N° d'ordre : 356 N° attribué par la bibiothèque : 06ENSL0 356

THÈSE

en vue d'obtenir le grade de Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon

> Spécialité : Chimie Laboratoire de Chimie

École Doctorale de Chimie

présentée et soutenue publiquement le 12/06/2006

par Monsieur Jérôme JOUBERT

Ľ

APPROCHES MODÈLES DE LA STRUCTURE, DE LA RÉACTIVITÉ ET DE LA SPECTROSCOPIE DE COMPLEXES ORGANOMÉTALLIQUES GREFFÉS SUR ALUMINE GAMMA

Ľ

<i>Directeurs de thèse :</i>	Françoise Delbecq
	Philippe Sautet
Après avis de :	Monsieur Bruno Chaudret, Membre/Rapporteur
	Monsieur Alain Dedieu, Membre/Rapporteur

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN FORMÉE DE :

Monsieur Jean-Marie Basset, Membre Monsieur Bruno Chaudret, Membre/Rapporteur Monsieur Alain Dedieu, Membre/Rapporteur Madame Françoise Delbecq, Membre Madame Odile Eisenstein, Membre Monsieur Philippe Sautet, Membre

Table des matières

Partie I : Contexte de l'étude	1
1. Hydrocarbures et catalyse	2
2. Hydrogénolyse et métathèse des alcanes : aspects généraux et systèmes d'étude	5
3. Vers la modélisation des systèmes catalytiques	15
Partie II : Outils et méthodes	25
1 Calculs de structure électronique	27
 Ontimisation de géométrie 	37
3 Modélisation de spectres vibrationnels	40
4 Calcul de déplacements chimiques	40
5 Codes et paramètres de calcul	42
Annexes	44
Partie III : Modélisation	51
1. Surface d'alumine gamma	53
2. Complexes modèles	67
3. Greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$	69
4. Greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$	76
5. Réactivité des complexes de zirconium greffés	86
6. Réactivité des complexes de tungstène greffés	94
Annexe A : Modélisation d'une expérience de désorption à température programmée	109
Annexe B : Modélisation du greffage de divers complexes	111
Partie IV : Conclusions et perspectives	119
1. Bilan des apports de l'étude	120
2. Pour aller de l'avant	125

.

Partie I : Contexte de l'étude

Sommaire

1. Hydrocarbures et catalyse	- 2 -
1.1. Alcanes et alcènes	- 2 -
1.2. La catalyse organométallique au secours de la chimie des hydrocarbures	- 3 -
2. Hydrogénolyse et métathèse des alcanes : aspects généraux et systèmes d'étude	- 5 -
 2.1. Systèmes catalytiques pour l'hydrogénolyse des alcanes 2.1.1. Les systèmes hétérogènes classiques 2.1.2. La Chimie Organométallique de Surface 2.1.3. Hydrogénolyse catalysée par des complexes de Zr sur γ-Al₂O₃ 	- 5 - - 5 - - 6 - - 7 -
 2.2. Systèmes catalytiques pour la métathèse des alcanes 2.2.1. Les systèmes hétérogènes 2.2.2. La Chimie Organométallique de Surface 2.2.3. Métathèse catalysée par des complexes de W sur γ-Al₂O₃ 	- 10 - - 10 - - 11 - - 11 -
3. Vers la modélisation des systèmes catalytiques	- 15 -
3.1. Quelques questions qui se posent	- 15 -
3.2. Enjeux de la modélisation du support	- 15 -
 3.3. Réactivité du support 3.3.1. Réactivité de γ-Al₂O₃₋₅₀₀ vis-à-vis de H₂ 3.3.2. Réactivité de γ-Al₂O₃₋₅₀₀ vis-à-vis de CH₄ 3.3.3. Études théoriques 	- 16 - - 16 - - 17 - - 17 -
3.4. Un avant goût des résultats	- 18 -
Références	- 19 -
Tableaux et illustrations	- 22 -

1. Hydrocarbures et catalyse

Le carbone, élément structurant de la vie sur terre, constitue 0,032% de la croûte terrestre. Une partie de ce carbone est combinée avec de l'hydrogène, stocké dans notre sous-sol sous forme de ce qu'on appelle de façon très générique le pétrole quand les composés carbonés en question sont liquides (voire solides) ou le gaz naturel quand les composés sont dans l'état physique du même nom. Ces composés, nommés génériquement hydrocarbures, sont à la source d'une grande partie de notre énergie et de nos matériaux. Aussi, la transformation des hydrocarbures et leur valorisation fait partie des grands enjeux de la chimie. Si ces opérations de transformation des hydrocarbures naturels sont parmi nos préoccupations depuis longtemps, la fin du XX^e siècle a vu apparaître un intérêt tout particulier de la chimie pour le retraitement des déchets, notamment la remise sur le marché d'hydrocarbures issus du retraitement de produits manufacturés en fin de vie, ceci à des fins autant humanistes que purement commerciales.

