de réaction importante. Comme pour la cyclisation en milieu polaire, nous allons maintenant voir les modifications apportées par la prise en compte des substrats plus réalistes (benzaldéhyde et fulvène).

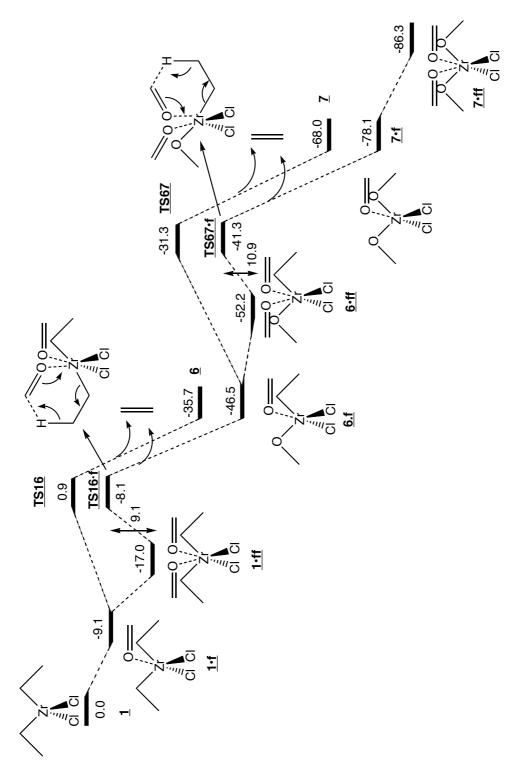


Figure 61: Profil énergétique reprenant l'ensemble des données de plus basse énergie obtenues pour les deux étapes consécutives de la réaction d'hydrométallation en présence de formaldéhyde. Niveau de calcul :B3LYP/BSI. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC.

VI.3.4. Réduction du benzaldéhyde par Cl₂ZrEt₂

La simulation précédente de la réactivité en milieu apolaire a été effectuée avec un substrat modèle qui présentait l'avantage de sa petite taille et donc d'une grande possibilité d'exploration de l'espace conformationnel. L'inconvénient principal réside dans le fait que la présence d'un groupement phényle dans la réalité peut modifier la situation d'un point de vue stérique et/ou électronique.

Nous avons donc procédé au remplacement du formaldéhyde par le benzaldéhyde (pour différencier les structures, un suffixe **B** sera ajouté). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 37 ou sous forme de profil énergétique dans la Figure 62.

Tableau 37: Données énergétiques correspondant à la formation de $Cl_2Zr(OBz)_2$ à partir de Cl_2ZrEt_2 en présence de benzaldéhyde. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé $\underline{1}$ et en ajoutant l'éthène et le benzaldéhyde lorsqu'il y a lieu.

Commoné	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
Composé	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
$ZrCl_2Et_2$ (1)	-235.107800	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
Ethylene	-78.593274	0.05093	52.4			
Benzaldéhyde	-345.560160	0.110735	79.4			
<u>1•B</u>	-580.691160	0.241987	159.2	-14.6	-13.1	-1.8
<u>1•BB</u>	-926.268890	0.355124	194.8	-25.6	-22.6	1.7
TS16B	-580.660000	0.239039	149.5	5.0	4.6	18.8
<u>TS16B•B</u>	-926.241090	0.351216	189.6	-8.1	-7.6	18.3
<u>6B</u>	-502.114260	0.18984	142.8	-24.8	-24.1	-23.6
<u>6B•B</u>	-847.699700	0.302614	181.8	-40.7	-38.7	-26.1
<u>6B•BB</u>	-1193.273800	0.414892	226.9	-49.4	-46.5	-23.7
TS67B	-847.661900	0.299628	173.0	-17.0	-16.8	-1.7
<u>TS67B•B</u>	-1193.244000	0.411782	213.6	-30.7	-29.7	-3.0
<u>7B</u>	-769.115690	0.250443	164.4	-46.5	-45.3	-43.1
<u>7B•B</u>	-1114.699100	0.362632	210.6	-61.1	-59.0	-46.9

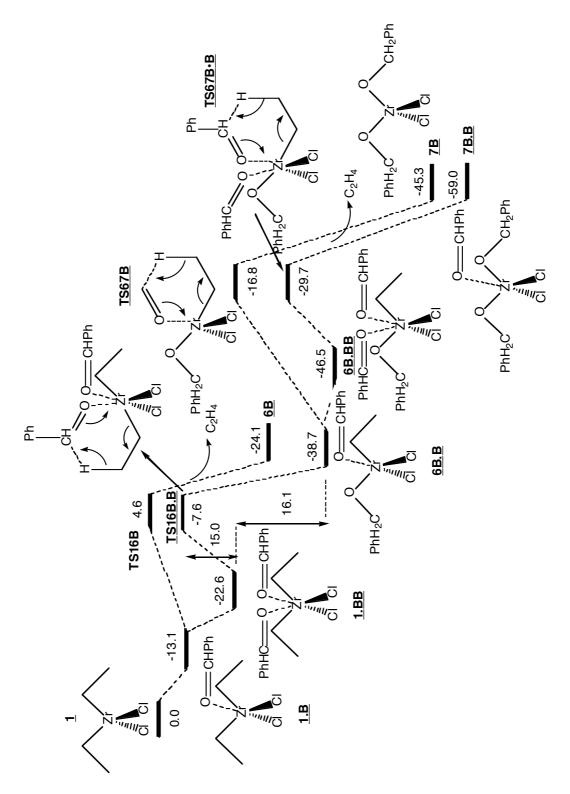


Figure 62: Profil énergétique obtenu pour les deux étapes consécutives de la réaction d'hydrométallation en présence de benzaldéhyde. Niveau de calcul :B3LYP/BSI. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC.

La première remarque concerne les espèces **1•B** et **1•BB**. Alors que **1•f** et **1•ff** se situaient respectivement à -9.1 et -17.2 kcal.mol⁻¹ de **1**, **1•B** et **1•BB** se situent à -13.1 et -22.6 kcal.mol⁻¹ de **1**. La complexation du benzaldéhyde sur **1** est donc plus favorable que la complexation du formaldéhyde. Ceci est confirmé par les données géométriques (Figure 63). Alors que dans **1•f** la distance Zr-O est de 2.431Å, elle passe à 2.352Å dans **1•BB**. Pour les complexes doubles, on observe la même tendance : 2.404Å et 2.354Å pour **1•ff** contre 2.317Å et 2.355Å pour **1•BB**.

Cette plus grande stabilisation des pré-complexes associatifs se traduit aussi par une augmentation de l'énergie d'activation pour le transfert intramoléculaire d'hydrogène. Ainsi, alors que dans le cas du formaldéhyde, l'énergie d'activation était de 10.0 kcal.mol⁻¹ en présence d'un seul formaldéhyde (<u>TS16</u>), elle passe à 19.6 kcal.mol⁻¹ en présence d'un seul benzaldéhyde (<u>TS16B</u>). La situation s'améliore en présence de deux benzaldéhydes, comme dans le cas des formaldéhydes, puisque la barrière passe alors à 15.0 kcal.mol⁻¹ (<u>TS16B•B</u>).

L'enthalpie de réaction est aussi en diminution, que ce soit dans le cas où un benzaldéhyde est complexé ou avec deux benzaldéhydes. Avec un seul formaldéhyde, l'enthalpie de réaction est de –26.6 kcal.mol⁻¹, avec le benzaldéhyde de –11.0 kcal.mol⁻¹. En présence de deux formaldéhydes, l'enthalpie de réaction est de –29.3 kcal.mol⁻¹, avec deux benzaldéhydes de –16.1 kcal.mol⁻¹.

Passons maintenant à la deuxième étape d'hydrométallation. Le point de départ est l'espèce **6B•B** qui est obtenue directement depuis **1•BB** par l'état de transition **TS16B•B**. De par la présence d'un benzaldéhyde complexé sur le zirconium dans **6B•B**, on peut directement transférer l'hydrogène depuis la chaîne éthyle sur le benzaldéhyde. Ceci coûte 21.9 kcal.mol⁻¹ via l'état de transition **TS67B** (Figure 64). Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour le premier échange d'hydrogène en présence d'un seul benzaldéhyde (19.6 kcal.mol⁻¹). La présence d'un second benzaldéhyde pour la deuxième hydrométallation semble donc cruciale. Nous avons donc ajouté un autre benzaldéhyde sur **6B•B**, ce qui nous conduit à l'espèce **6B•BB**. Cette dernière espèce est plus stable de 7.8 kcal.mol⁻¹. Pour rappel, dans le même cadre mais avec les formaldéhydes, nous avons trouvé une valeur de 5.7 kcal.mol⁻¹. Comme pour l'espèce **1**, la complexation du benzaldéhyde sur **6B** semble donc être plus favorable que celle du formaldéhyde.

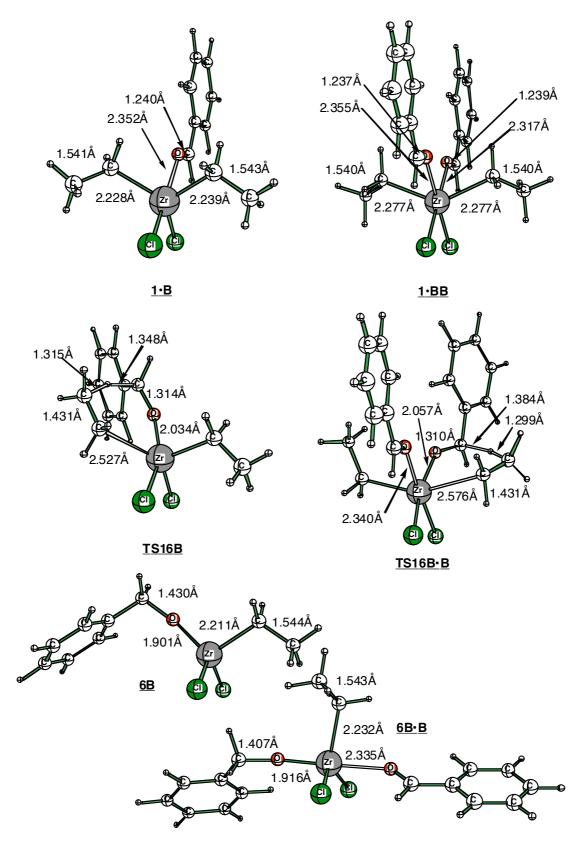


Figure 63: Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la première étape de la réaction d'hydrométallation en présence de benzaldéhyde.