La transformation des hydrocarbures légers en produits plus lourds comporte de gros intérêts économiques puisqu'elle permet de valoriser les coupes pétrolières C_1 à C_7 et les réserves de gaz naturel (essentiellement du méthane) en des produits ayant des applications en chimie des carburants, des polymères et en chimie fine. Parallèlement, la dépolymérisation dont l'intérêt réside dans le recyclage des déchets vise à transformer des molécules très lourdes en de petites unités réutilisables pour de nouvelles applications. On note donc cette double face de la chimie des hydrocarbures : réduction de masse des molécules très lourdes et augmentation de la masse des molécules très légères. Ces transformations sont toutes commandées par des processus de création/rupture de liaisons entre atomes de carbone, liaisons qui seront au centre de nos préoccupations.

Pour comprendre les difficultés de mise en œuvre de la chimie des hydrocarbures (on ne parlera pas ici de questions ayant rapport à la mise en œuvre technologique mais bien de la *chimie* des systèmes), il convient de rappeler quelques propriétés des hydrocarbures qui seront autant d'obstacles à leur transformation mais qui pourront être mises à profit pour guider ces mêmes transformations.

1.1. Alcanes et alcènes

On distingue parmi les hydrocarbures la famille des alcanes, ne comportant que des liaisons simples carbone-carbone ou carbone-hydrogène, chaque atome de carbone s'entourant de quatre atomes (C ou H). Ces composés sont relativement inertes chimiquement du fait de la très forte énergie des liaisons qui les composent (voir tableau I-1).

Liaison C-H		Liaison C-C	
alcane	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	alcane	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)
CH ₃ -H	439	CH ₃ -CH ₃	377
C_2H_5-H	410	C_2H_5 - CH_3	360
C ₃ H ₇ -H	410	C_3H_7 - CH_3	364
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -H	410	C_2H_5 - C_2H_5	343
(CH ₃) ₂ CH-H	395	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	360
(CH ₃) ₃ C-H	389	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	351

Tableau I-1 : enthalpies de rupture des liaisons dans quelques alcanes (la réaction considérée est la rupture homolytique de la liaison).¹

On remarque également que la rotation autour des liaisons simples carbone-carbone est peu activée ($\Delta E^{\ddagger} = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la rotation du butane *anti* \rightarrow *gauche*) et que les diverses conformations

sont quasiment iso-énergétiques ($\Delta E = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre les formes *anti* et *gauche* du butane).¹ De ce fait, cette rotation est quasi permanente à température ambiante. Ceci est important pour toute la suite de l'étude qui fera intervenir les alcanes : on ne s'intéressera pas aux problèmes conformationnels des chaînes alkyles dans les différents composés étudiés puisqu'on sait que toutes les conformations sont accessibles au cours des réactions qui seront envisagées, sauf cas particuliers qui seront explicités.

Pour activer les liaisons simples des alcanes de façon à les transformer, il faut trouver des moyens d'affaiblir ces liaisons sans trop de perte énergétique. Autrement dit, il faut que les fragments que l'on sépare s'associent de façon simultanée à d'autres fragments qui vont les stabiliser. Ces fragments stabilisateurs doivent être capables d'affaiblir la liaison simple en attirant à eux la densité électronique associée à cette liaison et/ou en déplaçant de leur propre densité électronique vers les atomes aux extrémités de cette liaison, ces deux processus électroniques ayant pour conséquence la formation de liaisons plus ou moins fortes entre les fragments issus de l'alcane et le fragment activateur. On verra par la suite que les métaux, notamment sous forme de complexes d'ions métalliques, sont des fragments activateurs de choix.

On note que, même si la rupture d'une liaison carbone-carbone est moins endothermique que la rupture d'une liaison carbone-hydrogène, le premier processus reste plus difficile pour des raisons cinétiques : les orbitales d'une liaison C–C étant plus directionnelles que celles d'une liaison C–H, les fragments activateurs de la coupure interagissent moins facilement avec une liaison C-C qu'avec une liaison C–H. De plus, des considérations stériques expliquent la moins bonne accessibilité d'une liaison C–H.

Les alcènes (ou oléfines) sont une autre famille d'hydrocarbures présentant des doubles liaisons carbone-carbone. Ceci les rend bien plus réactifs que les alcanes, cette double liaison se comportant à la fois comme nucléophile potentiel (plus nucléophile que la liaison simple) ou électrophile potentiels (les atomes aux extrémités de la liaison double sont plus enclins à accepter des électrons). La chimie des alcènes nous intéressera dans le cadre de cette étude dans la mesure où ils apparaissent comme intermédiaires au cours des différentes étapes de la transformation des alcanes.