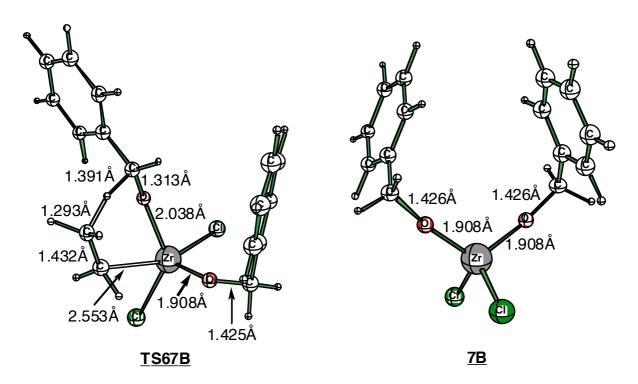


Figure 64: Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la seconde étape de la réaction d'hydrométallation en présence d'un seul benzaldéhyde.

À partir de <u>6B.BB</u>, nous avons pu trouver un état de transition (<u>TS67B•B</u>, Figure 65) qui permet de connecter cette dernière espèce à <u>7B•B</u>, produit final de la réaction. L'énergie d'activation est de 16.8 kcal.mol⁻¹ et l'enthalpie de –12.5 kcal.mol⁻¹. La valeur de l'énergie d'activation est environ deux fois plus élevée que dans le cas similaire du formaldéhyde et les énergies de réaction réduites.

Cette étude de la réaction d'hydrométallation avec le benzaldéhyde en tant que substrat nous permet de voir de substantielles modifications par rapport au cas modèle des formaldéhydes qui a été traité précédemment. Nous nous sommes donc interrogés sur les raisons qui font que les barrières sont plus importantes et les enthalpies de réaction réduites avec le benzaldéhyde. Étant donné que pour la cyclisation en milieu polaire, nous avions noté une augmentation spécifique de l'énergie d'activation des fulvènes, nous allons d'abord vérifier s'il en est de même pour la réaction d'hydrométallation en milieu apolaire avant de revenir sur le cas du benzaldéhyde et d'expliquer pourquoi le benzaldéhyde diffère tant du formaldéhyde.

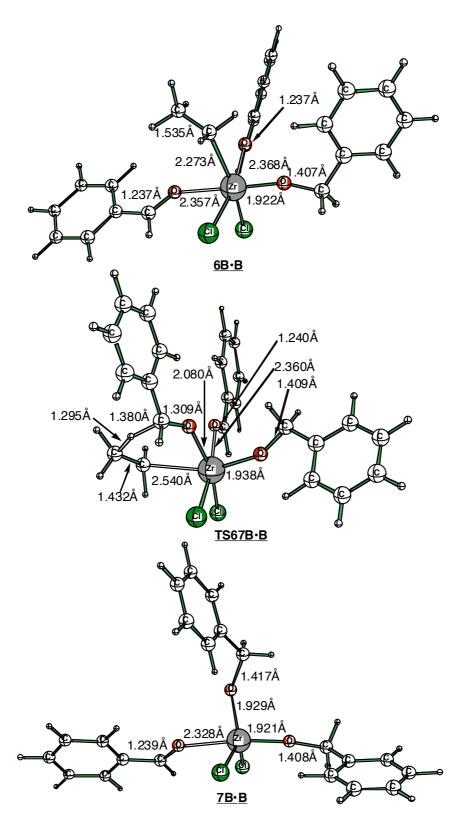


Figure 65: Structures calculées au niveau B3LYP/BSI pour la seconde étape de la réaction d'hydrométallation en présence de deux benzaldéhydes.

VI.3.5. Réduction du diméthylfulvène par Cl₂ZrEt₂

La première chose que nous avons remarqué en étudiant cette réduction est l'absence d'un pré-complexe associatif entre un diméthylfulvène et Cl_2ZrEt_2 , au contraire de ce qui a été observé avec le formaldéhyde et le benzaldéhyde et ceci en dépit de plusieurs essais sur différentes géométries. On passe donc directement par l'état de transition <u>TS16F</u> pour obtenir <u>6F</u> (Tableau 38).

Tableau 38: Données énergétiques correspondant à la formation de $Cl_2Zr(i-PrCp)_2$ (7F) à partir de Cl_2ZrEt_2 en présence de diméthylfulvène. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les valeurs relatives sont obtenues en prenant comme référence le composé 1 et en ajoutant l'éthène et le diméthylfulvène lorsqu'il y a lieu.

Composé	Е	ZPC	S	ΔΕ	Δ (E+ZPC)	ΔG à 25°C
	(u.a.)	(u.a.)	(cal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
ZrCl2Et2 (<u>1</u>)	-235.107799	0.128870	117.6	0.0	0.0	0.0
diméthylfulvène	-310.852390	0.153803	86.4			
TS16F	-545.927040	0.283953	145.2	20.8	21.6	39.1
<u>6F</u>	-467.415140	0.234322	131.8	-30.3	-28.6	-22.7
TS67F	-778.208650	0.389106	165.4	6.7	8.9	30.6
<u>7F</u>	-699.708620	0.339945	157.6	-51.8	-48.5	-40.1

La barrière d'activation est de 21.6 kcal.mol⁻¹. Cette valeur importante par rapport aux cas précédents peut être reliée aux paramètres géométriques de l'état de transition **TS16F**: on constate en effet une faible activation de la distance C-H en cours de rupture (1.165Å).

L'enthalpie de réaction pour la création de la première liaison C-H et la complexation du cyclopentadiènyle est de -28.6 kcal.mol⁻¹. La seconde hydrométallation n'apporte que -19.9 kcal.mol⁻¹ avec en outre une barrière d'activation de 37.5 kcal.mol⁻¹. Cette valeur importante s'accompagne par des distances Zr-Cl importantes dans l'état de transition **TS67F** (2.628Å et 2.607Å, Figure 66).

Nous notons donc des différences importantes quant aux comportements des fulvènes par rapport aux cas des aldéhydes. Dans la partie suivante, nous allons comparer les effets des

différents substrats et les deux chemins réactionnels (polaire, apolaire) afin de mieux comprendre la réactivité de ce système.

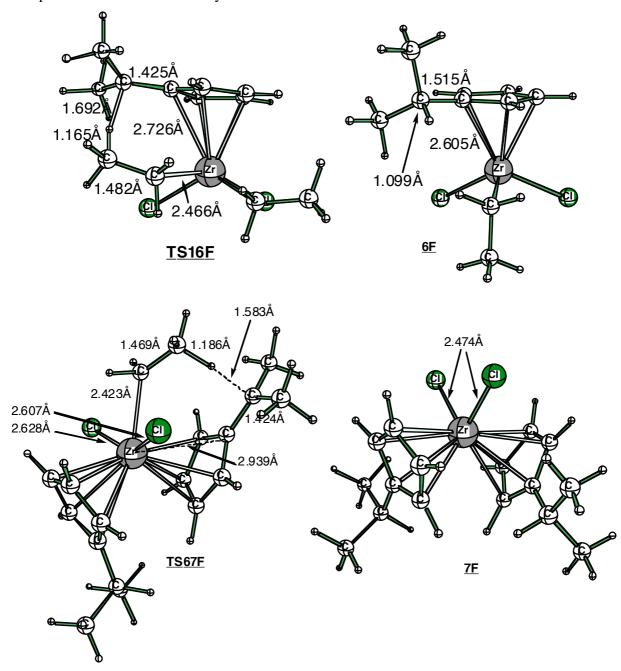


Figure 66: Structures calculées pour la réaction d'hydrométallation lorsque le substrat est le diméthylfulvène.

VI.4. Comparaison des deux chemins et effets des substrats.

VI.4.1. Comparaison des deux chemins

Pour l'instant, nous nous sommes contentés d'observer séparément le comportement en milieu polaire et en milieu apolaire. Pourtant nous avons vu qu'en milieu polaire, l'étape cinétiquement limitante qu'est la β -élimination est favorisée par la présence de ligands donneurs complexés sur le zirconium. Or il se trouve que le formaldéhyde ou le benzaldéhyde peut parfaitement remplir ce rôle tout comme le font le diméthyléther ou la triméthylphosphine, puisqu'il s'agit de ligands σ -donneurs.

Il s'agit donc de vérifier qu'en présence d'un aldéhyde, la β -élimination ne devient pas favorisée par rapport au transfert intramoléculaire d'hydrogène sur le carbone du carbonyle. Pour cela, il suffit de calculer l'état de transition de β -élimination en présence de deux formaldéhydes et de comparer la valeur de l'énergie d'activation à la valeur obtenue pour la première hydrométallation.

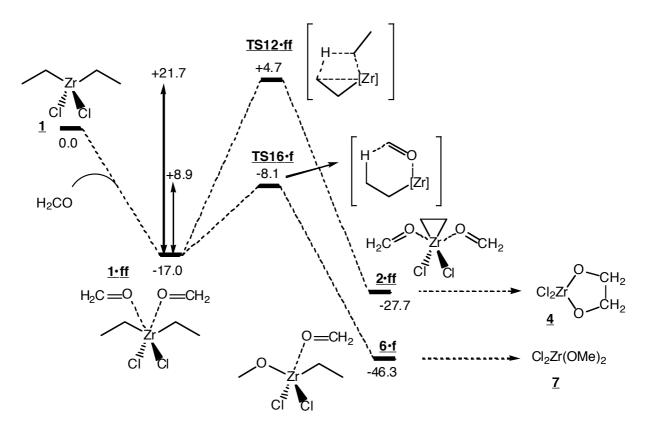


Figure 67: Comparaison des chemins réactionnels en milieu polaire et en milieu polaire, le formaldéhyde mimant le rôle du ligand donneur en milieu polaire.

Les données obtenues dans ce cadre sont résumées sous la forme d'un profil énergétique dans la Figure 67. Les structures calculées et les principaux paramètres géométriques pour les deux nouveaux complexes organométalliques nécessaires pour cette comparaison sont visibles dans la Figure 68.

On voit que l'on retrouve le même comportement vis-à-vis de la β -élimination pour le formaldéhyde que celui qui avait été observé avec le diméthyléther. L'énergie d'activation est de 21.7 kcal.mol⁻¹ au lieu de 20.2 kcal.mol⁻¹ (les paramètres géométriques sont d'ailleurs sensiblement égaux, voir la Figure 68). Les deux formaldéhydes stabilisent le produit de la réaction de β -élimination (**2-ff**) de manière légèrement supérieure à l'effet des diméthyéthers (-27.7 vs -23.7 kcal.mol⁻¹). La formation de $Cl_2Zr(alkene)$ peut donc être envisagée dans une solution apolaire d'hydrocarbures. Néanmoins, l'étape initiale d'hydrométallation des aldéhydes (pour former <u>6-f</u> par exemple) est plus exothermique, que la formation de <u>2-ff</u> (voir Figure 67) et par suite de $\underline{4}$ ($\Delta H^{\neq} = +8.9 \ vs +21.7 \ kcal.mol^{-1}$). Notre comparaison est donc cohérente avec les données expérimentales où le produit d'hydrométallation est détecté

uniquement dans un solvant apolaire et le produit de cyclisation uniquement à partir d'une réaction dans un milieu polaire.