1.2. La catalyse organométallique au secours de la chimie des hydrocarbures

De façon à stabiliser les fragments issus d'alcanes avant leur recombinaison et abaisser les barrières d'activation des étapes élémentaires de la transformation des alcanes, on utilise des catalyseurs. Ils ont pour avantage d'une part de permettre un contrôle des réactions que l'on effectue sur les alcanes et d'autre part, d'adoucir les conditions expérimentales à mettre en œuvre pour ces réactions. Ces deux points entraînent une économie de matière et une économie d'énergie lors des réactions : si on veux faire de la chimie des alcanes à un coût raisonnable, il faut catalyser les réactions.

La catalyse, de façon générale, a pour but de rendre possible en des temps raisonnables et des coûts accessibles des réactions qui, autrement se feraient infiniment lentement ou dans des conditions sévères. Elle permet également de sélectionner un type de transformation parmi un grand nombre que peut subir un mélange réactionnel par accélération spécifique de cette réaction : c'est la sélectivité. On voit bien ici que la catalyse est un outil de choix pour les transformations des alcanes pour lesquels les réactions sont difficiles et non sélectives : qu'est-ce qui ressemble plus à une liaison C–H qu'une autre liaison C–H...

Certaines transformations font appel à la catalyse acide (par l'acide sulfurique ou l'acide fluorhydrique, acides liquides qui sont de plus en plus remplacés par des acides solides en raison de leur dangerosité) mais la sélectivité de ces réactions est difficilement contrôlable en comparaison de ce qu'il est possible de faire avec des complexes de métaux de transition pour lesquels une grande quantité de paramètres (nature du métal, degré d'oxydation, nature des ligands) est ajustable. On s'intéressera par la suite à cette catalyse par les complexes de métaux de transition.

Les exigences légales actuelles sur la pureté des produits font qu'on ne peut pas laisser des métaux mélangés aux produits de réaction : la catalyse homogène par des complexes de métaux de transition solubles dans les mélanges d'alcanes transformés présente un problème de séparation. Pour cela, plusieurs solutions ont été envisagées :

- des systèmes biphasiques liquide-liquide ont été éprouvés dans l'industrie avec le catalyseur dans une phase et les produits de réaction dans l'autre.² Dans ces systèmes, le solvant peut avoir un impact direct sur la sélectivité des réactions.³
- une hétérogénéisation des catalyseurs, notamment par le greffage des complexes sur des surfaces.

L'efficacité catalytique des complexes greffés sur des surfaces n'est plus à démontrer et les catalyseurs peuvent ainsi être séparés facilement des produits de réaction.⁴ Ce n'est pas le seul avantage du greffage des complexes : certains complexes ne peuvent pas exister autrement que greffés, la surface maintenant entre eux une distance qui les empêche de réagir entre eux et de se détériorer de cette façon. Dans le cas de complexes organométalliques greffés, on parle de COMS (Chimie OrganoMétallique de Surface). Cette approche représente plus qu'une simple amélioration des aspects pratiques de la chimie organométallique. L'ensemble des connaissances en chimie organométallique peut être reporté sur la COMS pour comprendre le détail des réactions au niveau d'une surface, ce qui est loin d'être évident pour la catalyse hétérogène plus classique pour laquelle les modèles moléculaires ne sont que de piètres approximations. Dans le cas de la COMS, la surface se comporte comme un ligand flexidentate dont la réactivité est propre mais qui n'affecte pas plus que n'importe quel autre ligand les propriétés du complexe sur lequel se produit l'acte catalytique. Le contrôle de la nature du site catalytique est bien plus aisé que dans le cas de la catalyse hétérogène où de nombreux sites de surface sont réactifs (avec des réactivités plus ou moins variées...). La COMS vise à générer des catalyseurs hétérogènes dont les sites actifs sont tous identiques, parfaitement définis à l'échelle moléculaire et dont la réactivité s'explique par les outils de la chimie organométallique classique. On verra au cours de cette étude que cela n'est pas aussi évident qu'il y paraît.

2. Hydrogénolyse et métathèse des alcanes : aspects généraux et systèmes d'étude

Le but de l'étude menée au cours de cette thèse est de comprendre le fonctionnement de deux systèmes appartenant à la COMS ayant des applications en hydrogénolyse et en métathèse des alcanes. Les paragraphes qui suivent présentent quelques résultats généraux sur ces réactions et des résultats expérimentaux plus précis sur les deux systèmes qui seront l'objet de la modélisation présentée dans la partie III.

2.1. Systèmes catalytiques pour l'hydrogénolyse des alcanes

L'hydrogénolyse des alcanes consiste en un ensemble de réactions de rupture des liaisons C–C des alcanes sous pression de H₂. L'hydrogénolyse est en général non sélective, malgré la catalyse, du fait du peu de différence entre les liaisons C–C des alcanes en terme de réactivité. L'intérêt de l'hydrogénolyse réside dans la diminution de masse molaire d'hydrocarbures lourds, les polymères en particuliers. Toutefois, beaucoup d'études sont menées sur des alcanes plus légers pour comprendre la réactivité des systèmes catalytiques employés.

L'hydrogénolyse requiert des conditions de température assez sévères et la catalyse homogène n'a pas donné lieu, dans ces conditions, à des avancées significatives dans le domaine. On peut le comprendre dans la mesure où un milieu fortement réducteur comme celui de l'hydrogénolyse est susceptible d'entraîner une réduction des cations métalliques des complexes aboutissant à la formation d'agrégats, et donc à la destruction du catalyseur. Les catalyseurs développés pour l'hydrogénolyse appartiennent donc au monde de la catalyse hétérogène que l'on peut séparer en deux sous-domaines : les particules métalliques déposées ou non sur un support et la COMS.

2.1.1. Les systèmes hétérogènes classiques

Le ruthénium a été beaucoup étudié sur divers supports : Al_2O_3 ,⁵ SiO₂,⁶ zéolithes,⁷ TiO₂,⁷ graphite⁸ et mélanges d'oxydes à majorité siliceuse⁶. La variabilité des conditions de ces études les rend difficilement comparables mais l'activité catalytique de l'association Ru/support est toujours bonne sauf dans le cas de TiO₂. L'adjonction d'un second métal de transition (Re, Rh, Ni)⁷ améliore la réactivité mais l'adjonction de Ge à Ru/Al₂O₃ a un effet préjudiciable. Quelques études ont rapporté une réactivité acceptable du rhodium sur TiO₂,⁹ sur SiO₂ et Al₂O₃^{10,11} et, avec adjonction de Ge, sur Al₂O₃.¹² Contrairement au cas du ruthénium, l'ajout de germanium améliore la réactivité du système catalytique. Le système Rh/SiO₂ à haute température s'avère être le plus efficace.¹⁰ Des particules d'iridium sur SiO₂¹³ ou Al₂O₃.¹⁴ donnent des résultats acceptables.

Si le palladium a été peu étudié,¹⁵ le platine a fait l'objet de beaucoup d'attention sur de nombreux supports : SiO₂,^{16,17} zéolithes,^{16,18,19} Al₂O₃,¹⁷ MoO₃,¹⁷ des oxydes mixtes W-zircone,²⁰ des zircones sulfatées^{18,21}. Les effets acido-basiques du support s'avèrent importants¹⁶ et les effets d'empoisonnement par le carbone sont critiques²². L'adjonction de Re à Pt/Al₂O₃ ²³ améliore la réactivité du système de même que l'adjonction de Mo à Pt/SiO₂ ²⁴. Des études théoriques ont amélioré la compréhension des phénomènes à la surface du métal.^{25,26,27} Le nickel a fait l'objet de dépôt sur SiO₂,²⁸ Al₂O₃,²⁸ MgO ²⁹ et diverses zéolithes ^{29,30}. La réactivité en hydrogénolyse est acceptable.

Un métal électrodéficient comme le zirconium permet également d'effectuer l'hydrogénolyse des alcanes par dépôt sur des zéolithes, seul ou avec adjonction de Ni ou Re.³¹

Un peu en marge des systèmes précédents, le carbure de tungstène constitue également un catalyseur d'hydrogénolyse des alcanes.^{32,33}

2.1.2. La Chimie Organométallique de Surface

L'hydrogénolyse des alcanes peut être catalysée par des complexes greffés sur des surfaces d'oxyde. Les hydrures et les alkyles de métaux électrodéficients greffés ont montré des activités intéressantes pour cette réaction.

Les hydrures des métaux du groupe IV greffés sur la silice ont été très étudiés. Ils forment en général des bis- et tris-siloxy métal-hydrures. L'hydrure de titane^{34,35} se compare bien aux hydrures de zirconium³⁵⁻³⁸ et de hafnium³⁵. Les hydrures de zirconium greffés sur silice-alumine ont montré une activité intéressante en dépolymérisation.³⁹ Plusieurs études théoriques autour de la structure et de la réactivité des hydrures et alkyles zirconium⁴⁰⁻⁴⁵ et titane⁴⁴ ont fait l'objet de publications. Ces études utilisent des agrégats comme modèles de surface. La métathèse de liaison σ (figure I-1) entre H₂ et (Si_sO)₃Zr–X (X = H, CH₃), une des étapes clef de l'hydrogénolyse, présente des énergies d'activation assez élevées à partir du moment où un atome de carbone est présent dans le métallacycle de l'état de transition (entre 85 kJ.mol⁻¹ et 137 kJ.mol⁻¹ avec la fonctionnelle PW91 et une base d'orbitales de Slater, double zeta et orbitales de polarisation^{40,41}).



Figure I-1 : métathèse de liaisons σ .