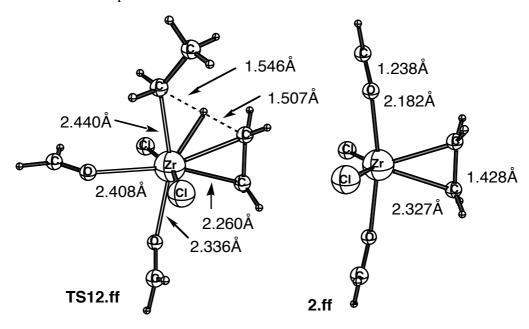


Figure 68: Structures calculées pour la réaction de β -élimination assistée par deux molécules de formaldéhydes.

VI.4.2. Effet des substrats sur la réactivité en milieu apolaire

Ainsi que nous l'avons vu, le remplacement du formaldéhyde par un substrat plus réaliste engendre des modifications parfois importantes sur les énergies relatives (énergies d'activation et enthalpie de réaction). Les effets peuvent être de deux ordres : stériques de par la taille importante d'un groupement phényle ou électronique avec en particulier les effets de conjugaison. En effet, pour les deux processus (polaire et apolaire), la conjugaison des substrats benzaldéhyde et diméthylfulvène est perdue au cours de la réaction.

Nous avons rassemblé les informations essentielles pour effectuer l'analyse des effets des substrats dans le Tableau 39. Pour chaque transformation, nous donnons l'énergie d'activation la plus faible qui a été trouvée ainsi que l'enthalpie de réaction. Les deux valeurs pour le processus de β -élimination sont rappelées, même si elles sont identiques dans les trois cas, puisque c'est alors le solvant qui intervient pour déclencher la réaction.

Tableau 39: Principaux paramètres énergétiques pour les deux types de réactivité (polaire, apolaire) en fonction du substrat. Niveau de calcul : B3LYP/BSI. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹ et incluent le ZPC.

Substrat	Formaldéhyde	Benzaldéhyde	Diméthylfulvène
ΔH [≠] (β-élimination)	21.7		20.2
$\Delta_{r}H$ (β -élimination)	-10.7		-7.5
ΔH [≠] (cyclisation)	5.8	6.1	21.9
$\Delta_{\rm r}$ H (cyclisation)	-45.0	-23.6	-38.0
ΔH [≠] (1 ^{ère} hydrométallation)	8.9	15.0	21.6
$\Delta_r H$ (1 ^{ère} hydrométallation)	-29.3	-16.1	-28.6
ΔH^{\neq} (2 nd hydrométallation)	10.9	16.8	37.5
$\Delta_r H$ (2 nd hydrométallation)	-25.9	-12.5	-19.9

Pour l'étape de formation du dioxazirconacyclopentane, il n'y a pas de différence majeure sur l'énergie d'activation entre le benzaldéhyde et le formaldéhyde (5.8 vs. 6.1 kcal.mol⁻¹). Au contraire, l'exothermicité est fortement affectée, puisque la présence des groupes phényles induit une réduction de l'enthalpie de réaction par un facteur proche de 2 (-45.0 vs. -23.6 kcal.mol⁻¹). La proximité des groupements phényles est responsable de cette exothermicité réduite. Des données structurales étayent cette analyse : la liaison C-C créée présente une distance de 1.582Å dans <u>4trans</u> et de 1.595Å dans <u>4cis</u>, valeurs qui sont largement supérieures à la distance standard entre des carbones à l'état d'hybridation sp³. Le cas des fulvènes est à part : l'énergie d'activation nécessaire est beaucoup plus importante et il est en outre difficile de comparer ce système avec les aldéhydes.

Nous avons noté des phénomènes semblables pour l'hydrométallation, excepté que les énergies d'activations sont aussi affectées par le remplacement du formaldéhyde par le benzaldéhyde. Mais l'observation des structures pour le chemin réactionnel d'hydrométallation montre que les groupements phényles ne sont pas suffisamment proches pour qu'il existe des interactions déstabilisantes. On peut donc dire que les effets stériques ne doivent pas être majeurs dans le cas de l'hydrométallation.

Dans le but d'avoir une estimation de l'ordre de grandeur de l'effet de la conjugaison, nous avons calculé les enthalpies pour quelques réactions isodesmiques (Schéma 86). Nos structures de référence seront l'isopropanol et l'acétone. Partant de formaldéhyde et d'isopropanol, on peut obtenir du méthanol et de l'acétone en inversant les produits oxydés et

réduits, l'enthalpie de réaction calculée au niveau B3LYP/BSI est alors de –12.0 kcal.mol⁻¹. Partant de benzaldéhyde et d'isopropanol, on peut obtenir du phénylméthanol et de l'acétone toujours en inversant les produits oxydés et réduits, l'enthalpie de réaction calculée au niveau B3LYP/BSI est désormais de 0.3 kcal.mol⁻¹. L'effet d'un groupement phényle sur notre réaction d'hydrométallation peut donc être estimé à approximativement 12.0 kcal.mol⁻¹.

Schéma 86

Durant le processus de cyclisation, deux molécules de benzaldéhyde perdent leurs conjugaisons, soit approximativement 24 kcal.mol⁻¹. Dans le cas du formaldéhyde, l'enthalpie est de –45 kcal.mol⁻¹; dans le cas du benzaldéhyde, de –23.6 kcal.mol⁻¹. La diiférence entre ces deux enthalpies est de 21.4 kcal.mol⁻¹, une valeur proche de l'effet estimé de déconjugaison.

Nous trouvons le même effet pour les enthalpies de réaction des deux étapes de la réaction d'hydrométallation. La première enthalpie pour le benzaldéhyde est réduite de 13.2 kcal.mol⁻¹ comparativement au formaldéhyde : encore une fois cette valeur est proche de celle calculée avec les réactions isodesmiques. Pour la deuxième étape, l'enthalpie est réduite de 13.4 kcal.mol⁻¹. La forte exothermicité rencontrée pour les réactions avec le diméthylfulvène (cyclisation : -38,0 kcal.mol⁻¹ et hydrométallation : -19,9 kcal.mol⁻¹) doit provenir de l'aromatisation des cycles des fulvènes. Cette aromatisation n'apparaît pas dans notre modèle isodesmique.

Nous n'avons pas encore discuté des énergies d'activation pour le processus d'hydrométallation. Dans le cas de la cyclisation, aucun effet majeur n'est en effet observé sur

les états de transition. Au contraire, dans les deux étapes de la réaction d'hydrométallation, nous calculons une légère augmentation sur les énergies d'activation lors du passage du formaldéhyde au benzaldéhyde. L'augmentation est de 6.1 kcal.mol⁻¹ pour la première étape et de 5.9 kcal.mol⁻¹ pour la seconde. On peut encore voir là un effet de la déconjugaison nécessaire du benzaldéhyde lorsque celui-ci est réduit. Il en est certainement de même pour le diméthylfulvène.

VI.5. Bilan de l'étude

Cette partie était consacrée à l'étude de la réactivité de Cl₂ZrBu₂ en présence de différents substrats (formaldéhyde, benzaldéhyde, diméthylfulvène) soit en milieu polaire, soit en milieu apolaire. ¹⁴⁴

Ainsi que nous l'avons vu dans la première partie présentant les résultats obtenus au cours de cette thèse, le milieu polaire doit être décrit par la présence spécifique d'au moins deux molécules de solvant, qui viennent se complexer sur le métal. La réactivité en milieu apolaire a été traitée sans adjonction spécifique de solvants, en phase gaz. En outre, l'espèce Cl₂ZrBu₂ a été modélisée par Cl₂ZrEt₂, la présence des hydrogènes en γ du zirconium n'étant pas essentielle.

En milieu polaire, Cl₂ZrEt₂ conduit donc à Cl₂Zr(éthène). Cette dernière espèce est transformée par chauffage en « ZrCl₂ » avec pertes de l'éthylène et du solvant. Nous montrons que cette élimination du solvant est importante car sinon le solvant peut rentrer en compétition avec le substrat pour la complexation sur le métal, ce qui empêcherait la cyclisation de se produire. L'étape de cyclisation est facile pour les aldéhydes, avec des barrières inférieures à 10 kcal.mol⁻¹. Elle est plus difficile dans le cas des fulvènes.

En milieu apolaire, deux mécanismes ont été envisagés, l'un faisant appel à des hydrures de zirconium, l'autre à un transfert intramoléculaire d'hydrogène. L'utilisation des hydrures de zirconium est conceptuellement fondée du fait de l'existence de la réaction de Schwartz, mais la génération d'hydrure de zirconium à partir de Cl_2ZrEt_2 s'avère être impossible d'après nos calculs. La formation des dialkoxyzirconiums s'effectue donc par transfert intramoléculaire, avec des barrières de l'ordre de 10 kcal.mol⁻¹ pour le formaldéhyde. Celles-ci deviennent plus importantes pour le benzaldéhyde et le diméthylfulvène et nous montrons que cette augmentation peut être reliée à la rupture de la conjugaison dans ces espèces.

VII. Conclusion Générale



Au cours de ce mémoire de thèse, nous avons successivement abordé la formation de l'espèce $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{alcène})$, le comportement de cette espèce via des variations structurales sur les ligands, le métal et l'alcène, et enfin, la réactivité face à différents substrats de cette espèce ou de son précurseur $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{alkyl})_2$.

Je voudrais pour conclure montrer les points communs que nous avons pu dégager au cours de ces différentes études. La réaction de β -élimination qui permet de transformer $Cl_2Zr(alkyl)_2$ en $Cl_2Zr(alcène)$ a lieu grâce à l'assistance des deux molécules du solvant qui viennent se complexer sur le métal. La réaction d'hydrométallation, en milieu apolaire, constitue aussi un transfert d'hydrogène en β du zirconium et présente des barrières plus faibles lorsque le substrat est complexé par deux fois (Schéma 87).

Solvant polaire

$$\begin{bmatrix}
Me_2O \\
Me_2O \\$$

Le transfert d'un hydrogène en β du zirconium s'avère donc être un processus plus facile lorsque le métal est complexé dans un environnement quasi-octaédrique. Cette conclusion a été reprise dans le cadre du processus de terminaison pour la trimérisation de l'éthylène catalysée par le titane. Nous avons par ailleurs écarté l'hypothèse de la γ -élimination, mais non pas l'interconversion allyl-alcène en présence de zirconium qui en était la base.

Il existe par ailleurs différentes réactions où un transfert intramoléculaire d'hydrogène intervient en présence de zirconium. Negishi¹⁴⁶ a, par exemple, montré que l'espèce Cp₂Zr(*i*-Bu)Cl générée in-situ réduit les alkynes avec de très bons rendements (Schéma 88).