La réaction de β -alkyle transfert (figure I-2) est très fortement activée (131 kJ.mol⁻¹ avec la fonctionnelle PBE). La structure de monohydrure est fortement mise en doute. Une structure de type $(Si_sO)_2ZrH_2$ a été envisagée pour l'espèce active. Là encore, la réaction de β -alkyle transfert est fortement activée (141 kJ.mol⁻¹ avec la fonctionnelle PBE ^{43,44}). La différence majeure entre le monohydrure et le bis-hydrure de Zr est que le bis-hydrure a la capacité de former très rapidement un bis-alkyle après le β -alkyle transfert par migration cis de l'hydrure restant, ce que ne peut pas faire le mono-hydrure.^{43,44,45} Comme ces complexes stabilisent mal par coordination l'éthylène formé par le β -alkyle transfert (il n'y a pas de rétrodonation pour un complexe d⁰), la réaction est plus rapide sur le di-hydrure que sur le mono-hydrure : même si les deux sont observés expérimentalement, un seul est actif en hydrogénolyse.



Figure I-2 : β -alkyle transfert.

Une étude DFT avec une base d'orbitales localisées a été menée sur un modèle périodique de surface de cristobalite supportant le complexe de zirconium.⁴⁶ La réactivité du mono-hydrure de zirconium en hydrogénolyse a été testée. Comme pour les modèles précédents, la stabilisation de l'éthylène formé au cours de l'étape de β -alkyle transfert (qui casse les liaison C –C) est insuffisante : il n'y a pas de coordination. L'énergie d'activation de cette étape a néanmoins été trouvée plus faible que dans les études précédentes (108 kJ.mol⁻¹). L'étape de métathèse σ entre Zr–H et H–CH₂C₂H₅ est également assez activée (104 kJ.mol⁻¹).

Les résultats concernant les barrières d'activation des différentes étapes élémentaires de l'hydrogénolyse sur ces systèmes sont quelque peu surprenants : les barrières sont plutôt hautes pour des processus qui se font bien à des températures modérées (150°C).

La structure des hydrures de tantale greffés sur silice reste encore un sujet d'étude malgré plusieurs publications sur le sujet.^{47,48} Leur activité en hydrogénolyse des alcanes est très satisfaisante comparée aux hydrures de zirconium.⁴⁹ La réactivité des hydrures et alkyles tantale a fait l'objet d'études théoriques sur des agrégats comme modèles de surface par des méthodes fondées sur la DFT (B3LYP) et des méthodes post-Hartree-Fock.^{50,51} L'activation de la liaison C–C de l'éthane peut se faire par α -alkyle transfert (figure I-3) sur un complexe de Ta(III) ($\Delta E^{\ddagger} = 72 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'état singulet du Ta(III) semble être le plus stable chaque fois qu'il apparaît au cours du mécanisme, ce qui n'est pas le cas pour des complexes analogues de niobium et de vanadium. L'examen des surfaces d'énergie potentielle pour la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane semble indiquer des barrières plus faibles pour ces deux métaux que pour le tantale.



Figure I-3 : α -alkyle transfert.

Une étude de l'activité d'hydrures de tungstène greffés sur silice a été publiée. Comme les hydrure de tantale sur silice, ce catalyseur est capable d'effectuer l'hydrogénolyse de l'éthane alors que ce n'est pas le cas des hydrures des métaux du groupe IV.⁴⁷

La silice est un support très utilisé pour la COMS mais, de la même façon qu'en chimie organométallique on cherche à varier la nature des ligands pour ajuster les propriétés du complexe, d'autres supports sont envisageables pour améliorer les propriétés des complexes greffés. L'alumine, très utilisée pour la catalyse hétérogène classique comme on l'a vu au § 2.1.1, présente des propriétés différentes de la silice qui peuvent être mises à profit pour le greffage de complexes organométalliques. On va s'intéresser à la modélisation du système issu du greffage de Zr(CH₂*t*Bu)₄ sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀ (alumine gamma prétraitée à 500°C) et des hydrures qui peuvent en découler. Le paragraphe qui suit reprend brièvement les résultats expérimentaux en cours de publication concernant le greffage de Zr(CH₂*t*Bu)₄ sur alumine.⁵² En revanche, il n'existe à notre connaissance aucune publication concernant l'obtention et l'activité des hydrures de zirconium greffés sur alumine gamma. Les résultats sur ces hydrures présentés ici nous ont été gracieusement communiqués par le LCOMS, sous la direction de J. M. Basset.

2.1.3. Hydrogénolyse catalysée par des complexes de Zr sur γ -Al₂O₃

Un disque d'alumine gamma deshydroxylée à 500°C soumis à une vapeur de $Zr(CH_2tBu)_4$ issue de la sublimation du solide correspondant sous ultra-vide à 80°C est maintenu à 65°C pendant deux heures. Après élimination des excès de $Zr(CH_2tBu)_4$, on obtient un produit dont le spectre infrarouge est reporté sur la figure I-4. La réaction de greffage peut également se faire par imprégnation d'alumine gamma par une solution de $Zr(CH_2tBu)_4$ dans le pentane. La réaction libère environ 2 équivalents de néopentane par zirconium greffé et l'analyse élémentaire du produit donne un rapport C/Zr de 11±2.