Schéma 88

Bien que cette réaction puisse aussi se dérouler via la formation dans un premier temps de Cp₂Zr(H)Cl, nous avons vu que la formation de la liaison Zr-H à partir d'alkylzirconium n'est pas du tout favorable et l'on peut donc penser que cette réaction procède elle aussi par un mécanisme concerté à six centres. Cela reste néanmoins du domaine de l'hypothèse et il serait intéressant de vérifier la justesse de cette conjecture.

Il a aussi été montré que la réaction de Meerwein-Ponndorf-Verley peut être catalysée par le zirconium soit de manière homogène¹⁴⁷ soit de manière hétérogène.¹⁴⁸ Ici encore, le mécanisme procède certainement par un état de transition à six centres (Schéma 89).

$$O$$
— CHR_2
 $[Zr]$
 R_1
 O — CH
 R_2
 $[Zr]$
 R_1
 O — R_1
 O — R_2
 R_1
 O — R_2
 R_2
 O — R_1
 O — R_2
 O — R_1
 O — R_2
 O — R_1
 O — R_2
 O — R_2
 O — R_2
 O — CH
 R_2

Schéma 89

Ces différentes réactions montrent que le mécanisme d'hydrométallation que nous avons étudié dans la dernière partie de ce mémoire de thèse est un processus qui certainement intervient fréquemment dans la chimie du zirconium.

Un point sur lequel je voudrais insister concerne les effets spécifiques de solvant. Nous avons vu que la réaction de β -élimination ne peut être modélisée avec un continuum polarisable mais nécessite une prise en compte spécifique du solvant. Il en est de même pour le couplage π - π : les espèces $Cp_2Zr(alcène)$ doivent en fait être décrites par un complexe du type $Cp_2Zr(alcène)$ (solvant) alors que les zirconacyclopentanes ne permettent pas la complexation directe du solvant. Autrement dit, l'introduction d'un alcène nécessite l'expulsion d'une molécule de solvant. À la lumière de ces données, il me paraît important de toujours inclure spécifiquement le solvant dans le traitement théorique de la réactivité d'espèces à base de zirconium. Une approche de type cluster ou des conditions périodiques constitue la prochaine étape pour une description plus réaliste.

VIII. Annexe A : La Théorie AIM

VIII.1. Introduction

Nos conceptions en chimie moléculaire reposent sur deux principes :

- la matière est composée d'atomes dont on peut donner une description dite quantique.
- les atomes en s'assemblant via des *liaisons chimiques* forment une entité appelée molécule.

Cet assemblage s'effectue grâce aux électrons : on considère donc souvent que les atomes baignent dans un nuage électronique.

La théorie AIM¹⁴⁹ ("Atoms In Molecules") développée par le professeur Bader permet de rassembler ces notions et de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques. Cette description est basée sur l'étude de la densité électronique qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale^{150,151}. La Figure 69 montre la densité calculée pour la molécule d'éthylène. On peut remarquer l'existence de maxima et de cols : ces particularités peuvent être étudiées par la topologie.

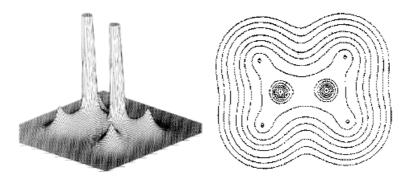


Figure 69: Densité électronique de l'éthylène dans le plan contenant les 6 atomes

Nous allons donc en premier lieu rappeler comment on obtient la densité électronique via des calculs de mécanique quantique, puis nous introduirons quelques notions mathématiques nécessaires à l'étude topologique de cette même densité.

VIII.2. Rappels physiques et mathématiques

VIII.2.1. Obtention de la densité électronique

Soit Ψ_a la fonction d'onde (orbitale) décrivant la distribution spatiale d'un électron calculée par une méthode adaptée de mécanique quantique. La densité de probabilité de trouver cet électron en un point r est donnée par l'expression $|\Psi_a(r)|^2$. Ainsi pour un système à couches fermées à N électrons (tous les électrons sont alors appariés), l'expression de la densité électronique s'exprime comme la somme des contributions des N/2 orbitales bioccupées :

$$\rho(r) = 2\sum_{a}^{N/2} |\Psi_a(r)|^2$$

Cette expression peut se réécrire de la manière suivante :

$$\rho(r) = 2 \sum_{a}^{N/2} \Psi_a^*(r) \Psi_a(r)$$

Classiquement, les orbitales moléculaires sont des combinaisons linéaires de K orbitales atomiques ($\Psi_a = \sum_{i=1}^K C_{ai} \phi_i$) où Φ_i est une orbitale atomique et C_{ai} un coefficient, on obtient alors :

$$\rho(r) = 2\sum_{a}^{N/2} \left(\sum_{v=1}^{K} C_{av}^* \Phi_v^*(r) \sum_{\mu=1}^{K} C_{a\mu} \Phi_\mu(r) \right)$$

En modifiant l'écriture, on fait apparaître les éléments $P_{\mu\nu}$ de la matrice densité P:

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} \left[2 \sum_{a}^{N/2} C_{a\nu}^* C_{a\mu} \right] \Phi_{\mu}(r) \Phi_{\nu}^*(r)$$

Soit, $P_{\mu\nu} = 2\sum_{a}^{N/2} C_{a\nu}^* C_{a\mu}$ l'élément de la matrice densité P

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^{K} \sum_{\nu=1}^{K} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(r) \Phi_{\nu}^{*}(r)$$

Ainsi pour un ensemble de fonctions de bases $\{\Phi_i\}$, et connaissant les coefficients C_{ai} (issus d'un calcul de mécanique quantique), la densité électronique est complètement connue.

Les outils mathématiques présentés dans les paragraphes suivants, tel le gradient et le laplacien, permettent d'en analyser la topologie.

VIII.2.2. Gradient d'une fonction scalaire

Soit un champ de scalaire G (ici la densité $\rho(r)$) en un point M. Soit dG la variation infinitésimale de G lorsque M se déplace de M en M' tel que $\overrightarrow{MM} = \overrightarrow{dl}$. Par définition, on appelle gradient de la fonction scalaire le vecteur noté $\overrightarrow{grad} G$ ou $\overrightarrow{\nabla} G$ tel que:

$$dG = (gradG) \cdot dl$$

Soient x,y,z les coordonnées de M. G(M) est alors une fonction G(x,y,z) et :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial y} dy + \frac{\partial G}{\partial z} dz$$

Puisque $\vec{dl} = \partial x \vec{i} + \partial y \vec{j} + \partial z \vec{k}$, en coordonnées cartésiennes, on a donc :

$$\overrightarrow{grad} G \begin{cases}
\frac{\partial G}{\partial x} \\
\frac{\partial G}{\partial y} \\
\frac{\partial G}{\partial z}
\end{cases}$$

On peut donc ainsi obtenir un champ de vecteurs à partir d'un champ de scalaires.

VIII.2.3. Laplacien d'une fonction scalaire

Soit \vec{A} un champ de vecteurs $(\vec{A}(M) = grad G(M))$. Soient (x,y,z) les coordonnées de \vec{A} . Soient $A_x(x,y,z)$, $A_y(x,y,z)$, $A_z(x,y,z)$ les composantes cartésiennes de \vec{A} , on définit alors la divergence par :

$$div \overrightarrow{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Soit un champ de scalaires G(M). A ce champ de scalaires on peut associer un champ de vecteurs $\overrightarrow{A}(M) = \overrightarrow{grad} G(M)$. On appelle laplacien de la fonction G(M) le scalaire noté ΔG ou $\nabla^2 G$ défini par :

$$\Delta G = div \left(\overrightarrow{grad} \ G \right)$$

On obtient alors en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta G = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial z^2}$$

VIII.3. Topologie de la densité électronique

La densité électronique est une propriété physique mesurable qui décrit la manière dont les électrons sont répartis dans l'espace. Les noyaux étant des attracteurs électroniques, la densité électronique est un maximum local pour les coordonnées des noyaux.

La figure 70 permet de visualiser la densité électronique de la molécule d'éthylène sous forme de projection en 3 dimensions et sous forme de contours. On distingue bien la position relative des noyaux (maximum). De plus on remarque qu'entre deux noyaux (donc deux atomes) liés via leur cortège électronique, la densité électronique présente un minimum local selon l'axe reliant ces deux atomes, mais présente aussi au même endroit un maximum local selon la direction perpendiculaire à la liaison.

Résumons ce qui précède :

Noyau: maximum local dans les trois directions de l'espace

Liaison: minimum local dans une direction, maximum local dans deux directions de l'espace

C'est la base fondamentale de la théorie AIM: elle offre une définition permettant de caractériser une liaison chimique entre deux atomes. La théorie AIM indique donc l'existence d'une liaison entre deux atomes non pas sur des critères géométriques, mais sur des critères électroniques.

On appelle Point Critique (CP en anglais) un point où la densité électronique présente une particularité topologique (maximum ou minimum).

Il existe quatre types de points critiques:

- NCP (Nuclei Critical Point) : point critique de noyau
- BCP (Bond Critical Point) : point critique de liaison
- RCP (Ring Critical Point) : point critique de cycle (benzène, cyclopropane...)
- CCP (Cage Critical Point) : point critique de cage (fullérène, cubane...)

La détermination pratique du type de points critiques nécessite au préalable de tracer les trajectoires du gradient de la densité électronique et de déterminer les bassins atomiques.

VIII.3.1. Trajectoire et bassin atomique

La méthode de détermination des trajectoires du gradient de la densité électronique est la suivante : en commençant en n'importe quel point de l'espace, on détermine le gradient de la densité électronique en ce point. C'est un vecteur qui pointe dans la direction où la densité augmente le plus. On fait alors un pas infinitésimal dans cette direction et on recalcule en ce point le gradient de la densité électronique. Le processus étant itératif, il permet de tracer une trajectoire du gradient de la densité électronique. En recommençant ce processus en différents points, on obtient alors un ensemble de trajectoires qui aboutissent aux points critiques.

La Figure 70 présente le résultat d'un tel calcul toujours pour l'éthène (dans le plan de la molécule) :

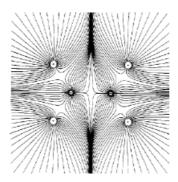


Figure 70: Courbes de gradient de la densité électronique pour l'éthène

La Figure 70 met en évidence la position des six noyaux ainsi que la symétrie de la molécule. Puisque la densité montre un maximum pour la position de chaque noyau, des familles de trajectoires aboutissent à chaque noyau. Les noyaux sont donc des attracteurs pour le champ de vecteur du gradient de la densité électronique. De ce fait, l'espace occupé par la molécule est disjoint : il est partitionné en bassins atomiques. Un bassin atomique est donc une région de l'espace traversée par des trajectoires terminant toutes sur le même noyau. Ainsi puisqu'un attracteur est associé à un bassin atomique, un atome est *défini* comme étant l'union d'un attracteur et de son bassin atomique. Autrement dit, un atome peut être défini comme une région de l'espace entourée par une surface interatomique à travers laquelle le flux du gradient

de la densité électronique est égal à zéro : aucune trajectoire du gradient ne sort du bassin atomique.