Figure I-4 : Suivi par spectroscopie infrarouge de la réaction de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4 sur \gamma - Al_2O_{3-500}$. I. (a) Al_2O_{3-500} et (b) $Zr(CH_2tBu)_4/Al_2O_3$. II. Zoom sur la zone v_{OH} [4000– 3400 cm⁻¹] de (a) Al_2O_{3-500} et (b) de $Zr(CH_2tBu)_4/Al_2O_3$. III. Soustraction des spectres (a) et (b).

On voit sur les spectres infrarouge que toutes les bandes de vibration d'élongation O–H (entre 3600 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹) sont affectées par la réaction de greffage, les bandes à plus haute fréquence ayant presque complètement disparu et celles à plus basse fréquence étant partiellement consommées par la réaction. Aucune bande nouvelle n'apparaît dans cette région du spectre mais on voit apparaître les bandes associées aux élongations des liaisons C–H (2700 cm⁻¹ – 3000 cm⁻¹) et aux variations d'angle H–C–H (1300 cm⁻¹ – 1500 cm⁻¹).

La spectroscopie RMN ¹H fait apparaître un unique pic large centré vers 1 ppm dont on ne peut rien dire. En revanche, la spectroscopie RMN ¹³C fait apparaître plusieurs indices de la structure du produit. Les spectres RMN ¹³C sont reportés sur la figure I-5.



Figure I-5 : Spectres RMN ¹³C du produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4 sur \gamma$ -Al₂O₃₋₅₀₀. Le spectre (b) a été enregistré avec un produit enrichi en ¹³C sélectivement sur les groupements CH₂.

Les signaux à 84 ppm et 99 ppm sont attribués, d'après la littérature à des atomes de carbone liés au zirconium ce qui laisserait penser que le greffage donne lieu à des complexes de surface assez variés. Le signal à 25 ppm est attribué à un atome de carbone lié à un atome d'aluminium. Ceci sera amplement discuté dans la partie III. On notera de façon synthétique $(Al_sO)_nZr(CH_2tBu)_2$ le produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ sur l'alumine gamma en gardant en tête que la structure réelle de ce produit ne correspond probablement pas à cette formule.

À la lumière de ces données, une famille de structure pouvant potentiellement correspondre à ces données spectroscopiques a été proposée au LCOMS. Elle est reportée à la figure I-6.



Figure I-6 : Structures envisageables pour le produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀.

Le produit de greffage $(Al_sO)_nZr(CH_2tBu)_2$ réagit sous pression de H₂ (550 Torr) à 150°C pour donner un produit dont le spectre infrarouge est reporté sur la figure I-7. Le signal vers 1620 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'élongation Zr–H et le signal vers 1910 cm⁻¹ est attribué à la vibration d'élongation Al–H.



Figure I-7 : spectre infrarouge du produit d'hydrogénation de (Al_sO)_nZr(CH₂tBu)₂.

La mesure d'activité en hydrogénolyse des alcanes de cet hydrure de zirconium greffé sur alumine donne des résultats moins satisfaisants que pour les hydrures de zirconium sur silice (7,5 fois plus faible). La sélectivité à conversion nulle pour l'hydrogénolyse du butane est médiocre : 22% de méthane, 55% d'éthane, 19% de propane et 3% d'isobutane (probablement issu du produit de départ).

Il convient de comprendre en quoi le changement de support affecte tant les propriétés catalytiques du complexe de zirconium.

2.2. Systèmes catalytiques pour la métathèse des alcanes

La métathèse des alcanes qui consiste en l'obtention d'homologues supérieurs et inférieurs d'un ou plusieurs alcanes donnés (figure I-8) a été mise en œuvre dès les années 1970 sur des systèmes d'une grande complexité dont la rationalisation est difficile (§ 2.2.1). La réaction se produit également lors d'opérations de reformage en milieu très acide mais même si la rationalisation est ici plus facile, la sélectivité n'est pas satisfaisante.^{53,54} La chimie organométallique de surface a apporté beaucoup dans ce domaine (§ 2.2.2).



Figure I-8 : métathèse des alcanes : exemple sur le propane

2.2.1. Les systèmes hétérogènes

À haute température (430°C), un ensemble de catalyseurs permet d'effectuer la métathèse des alcanes. Un mélange Pt/Re/Li supporté sur alumine sert de catalyseur de déshydrogénation.⁵⁵ Les alcènes formés peuvent subir des réactions de métathèse sur WO₃ déposé sur silice ⁵⁶ et les alcènes résultants sont hydrogénés sur le même catalyseur que celui qui a permis la déshydrogénation.

Diverses réactions successives, dont le bilan est la métathèse d'alcanes, ont été envisagées sur des catalyseurs à base de W, Pd et Rh sous forme de films métalliques ou encore sur des catalyseurs métalliques à base de Fe, Ru ou Os déposés sur silice.^{57,58}

Il a également été noté que le butane donne lieu à des réactions de métathèse peu sélectives sur des zircones sulfatées. La réaction se présente plus comme une gêne dans ce cas puisque la réaction visée est l'isomérisation du n-butane en iso-butane.^{59,60}

Tous ces systèmes requièrent des conditions de réaction sévères et n'ont jamais permis l'activation de la liaison C-C de l'éthane, un cas particulièrement difficile.