Ainsi une surface interatomique tridimensionnelle satisfait à l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \rho(r) \cdot \vec{n}(r) = 0$$

où $\vec{n}(r)$ est un vecteur unitaire normal à la surface en r.

Cette notion de bassin atomique est assez importante, en effet en intégrant la fonction d'ondes dans l'espace défini par le bassin atomique, on calcule certaines propriétés (charge, ordre de liaison). De plus en analysant ceci de manière qualitative on peut dire qu'un bassin atomique définit une région de l'espace à l'intérieure de laquelle les effets électroniques sont majoritairement régis par le noyau central. Remarquons qu'à partir de la densité électronique *uniquement* nous avons pu définir la position des atomes formant la molécule. En effet, les calculs n'utilisent pas les coordonnées atomiques pour déterminer ces propriétés.

Voici le résultat final (Figure 71) pour la molécule d'éthylène, toujours dans le plan de la molécule :

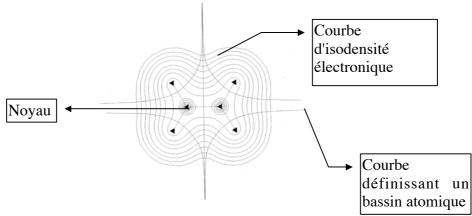


Figure 71 : Représentation graphique des principales données obtenues via une analyse AIM.

Dans la Figure 71, les contours représentent la densité électronique, les six triangles les six noyaux et les cinq courbes définissent les six bassins atomiques. On voit que la somme des bassins de tous les atomes décrit l'espace entier. Cependant tout ceci n'explique pas encore la localisation des points critiques.

VIII.3.2. Caractérisation des points critiques

Quel que soit le type de points critiques, ce sont toujours des points pour lesquels le gradient de la densité électronique est nul $(\nabla \rho = 0)$, il faut donc trouver un critère de différenciation entre les quatre sortes de points critiques. Ce critère est obtenu via le laplacien de la densité électronique.

Ramenons le problème à une variable pour plus de simplicité. Lorsque la dérivée d'une fonction y=f(x) est égale à zéro, alors (x,y) est soit un maximum local, soit un minimum local. Si la dérivée seconde en ce point est négative, alors c'est un maximum local; si au contraire elle est positive, alors c'est un minimum local.

Le gradient et le laplacien jouent exactement les mêmes rôles mais en trois dimensions $(\rho = f(x, y, z))$.

Pour un point critique de noyau (NCP) $\nabla \rho$ est égal à zéro selon x,y et z et $\nabla^2 \rho$ est négatif selon x,y et z.

Pour un point critique de liaison (BCP) $\nabla \rho$ est égal à zéro selon x,y et z et $\nabla^2 \rho$ est négatif selon x et y et positif selon z.

Pour un point critique de cycle (RCP) $\nabla \rho$ est égal à zéro selon x,y et z et $\nabla^2 \rho$ est négatif selon x et positif selon y et z.

Pour un point critique de cage (CCP) $\nabla \rho$ est égal à zéro selon x,y et z et $\nabla^2 \rho$ est positif selon x,y et z.

C'est pourquoi on note généralement les points critiques selon la notation des topologistes :

$$NCP \leftrightarrow (3, -3)$$

 $BCP \leftrightarrow (3, -1)$
 $RCP \leftrightarrow (3, +1)$
 $CCP \leftrightarrow (3, +3)$

Le premier chiffre (ici 3) indique que $\nabla \rho$ est égal à zéro dans les trois directions de l'espace. Le deuxième chiffre est la somme des signes de $\nabla^2 \rho$ dans les trois directions de l'espace. Ainsi pour un BCP, on a deux signes négatifs et un signe positif soit (-1)+(-1)+(1)=-1.

Il existe une équation équivalente à celle de la variance en thermodynamique qui permet de vérifier que l'on a trouvé tous les points critiques (relation de Poincare-Hopf) :

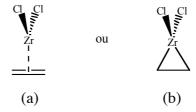
$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = 1$$

En pratique la localisation des NCP est très facile puisque toutes les trajectoires du bassin atomique aboutissent au noyau. La localisation des BCP est plus complexe: les algorithmes de calculs se fondent sur l'approximation grossière qu'un BCP se situe entre deux noyaux puis ils

examinent cette région de l'espace de manière itérative. La difficulté augmente encore pour la localisation des RCP et des CCP.

VIII.4. Exemple d'utilisation de la théorie AIM

Nous allons maintenant appliquer la théorie AIM à un cas concret, $Cl_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$ en rapport avec notre sujet. On sait que $Cl_2Zr(\acute{e}th\`{e}ne)$ peut être décrit sous deux formes :



La forme (a) correspond à la complexation de l'éthylène sur le zirconium, tandis que la forme (b) correspond à l'insertion de l'éthylène sur le zirconium avec rupture de la liaison π . On va montrer comment ce problème peut être abordé par la méthode des orbitales moléculaires puis par la méthode AIM.

Commençons par une analyse orbitalaire. Les orbitales non liantes du fragment $ZrCl_2$ possédent encore un doublet électronique. La complexation de l'éthylène sur $ZrCl_2$ conduit à la formation de deux orbitales moléculaires liantes $\phi 1$ et $\phi 2$ (Figure 72 et Figure 73).

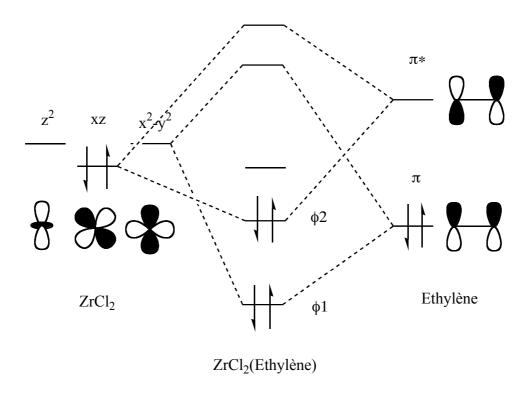


Figure 72: Diagramme orbitalaire de complexation de ZrCl₂ sur l'éthylène

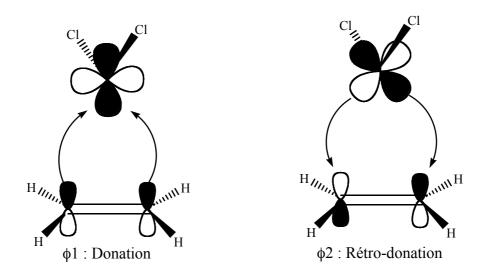


Figure 73 : Orbitales moléculaires de Donation et Rétro-Donation

D'après les orbitales moléculaires, il y a donation et rétro-donation et donc formation d'un cycle. La forme (b) est donc prédominante. Néanmoins si la construction des diagrammes énergétiques est aisée dans le cas qui nous intéresse, il n'en est pas toujours ainsi. La méthode AIM peut alors présenter une alternative intéressante si l'on désire analyser les liaisons chimiques dans un système moléculaire.

Si la forme prépondérante est la forme cyclique (b) ainsi que nous venons de le voir par les orbitales moléculaires, alors la théorie AIM doit présenter un point critique de cycle (RCP) et deux points critiques de liaison (BCP) entre le zirconium et les deux carbones.

Ceci est parfaitement possible en modélisation, dont les étapes sont :

- calcul de la densité électronique de ZrCl₂(Ethène)
- recherche des BCP sur ZrCl₂(Ethène)
- recherche des RCP sur ZrCl₂(Ethène)

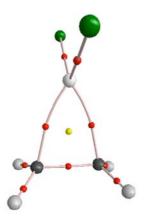


Figure 74: Interprétation graphique des calculs AIM dans le cas de Cl₂Zr(éthène)

La Figure 74 montre le résultat obtenu par la théorie AIM pour ZrCl₂(Ethène). En utilisant la stratégie décrite précédemment, nous avons pu déterminé à partir de la densité électronique la position des différents atomes (NCP) (les sphères en noir sont les atomes de carbone, en gris clair les atomes d'hydrogène). Les BCP ont été localisés entre les atomes. Ils sont représentés par les petites sphères sombres. On remarque que pour les liaisons C-C et Zr-C les BCP sont localisés au milieu de la liaison alors que les liaisons C-H, les BCP sont situés plus près des hydrogènes, signe d'une liaison polarisée. On peut remarquer la courbure des liaisons Zr-C, ce qui rend compte de la tension des cycles et donc du recouvrement non optimum des orbitales. On note enfin le RCP caractéristique d'un système moléculaire cyclique. L'analyse de la densité avec en particulier la présence du RCP nous indique qu'il faut mieux écrire :



plutôt que l'écriture classique avec une flèche de donation. Les électrons π de l'éthylène sont donc délocalisés sur le zirconium.

IX. Annexe B: Méthodologie ONIOM

IX.1. Fondements

Cette annexe a pour but de décrire la méthodologie ONIOM¹⁵² telle qu'elle a été implémentée dans Gaussian98. L'article séminal décrivant le couplage QM/MM duquel ONIOM dérive date de 1995.¹⁵³ La méthode est alors nommée IMOMM et permettait d'inclure un calcul de mécanique quantique dans une modélisation de mécanique classique.¹⁵⁴ Cette idée n'est pas récente : elle est apparue dans la littérature pour la première fois en 1976.¹⁵⁵ D'autres schémas de couplage ont été proposés. On peut citer par exemple LSCF de Rivail et al.¹⁵⁶ qui localisent les orbitales impliquées dans la coupure, ou encore la méthode des potentiels effectifs de groupes,¹⁵⁷ qui consiste à utiliser un jeu prédéterminé d'orbitales pour une zone non réactive du système traité.

Pour la plupart des schémas de couplage (encore appelées méthodes hybrides), l'équation de base est la suivante : 158

$$E_{tot}(X,Y) = E_{m\acute{e}thode1}(X) + E_{m\acute{e}thode2}(Y) + E_{int\ er}$$

L'énergie totale du système est la somme des énergies des parties qui le composent et qui sont traitées à différents niveaux, à laquelle vient s'ajouter un terme croisé représentant l'interaction entre les différentes parties. S'il est facile de calculer les deux premiers termes, la définition du troisième terme est plus ambiguë.

La méthode ONIOM permet de contourner ce problème en s'affranchissant de l'utilisation d'un terme croisé. L'idée générale est d'extrapoler l'énergie totale du système au haut niveau de calcul. Détaillons le procédé : soit un système moléculaire partitionné en une zone interne (le modèle) et une zone externe (Schéma 90). Les deux zones forment le système complet dont on peut calculer la géométrie optimale et l'énergie à un niveau de calcul donné que l'on qualifie généralement de bas, au regard de ses qualités. L'énergie du système complet à ce niveau est notée E_3 . Pour le système modèle (zone interne), du fait de sa taille réduite, il est possible de calculer son énergie à un niveau théorique plus élaboré (E_2). Il est évidemment possible de la calculer au bas niveau, ce qui donne E_1 . La différence E_2 - E_1 correspond au gain que l'on obtient lorsque le niveau de description augmente. Par exemple, lorsque le bas niveau est la méthode HF et le haut niveau une méthode corrélée, la différence E_2 - E_1 est une partie de l'énergie de corrélation du système modèle. Si, durant la réaction étudiée, les

modifications en zone externe sont mineures (*i.e.* pas de cassure de liaison, pas de création d'interaction...), alors on peut dire que par extrapolation E_2 - E_1 est égal à E_{ONIOM} - E_3 . Il s'ensuit que :

$$E_{ONIOM} = E_3 + (E_2 - E_1)$$

Cette équation constitue la base de la méthode ONIOM, dont dérive toutes les autres propriétés calculables (gradient, hessien...).

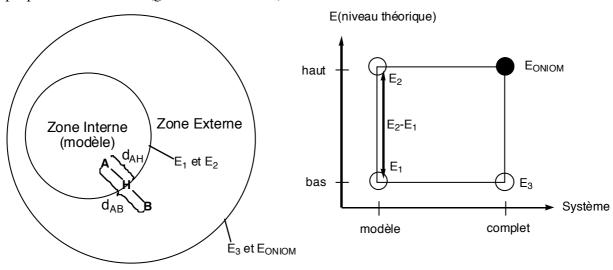


Schéma 90

Nous avons pour l'instant laissé un point de côté : la connexion entre la zone interne et la zone externe. L'idée générale consiste à remplacer les groupes chimiques de la zone externe reliée à la zone interne par la liaison A-B par une liaison A-H, H pouvant être évidemment un hydrogène mais aussi un halogène ou n'importe quel pseudo-atome possédant les propriétés désirées. Dans ce cadre, le problème du couplage entre A-B et A-H se pose alors. Morokuma et coll. ont résolu ce problème en posant que la distance A-H est une homothétie de la distance A-B, soit :

$$d_{A-H} = g \times d_{A-B}$$

Le facteur g est un paramètre empirique, qui est obtenu soit en calculant les distances pour des familles de composés soit en prenant les rayons de covalence des atomes. Les angles et les angles dièdres sont eux maintenus à la même valeur pour le système réel et le système modèle.

Évidemment, dans certains cas, il n'est nul besoin d'utiliser ce concept du « link atom » pour relier la zone interne à la zone externe. C'est par exemple le cas d'un soluté qui serait décrit en mécanique quantique avec un système complet (soluté et solvant) décrit en mécanique moléculaire ou encore dans le cadre d'une interaction métal-ligand.

Si ce système de couplage a été choisi, c'est en partie parce qu'il permet d'exprimer simplement le gradient de l'énergie ONIOM, selon la formule suivante :

$$\nabla E_{ONIOM} = \nabla E_3 - \nabla E_1 \times J(H;A,B) + \nabla E_2 \times J(H;A,B)$$

où J(H;A,B) est une matrice jacobienne qui représente la projection des forces des atomes de liaisons H sur les atomes A et B. Du fait de la définition de la position de H, cela revient à avoir comme composantes de cette matrice jacobienne, les éléments suivants :

$$\frac{\partial r_{2,a}}{\partial r_{3,a}} = g\delta_{a,b}$$

$$\frac{\partial r_{2,a}}{\partial r_{1,a}} = (1 - g)\delta_{a,b}$$

où les indices a et b représentent les composantes cartésiennes x, y et z et où δ est le symbole de Kronecker.

IX.2. Exemples d'applications

Depuis l'introduction de la méthode ONIOM, celle-ci a été utilisée pour la compréhension d'un certain nombre de problèmes, comme le montre l'évolution du nombre d'articles traitant de ONIOM (Figure 75). La possibilité de coupler la mécanique quantique à un calcul de mécanique moléculaire permet par exemple de traiter la réactivité de molécules biologiques. Torrent et coll. ¹⁵⁹ ont ainsi établi la faisabilité de l'étude d'un site réactif d'une enzyme de plus de 1000 atomes (en l'occurrence la méthane monooxygènase) et a montré que les contraintes induites par quatre hélices présentes dans la protéine sont cruciales pour expliquer l'activité du site enzymatique.

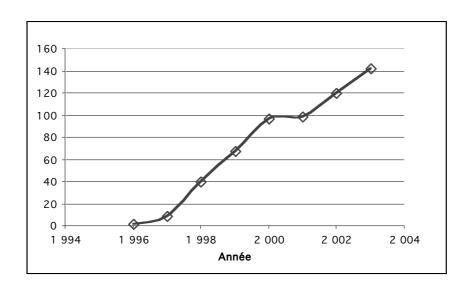


Figure 75 : Evolution du nombre de publications concernant la méthode ONIOM depuis 1996. Données Chemical Abstract.

Dans le même domaine, Pelmenschikov et Siegbahn¹⁶⁰ ont montré en utilisant la méthode ONIOM que le mécanisme de dégradation des macromolécules de la matrice extracellulaire par les métalloprotéinases dépendait de la présence d'au moins une molécule d'eau dans le site actif de l'enzyme. Ces deux exemples ne sont donnés que dans un but illustratif et depuis l'introduction de cette méthode, un nombre important d'études sur des composés d'intérêts biologiques ont été menées.

Dans le domaine des matériaux, on note aussi quelques études utilisant la méthode ONIOM pour expliquer la réactivité : par exemple les cycloadditions 1,3-dipolaire sur des nanotubes de carbone¹⁶¹ ou l'adsorption de molécules par les zéolites.¹⁶²

X. Bibliographie

- ¹ a) Woo, T. K.; Deng, L.; Margl, P. M.; Ziegler, T. "Computational Modeling of Single-site Olefin Polymerization Catalysts" in Metallocene-based Polyolefins, Scheirs, J.; Kaminsky, W. Eds.; Wiley Series in Polymer Science, **2000**. b) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 432-433. c) Deng, L; Ziegler, T.; Woo, T. K.; Margl, P. M.; Fan, L. *Organometallics* **1998**, *17*, 3240-3253.
- ² a) Vyboishchikov, S. F.; Musaev, D. G.; Froese, R. J. D.; Morokuma, K. *Organometallics*, **2001**, *20*, 309-323. b) Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. *J. Mol. Str. THEOCHEM*, **1999**, *461-462*, 121-136. c) Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Matsubara, T.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 7190-7196.

- ¹⁶ a) Brookhart, M.; Green, M. L. H., *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 250, 395-408. b) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L. L. *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36,1-124.
- ¹⁷ Une revue sur les liaisons agostiques dans les complexes d⁰ a été récemment publiée, voir : Scherer W., McGrady G. S., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1782-1806.
- ¹⁸ Labinger, J. A.; Hart, D. W.; Seibert, W. E., III; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1975**, 97, 3851-3852.

³ Wailes, P. C.; Weigold, H. J. Organomet. Chem. **1970**, 24, 405-411.

⁴ Bai, G.; Mueller, P.; Roesky, H. W.; Uson, I. Organometallics 2000, 19, 4675-4677.

⁵ Wailes, P. C.; Weigold, H. J. Organomet. Chem. **1970**, 24, 413-417.

⁶ Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. J. Organomet. Chem. 1971, 33, 181-188.

⁷ Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 155-164.

⁸ Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. J. Organomet. Chem. 1971, 27, 373-378.

⁹ Wailes, P. C.; Weigold, H.; Bell, A. P. J. Organomet. Chem. 1972, 43, C32-C34.

¹⁰ Hart, D. W.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 8115-8116.

¹¹ Chirik, P. J.; Day, M. W.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 10308-10317.

¹² Bertelo, C. A.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 262-264.

¹³ Schwartz, J.; Labinger, J. A. Angew. Chem. **1976**, 88, 402-409.

¹⁴ Endo, J.; Koga, N.; Morokuma, K. *Organometallics* **1993**, *12*, 2777-2787.

¹⁵ a) Morokuma K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236-1244 b) Kitaura K., Morokuma K. *Int. J. Quant. Chem.* **1976**, *10*, 325

- ¹⁹ Negishi, E.; Van Horn, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3168-3170.
- ²⁰ Loots, M. J.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 8045-8046.
- ²¹ Schwartz, J.; Loots, M. J.; Kosugi, H. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 1333-1340.
- ²² Loots, M. J.: Dayrit, F. M.: Schwartz, J. Bull. Soc. Chim. Belg. **1980**, 89, 897-906.
- ²³ Okukado, N.; Van Horn, D. E.; Klima, W. L.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1027-1030.
- ²⁴ Temple, J. S.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 7381-7382.
- ²⁵ Hayasi, Y.; Riediker, M.; Temple, J. S.; Schwartz, J. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2629-2632.
- ²⁶ Xu, C.; Negishi, E. Tetrahedron Lett. **1999**, 40, 431-434.
- ²⁷ Yoshifuji, M.: Loots, M. J.: Schwartz, J. Tetrahedron Lett. 1977, 1303-1306.
- ²⁸ Wipf, P.; Xu, W.; Smitrovich, J. H.; Lehmann, R.; Venanzi, L. M. *Tetrahedron* **1991**, *50*, 1935-1954.
- ²⁹ Wipf, P.; Smitrovich, J. H. J. Org. Chem. **1991**, 56, 6494-6496.
- ³⁰ Wipf, P. Synthesis **1993**, 537-557.
- ³¹ Carr, D. B.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1977**, 99, 638-640.
- ³² Hartner, F. W., Jr.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1981**, 103, 4979-4981.
- ³³ Wipf, P., Xu, W. Tetrahedron Lett. **1994**, 35, 5197-5200.
- ³⁴ Wipf, P.; Kendall, C.; Stephenson, C. R. J. J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125, 761-768.
- ³⁵ Hu, T.; Panek, J. S. J. Org. Chem. **1999**, 64, 3000-3001.
- ³⁶ Negishi, E.; Okukado, N.; King, A. O.; Van Horn, D. E.; Spiegel, B. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2254-2256.
- ³⁷ Drouet, K. E.; Theodorakis, E. A. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1987-2001.
- ³⁸ Nicolaou, K. C.; Li, Y.; Fylaktakidou, K. C.; Mitchell, H. J.; Sugita, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3854-3857.
- ³⁹ Alt, H.; Rausch, M. D. J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 5936-5937.
- ⁴⁰ a) Demerseman, B.; Bouquet, G.; Bigorgne, M. J. Organomet. Chem. **1977**, 132, 223-229
- b) Gell, K. I.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 2687-2695.
- ⁴¹ Thanedar, S.; Farona, M. F. J. Organomet. Chem. **1982**, 235, 65-68.
- ⁴² McAlister, D. R.; Erwin, D. K.; Bercaw, J. E. J. Am. Chem. Soc. **1978**, 100, 5966-5968.
- ⁴³ Negishi, E.; Cederbaum, F. E.; Takahashi, T. Tetrahedron Lett. 1986, 27, 2829-2832.
- ⁴⁴ Samuel, E.: Rausch, M. D. J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 6263-6267.