2.2.2. La Chimie Organométallique de Surface

Le développement des réactions de métathèse d'alcanes sur des complexes organométalliques greffés sur des surfaces est assez récent : Basset *et al.* ont beaucoup œuvré en la matière depuis 1997.⁶¹

Les hydrures de tantale greffés sur silice sont le fer de lance de cette chimie et ont donné lieu à de nombreuses études de structure et de réactivité en métathèse des alcanes.⁶²⁻⁶⁶ Contrairement aux systèmes hétérogènes décrits dans le §2.2.1, les conditions de réactions sont plus douces puisque la métathèse s'opère vers 150°C. Ces systèmes sont remarquables puisqu'ils permettent également l'activation de l'éthane.⁶⁴

Moins efficaces que les hydrures de tantale, les produits de greffage de $Ta(CHtBu)(CH_2tBu)_3$ et de $Ta(Cp^*)(CH_3)_4$ sont aussi des catalyseurs de métathèse des alcanes. Leur structure a été l'objet d'une étude par RMN multidimensionnelle poussée.⁶⁵

La structure des hydrures de tantale est encore l'objet de débat et l'espèce réactive reste encore indéterminée même si plusieurs hypothèses sont avancées (en terme de nombre de coordination et de degré d'oxydation du métal). Toutefois, l'étude des produits primaires des réactions de métathèse d'alcanes testés sur ces catalyseurs fait apparaître des oléfines qui ont conduit à la proposition de mécanismes basés sur la métathèse des liaisons π .⁶⁶ Des études théoriques autour de ce mécanisme ont été proposées et font état de sa faisabilité.^{42,50,67} Toutefois, ces études ne se sont pas focalisées sur les étapes préliminaires à la métathèse de liaison π qui conduisent à la formation des carbènes et alcènes coordinés nécessaires à ces réactions. Ceci affaibli le poids de ces études car ces étapes peuvent être assez critiques au cours du mécanisme comme on le verra dans la partie III pour des complexes de tungstène.

Parallèlement au développement des systèmes à base de tantale, des études de structure et de réactivité en métathèse des alcanes ont été menées sur des produits de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur silice et sur alumine.⁶⁸ La structure des hydrures de tungstène greffés reste indéterminée et les mécanismes de métathèse des alcanes sur les perhydrocarbyles-tungstènes greffés et les hydrures de tungstène greffés, malgré des similitudes avec les complexes de tantale, ne sont pas connus. Alors que les complexes de tungstène greffés sur silice sont très peu actifs, leur greffage sur alumine en font des catalyseurs plus efficaces que les hydrures de tantale.⁶⁸ L'identification des structures et des modes de réaction de ces complexes de tungstène est donc d'un grand intérêt : c'est l'objet d'une partie de l'étude théorique de la partie III. On trouvera ci-dessous (§ 2.2.3) les données expérimentales relatives à ces complexes. Ces données, peu commentées ici, seront reprises à la lumière des résultats de la partie III.

2.2.3. Métathèse catalysée par des complexes de W sur γ -Al₂O₃

Le processus de greffage décrit dans la littérature est résumé sommairement ici :

Un disque d'alumine gamma deshydroxylée à 500°C soumis à une vapeur de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ issu de la sublimation du solide correspondant sous ultra-vide à 80°C est maintenu à 65°C pendant deux heures. Après élimination des excès de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$, on obtient un produit dont le spectre infrarouge est reporté à la figure I-9. La réaction de greffage peut également se faire par imprégnation d'alumine gamma par une solution de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$. Après lavage du solide par le pentane, la réaction libère environ 1 équivalent de néopentane par zirconium greffé et l'analyse élémentaire du produit donne un rapport C/Zr de 14±2.

On voit sur les spectres infrarouge que toutes les bandes de vibration d'élongation O–H (entre 3600 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹) sont affectées par la réaction de greffage, les bandes à plus haute fréquence ayant presque complètement disparu et celles à plus basse fréquence étant partiellement consommées par la réaction. On remarque cependant que les bandes à plus basse fréquence sont moins consommées que dans le cas du zirconium. Contrairement au cas du zirconium (§ 2.1.3), il apparaît de nouvelles

bandes OH dans cette région du spectre (zone entre 3590 cm⁻¹ et 3690 cm⁻¹ sur la soustraction de spectre de la figure I-9-III.). On voit apparaître les bandes associées aux élongations des liaisons C–H (2700 cm⁻¹ – 3000 cm⁻¹) et aux variations d'angle H–C–H (1300 cm⁻¹ – 1500 cm⁻¹).