- ⁴⁵ Erker, G. J. Organomet. Chem. **1977**, 134, 189-202.
- ⁴⁶ Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Huffman, J. C. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 7411-7413.
- ⁴⁷ Buchwald, S. L.: Lum, R. T.: Dewan, J. C. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 7441-7442.
- ⁴⁸ Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Huffman, J. C. J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 2544-2546.
- ⁴⁹ Binger, P.; Mueller, P.; Benn, R.; Rufinska, A.; Gabor, B.; Krueger, C.; Betz, P. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1035-1042.
- ⁵⁰ Goddard, R.; Binger, P.; Hall, S. R.; Mueller, P. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **1990**, C46, 998-1001.
- ⁵¹ Negishi, E.; Swanson, D. R.; Takahashi, T. *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1990**, 1254-1255.
- ⁵² Negishi, E.; Nguyen, T.; Maye, J. P.; Choueiri, D.; Suzuki, N.; Takahashi, T. *Chem. Lett.* **1992**, 2367-2370.
- ⁵³ (a) Thorpe, J. F.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1915**, *107*, 1080; (b) Thorpe, J. F.; Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 305.
- ⁵⁴ Une revue existe à ce sujet : Negishi, E.; Takahashi, T. Acc. Chem. Res. **1994**, 27, 124-130.
- ⁵⁵ Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 2870-2874.
- ⁵⁶ Van Wagenen, B. C.; Livinghouse, T. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3495-3498.
- ⁵⁷ Takahashi, T.; Seki, T.; Nitto, Y.; Saburi, M.; Rousset, C. J.; Negishi, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6266-6268.
- ⁵⁸ Alt, H. G.; Denner, C. E.; Thewalt, U.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, C83-C85.
- ⁵⁹ Takahashi, T.; Kageyama, M.; Denisov, V.; Hara, R.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 687-690.
- ⁶⁰ Suzuki, N.; Rousset, C. J.; Aoyagi, K.; Kotora, M.; Takahashi, T.; Hasegawa, M.; Nitto, Y.; Saburi, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *473*, 117-128.
- ⁶¹ Swanson, D. R.; Rousset, C. J.; Negishi, E.; Takahashi, T.; Seki, T.; Saburi, M.; Uchida, Y. J. Org. Chem. 1989, 54, 3521.
- ⁶² Mori, M.; Uesaka, N.; Shibasaki, M. J. Org. Chem. **1992**, 57, 3519-3521.
- ⁶³ Agnel, G.; Negishi, E. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 7424-7426.
- ⁶⁴ Negishi, E.; Rousset, C. J.; Choueiry, D.; Maye, J. P.; Suzuki, N.; Takahashi, T. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 8-20.

- ⁶⁵ Negishi, E.; Holmes, S. J.; Tour, J. M.; Miller, J. A. J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 2568-2569.
- ⁶⁶ Takahashi, T.; Kondakov, D. Y.; Suzuki, N. Organometallics **1994**, 13, 3411-3412.
- ⁶⁷ Knight, K. S.; Waymouth, R. M. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 6268-6270.
- ⁶⁸ Mori, M.; Uesaka, N.; Shibasaki, M. J. Org. Chem. **1992**, 57, 3519-3521.
- ⁶⁹ Mori, M.; Kuroda, S.; Zhang, C.-S.; Sato, Y. J. Org. Chem. **1997**, 62, 3263-3270.
- ⁷⁰ Luker, T.; Whitby, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 785-788.
- ⁷¹ Baldwin, I. R.; Whitby, R. J. J. Chem. Soc. Chem. Comm. **2003**, 2786-2787.
- ⁷² Ho, S. C. H.; Straus, D. A.; Grubbs, R. H. J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 1533-1534.
- ⁷³ Tumas, W.; Wheeler, D. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6182-6184.
- ⁷⁴ Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevskii, D. A.; Pritytskaya, T. S. *Zh. Org. Khim.* **1989**, 25, 2244-2245.
- ⁷⁵ Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevskii, D. A.; Savchenko, A. I.; Pritytskaya, T. S. *Zh. Org. Khim.* **1991**, *27*, 294-298.
- ⁷⁶ a) Kulinkovich, O. G.; Sviridov, S. V.; Vasilevskii, D. A. *Synthesis* **1991**, 234. b) Kulinkovich, O. G.; Vasilevskii, D. A.; Savchenko, A. I.; Sviridov, S. V. *Zh. Org. Khim.* **1991**, 27, 1428-1430.
- ⁷⁷ Wu, Y.-D.; Yu, Z.-X.; J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 5777-5786.
- ⁷⁸ Corey, E. J.; Rao, S. A.; Noe, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9345-9346.
- ⁷⁹ Chaplinski, V.; de Meijere, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 413-414.
- ⁸⁰ Kulinkovich, O. G.; de Meijere, A. Chem. Rev. **2000**, 100, 2789-2834.
- 81 Bertus, P.; Szymoniak, J. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 2001, 1792-1793.
- 82 Bertus, P.; Szymoniak, J. J. Org. Chem. 2002, 67, 3965-3968.
- 83 Urabe, H.; Suzuki, K.; Sato, F. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 10014-10027.
- 84 Fujiwara, T.; Odaira, M.; Takeda, T. Tetrahedron Lett. 2001, 42, 3369-3372.
- 85 Takeda, T.; Shimane, K.; Fujiwara, T.; Tsubouchi, A. Chem. Lett. **2002**, 290-291.
- ⁸⁶ Tam, W.; Rettig, M. F. J. Organomet. Chem. **1976**, 108, C1-C4.
- ⁸⁷ Davis, J. M.; Whitby, R. J.; Jaxa-Chamiec, A. Tetrahedron Lett. **1992**, 33, 5655-5658.
- ⁸⁸ Suzuki, N.; Kondakov, D. Y.; Kageyama, M.; Kotora, M.; Hara, R.; Takahashi, T. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4519-4540.
- 89 Bertus, P.; Gandon, V.; Szymoniak, J. Chem. Comm. 2000, 171-172.

- ⁹⁰ Davis, J. M.; Whitby, R. J.; Jaxa-Chamiec, A. Chem. Comm. **1991**, 1743-1745.
- ⁹¹ Gandon, V.; Bertus, P.; Szymoniak, J. Eur. J. Org. Chem. **2000**, 3713-3719.
- ⁹² Fujita, K.; Yorimitsu, H.; Shinokubo, H.; Matsubara, S.; Oshima, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12115-12116.
- ⁹³ Thèse V. Gandon, Université de Reims Champagne-Ardenne, **2002**.
- ⁹⁴ Harada, S.; Kowase, N.; Tabuchi, N.; Taguchi, T.; Dobashi, Y.; Dobashi, A.; Hanzawa, Y. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 753-766.
- 95 Gandon, V.; Szymoniak, J. Chem. Comm. 2002, 8, 1308-1309.
- ⁹⁶ Casey, C. P.; Strotman, N. A. J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 1699-1704.
- ⁹⁷ Gandon, V.; Laroche, C.; Szymoniak, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4827-4829.
- ⁹⁸ Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10024-10035.
- ⁹⁹ Bosque, R.; Maseras, F. J. Comput. Chem. **2000**, 21, 562-571.
- ¹⁰⁰ On peut consulter à ce propos la référence suivante ainsi que les références citées dans cette revue : Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-405.
- ¹⁰¹ Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev. 1965, 140, A1143.
- ¹⁰² a) Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-405 b) Deubel, D. V.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2021-2031.
- ¹⁰³ Accessible à l'URL suivante : http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html
- ¹⁰⁴ Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. **1969**, *51*, 2657-2664.
- ¹⁰⁵ a) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 861-879. b) Dobbs, K. D.; Hehre, W. J. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880-893.
- ¹⁰⁶ a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283. b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284-298. c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299-310.
- ¹⁰⁷ Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1976) 1-28.
- ¹⁰⁸ Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. Can. J. Chem. **1992**, 70, 560-571.
- ¹⁰⁹ a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. *Phys. Rev. B* **1998**, *37*, 785-789.
- ¹¹⁰ Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. 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. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

Gaussian 98, Revision A.11.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., 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, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, 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, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.

¹¹² Molecule for Macintosh Version 1.3.5 (c) 1988-1998 N.J.R. van Eikema Hommes

¹¹³ a) Eisch, J.J.; Owuor, F. A.; Shi, X. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1583-1585 b) Eisch, J. J.; Owuor, F. A.; Otieno, P. O. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4132-4134

¹¹⁴ a) Hart, D. H.; Schwarz, J. J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 8115 b) Hart, D. H.; Blackburn, T. F.; Schwarz, J. J. Am. Chem. Soc., **1975**, 97, 679

¹¹⁵ Dioumaev V. K.: Harrod, J. F. Organometallics, **1997**, 16, 1452-1464

¹¹⁶ Zheng Shi, Russell J. Boyd; J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 1575-1579.

¹¹⁷ Richard F. W. Bader; *Chem. Rev.*; **1991**; *91*(5); 893-928.

<sup>a) Seetz, J. W. F. L.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F. Angew. Chem. 1983, 95, 242-243.
b) Tjaden, E. B.; Casty, G. L.; Stryker, J. M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9814-9815.
c) Boehme, U.; Thiele, K.-H. J. Organomet. Chem. 1993, 452, 75-78.</sup>

¹¹⁹ Kobayashi, S.; Busujima, T.; Nagayama, S. *Chemistry - A European Journal* **2000**, 6, 3491-3494.

- ¹²⁰ a) Miertus, S.; Scrocco E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117. b) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239. c) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327.
- ¹²¹ Fischer, R.; Walther, D.; Gebhardt, P.; Goerls, H. Organometallics 2000, 19, 2532-2540.
- ¹²² a) Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6057-6070.
- ¹²³ Derat, E.; Bouquant, J.; Humbel, S. J. Mol. Struct.: THEOCHEM **2003**, 632, 61-69.
- ¹²⁴ (a) Boys, S. F.; Bernardi, F. Mol. Phys. **1970**, 19, 553. (b) Meunier, A.; Levy, B.; Berthier,
- G. Theor. Chim. Acta 1973, 29, 49. (c) Jansen, H. B.; Ross, P. Chem. Phys. Lett. 1969, 3, 40.
- ¹²⁵ Maron, L.; Eisenstein, O.; Alary, F.; Poteau, R.; J. Phys. Chem. A. **2002**, 106, 1797-1801.
- ¹²⁶ Derat, E.; Bouquant, J.; Bertus, P.; Szymoniak, J.; Humbel, S. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 268-276.
- ¹²⁷ Green J. C. Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 263-271
- ¹²⁸ Thomas A. Albright, Roald Hoffmann, Jack C. Thibeault, David L. Thorn; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801-3812.
- ¹²⁹ a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79. b) Chatt, J.;Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- ¹³⁰ a) Erker, G.; Hoffmann, U.; Zwettler, R.; Kruger, C. J. Organomet. Chem. 1989, 367, C15-
- C17. b) Erker, G.; Mena, M.; Werner, S.; Kruger, C. J. Organomet. Chem. 1990, 390, 323-
- 331. c) Erker, G.; Mena, M.; Bendix, M. J. Organomet. Chem. 1991, 410, C5-C8.
- ¹³¹ a) Waymouth, R. M.; Clauser, K. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6385-6387. b) Waymouth, R. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1988**, 7, 1631-1635.
- ¹³² Sato, K.; Nishihara, Y.; Huo, S.; Xi, Z.; Takahashi, T. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 18-26.
- ¹³³ Eisch, J. J.; Shi, X.; Lasota, J. Zeitschrift für Naturforschung, B: Chemical Sciences **1995**, 50, 342-350.
- ¹³⁴ Linden, A. v. d.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.
- ¹³⁵ a) Kutta, M. W. Z. für Math. u. Phys. **46**, 435, 1901. b) Runge, C. Math. Ann. **46**, 167, 1895.
- ¹³⁶ Hart, D. W.; Schwartz, J. J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 8115.

- ¹³⁷ a) Morrison, J. D.; Lambert, G. J. Org. Chem. **1972**, *37*, 1034-1037 b) Walling, C. J. Am. Chem. Soc. **1988**, *110*, 6846-6850
- ¹³⁸ H. Ishitani, Y. Yamashita, H. Shimizu and S. Kobayashi *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000), p. 5403.
- ¹³⁹ Kobayashi, S.; Ishitani, H.; Yamashita, Y.; Ueno, M.; Shimizu, H. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 861-866.
- a) Pupi, R. M.; Coalter, J. N.; Petersen, J. L. J. Organomet. Chem. 1995, 497, 17-25. b)
 Ciruelo, G.; Cuenca, T.; Gomez, R.; Gomez-Sal, P.; Martin, A. J. Chem. Soc.: Dalton Trans.
 2001, 1657-1663. c) Wang, H.; Li, H.-W.; Huang, X.; Lin, Z.; Xie, Z. Angew. Chem. Int. Ed.
 2003, 42, 4347-4349.
- ¹⁴¹ La littérature est particulièrement fournie à ce propos, citons en particulier : a) Fujimoto H.; Yamasaki T.; Mizutami H.; Koga N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6157-6161 b) Jolly C.A.; Marynick D.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968-7974 c) Woo, T. K.; Fan, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **1994**, *13*, 432-433. d) Eva Zurek, Tom Ziegler, Faraday Discuss., **2003**, 93-109 e) Froese R.D.J.; Musaev D.G.; Morokuma K. *J. Mol. Struc.* (*THEOCHEM*) **1999**, *461-462*, 121-135
- ¹⁴² a) A. Martinho Simoes, J. L. Beauchamp; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688. b) l'énergie de dissociation de la liaison Zr-H dans Cl₃ZrH est de 76,5 kcal/mol et de 77,0 kcal/mol pour la liaison Zr-C dans Cl₃ZrCH₃ (calcul au niveau UB3LYP/BSI).
- ¹⁴³ Blanksby, S. J.; Ellison, G. B.; Acc. Chem. Res. 2003, 36, 255-263.
- ¹⁴⁴ Derat, E.; Bouquant, J.; Bertus, P.; Szymoniak, J.; Humbel, S. *Organometallics* **2004**, *23*, 2892-2899.
- ¹⁴⁵ a) Hessen, B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *213*, 129-135. b) Blok, A.
 N. J.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 2564-2570. c) de Bruin, T.
 J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; *Organometallics*, **2003**; *22*, 3404-3413.
- ¹⁴⁶ Swanson, D. R.; Thinh, N.; Noda, Y; Negishi, E. J. Org. Chem. 1991, 56, 2590-2591.
- ¹⁴⁷ Ishii, Y.; Nakano, T.; Inada, A.; Kishigami, Y.; Sakurai, K.; Ogawa, M. *J. Org. Chem.* **1986,** *51*, 240-242.
- ¹⁴⁸ Leyrit, P.; McGill, C.; Quignard, F.; Choplin, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *112*, 395-400.

- ¹⁴⁹ R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**
- ¹⁵⁰ voir par exemple: Bentien, A.; Palmqvist, A. E. C.; Bryan, J. D.; Latturner, S.; Stucky, G. D.; Furenlid, L.; Iversen, B. B. *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3613-3616.
- ¹⁵¹ Coppens, P. X-ray charge densities and chemical bonding, Oxford University Press, Oxford, **1997**
- 152 a) Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct.* THEOCHEM, 1999, 461-462, 1-21. b) Svensson, M.; Humbel S.; Froese, R. D. J.; Matsubara,
 T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 19357-19363.
- ¹⁵³ Maseras, F.; K. Morokuma, K. J. Comp. Chem., **1995**, 16, 1170-1179.
- ¹⁵⁴ Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K. Organometallics, **1996**, 15, 766-777.
- ¹⁵⁵ Warshel, A.; Lewitt, M. J. Mol. Biol., **1976**, 103, 227
- ¹⁵⁶ Assfeld, X., Rivail, J.-L., Chem. Phys. Lett., **1996**, 263, 100
- ¹⁵⁷ a) Poteau, R.; Ortega, I.; Alary, F.; Solis, A. R.; Barthelat, J. C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 198–205. b) Poteau, R.; Alary, F.; El Makarim, H. A.; Heully, J. L.; Barthelat, J. C.; Daudey, J.-P. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 206–214. c) Nemukhin, A. V.; Grigorenko, B. L.; Bochenkova, A. V.; Topol, I. A.; Burt, S. K. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **2002**, *581*, 167–175.
- ¹⁵⁸ Bakowies, D.; Thiel, W.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10580-10594.
- ¹⁵⁹ Torrent, M.; Vreven, T.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Farkas, Ö.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 192-193.
- ¹⁶⁰ Pelmenschikov V.; Siegbahn, P. E. M. Inorg. Chem., 2002, 41, 5659-5666.
- ¹⁶¹ Lu, X.; Tian, F.; Xu, X.; Wang, N.; Zhang, Q. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10459-10464.
- ¹⁶² a) Solans-Monfort, X.; Bertran, J.; Branchadell, V.; Sodupe, M. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 10220-10226 b) Bobuatong, K.; Limtrakul, J. Applied Catalysis A: General 2003, 253, 49-64.

Résumé: Dans ce mémoire, nous abordons dans un premier temps le mécanisme de formation des espèces du type Cl₂Zr(alcène) à partir de Cl₂Zr(alkyl)₂. Nous montrons, par des calculs utilisant la DFT, que le mécanisme est une β-élimination concertée et associative. L'hypothèse de γ-élimination est réfutée, ainsi que pour les espèces de types Cp₂Zr(alkyl)₂. Mais alors que pour ces dernières, il n'est pas nécessaire de faire intervenir spécifiquement un solvant polaire (éther) ou une phosphine pour générer Cp₂Zr(alcène), nous montrons que dans le cas des ligands chlores, cela est indispensable. Cet effet de solvant spécifique est expliqué par une décomposition énergétique. Nous comparons ensuite le comportement des espèces L₂M(liaison p) où L est un chlore, un cyclopentadiènyle ou un méthoxy, M un zirconium, un titane et où la liaison p est constitué par une famille d'alcènes et une famille de carbonyles. La stabilité relative de ces différents composés est analysée ainsi que la complexation d'une molécule de solvant polaire. Nous étudions par la suite l'insertion d'une seconde molécule comportant une double liaison sur ces molécules, ce qui conduit à des métallacyclopentanes. Nous montrons en particulier que la stabilité relative de ces cycles peut directement être relié à la stabilité relative des métallacycles à trois chaînons pour l'insertion d'un même substrat. La dernière partie est consacrée à l'étude de la réactivité de Cl₂ZrEt₂ en présence de différents substrats (formaldéhyde, benzaldéhyde, diméthylfulvène) soit en milieu polaire, soit en milieu apolaire. Nous démontrons ainsi, qu'en milieu apolaire, Cl₂ZrEt₂ réagit avec ces substrats insaturés par un mécanisme concerté à six centres de transfert d'hydrogène.

Mots-Clefs: zirconium, titanium, DFT, β -élimination, effet de solvant, ligands chlores, ligands cyclopentadiènyles, cyclisation

Abstract: In this thesis, we initially start on the mechanism of formation of the species of the type Cl₂Zr(alkene) starting from Cl₂Zr(alkyl)₂. We show, by calculations using DFT, that the mechanism is a concerted and associative β hydride abstraction. The hypothesis of γ hydride abstraction is refuted, and also for the species of the Cp₂Zr(alkyl)₂ types. But whereas for these last, it was not necessary to utilize specifically a polar solvent (ether) or a phosphine to generate Cp₂Zr(alkene), we show that in the case of the chlorine ligands, that is essential. This effect of specific solvent is explained by an energetic decomposition. We compare then the behavior of $L_2M(\pi \text{ bond})$ species where L is a chlorine, a cyclopentadienyl or a methoxy, M a zirconium, a titanium and where the π bond is constituted by an alkene family or a family of carbonyls. The relative stability of these various compounds is analyzed as well as complexation of one molecule of polar solvent. We study subsequently the insertion of a second molecule comprising a double bond on these molecules, which leads to metallacyclopentanes. We show in particular that the relative stability of these cycles can directly be connected to the stability of the metallacyclopropanes for the insertion of the same substrate. The last part is devoted to the reactivity study of Cl₂ZrEt₂ in the presence of various substrates (formaldehyde, benzaldehyde, dimethylfulvene) either in polar medium, or in nonpolar medium. We demonstrate thus, that in non-polar medium, Cl₂ZrEt₂ reacts with these unsaturated substrates by a concerted six-centers mechanism of hydrogen transfer.

Keywords: zirconium, titanium, DFT, β hydride abstraction, solvent effect, chlorine ligands, cyclopentadienyls ligands, cyclization