Figure I-9 : Suivi par spectroscopie infrarouge de la réaction de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3 \text{ sur } \gamma \text{-}Al_2O_{3-500}$. I. (a) Al_2O_{3-500} et (b) $W(CtBu)(CH_2tBu)_3/Al_2O_3$. II. Zoom sur la zone v_{OH} [4000– 3400 cm⁻¹] de (a) Al_2O_{3-500} et (b) de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3/Al_2O_3$. III. Soustraction des spectres (a) et (b).

Comme pour le complexe de Zr, la RMN ¹H est peu informative : elle présente un pic large centré vers 1 ppm. En revanche, le spectre RMN ¹³C, représenté sur la figure I-10, est assez complexe. L'interprétation de ce spectre, proposée ci-dessous par le LCOMS, sera complétée à la lumière des résultats de la partie III.

Les pics à 318 ppm et 52 ppm sont attribué au ligand carbyne (C_{sp} et C quaternaire respectivement) dont l'intégrité semble maintenue par la réaction de greffage. La largeur du pic à 318 ppm laisse supposer l'existence de plusieurs espèces de carbyne. Les pics autour de 90 ppm sont attribués sans plus de précision à divers groupements méthylènes, ce qui appuie l'idée d'une variété d'espèces sur la surface. Les pics autour de 30 ppm sont attribués aux groupements méthyles et potentiellement à un méthylène lié à un atome d'aluminium. La complexité de ce spectre rend difficile l'établissement d'une structure pour le complexe greffé et la figure I-11 résume les possibilités envisagées. On notera de façon synthétique (Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)₂ le produit du greffage.



Figure I-10 : Spectres RMN ¹³C du produit de greffage de W(CtBu)(CH₂tBu)₃ sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀. Le spectre (b) a été enregistré avec un produit enrichi en ¹³C sélectivement sur les groupements CH₂.



Figure I-11 : Structures envisageables pour le produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3 sur \gamma$ -Al₂O₃₋₅₀₀.

Le complexe de surface $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ réagit sous pression de H₂ (environ 1 bar) à 150°C pour donner un complexe de surface identifié comme un poly-hydrure de tungstène greffé dont le spectre infrarouge est reporté sur la figure I-12. Le signal vers 1900 cm⁻¹ a été interprété comme la superposition d'un signal du à une vibration d'élongation W–H et d'un signal du à une vibration d'élongation Al–H. Ceci a été confirmé par des réactions d'échange avec D₂.



Figure I-12 : spectre infrarouge du produit d'hydrogénation de (Al_sO)W(CtBu)(CH₂tBu)₂

Les données spectroscopiques concernant le produit de réaction de $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ avec H₂ sont nettement insuffisantes pour proposer une structure pour l'hydrure (ou les hydrures) de tungstène obtenus. Néanmoins, leur réactivité en métathèse du propane a été étudiée. Le TON (turnover number) est deux fois plus élevé que pour l'hydrure de tantale sur silice et on obtient 57% d'éthane et 29% de butane.⁶⁸

Les sélectivités observées pour les alcanes en C₄ et plus montrent une préférence marquée pour les isomères linéaires par rapport aux isomères branchés ce qui suggère un mécanisme proche de celui proposé pour l'hydrure de tantale, basé sur la métathèse de liaison π comme étape intermédiaire.⁶⁶

Les complexes $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ sont eux aussi actifs en métathèse des alcanes avec toutefois un TON deux fois plus faible que celui des hydrures de tantale.⁶⁸ Aucune hypothèse n'a été avancée à ce jour pour expliquer la différence d'activité entre les hydrures de tungstène et les perhydrocarbyles-tungstènes.

3. Vers la modélisation des systèmes catalytiques

3.1. Quelques questions qui se posent

Devant les données expérimentales exposées dans les paragraphes précédents, pourtant fort nombreuses, concernant le complexe de zirconium et le complexe de tungstène greffés sur alumine, l'identification des espèces de surface reste difficile sur la seule base expérimentale. La modélisation peut ici s'avérer un outil performant à mettre en œuvre en parallèle à l'étude expérimentale.

On ne trouvera dans cette étude que très peu de développement (théorique ou pratique) des méthodes de modélisation. Ce travail a consisté en une utilisation raisonnée d'outils existants dont le résultat a été systématiquement mis en parallèle avec les données expérimentales pour aboutir à la modélisation des sites catalytiques en terme de structure et de réactivité. Les questions posées sont simples dans leur formulation mais demandent la mise en œuvre de calculs coûteux :

- Quelle est la structure du produit de greffage de $ZrNp_4 sur \gamma Al_2O_{3-500}$?
- Quelle est la structure du produit de greffage de W(CtBu)Np₃ sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀ ?
- Quels sont les mécanismes de greffage pour ces complexes ?
- Quels sont les facteurs qui contrôlent la structure des complexes greffés ?
- Quelles sont les structures des produits d'hydrogénolyse de ces complexes greffés ?
- Par quels mécanismes les produits d'hydrogénolyse sont-ils obtenus ?
- Quels sont les mécanismes de réaction des différents systèmes greffés sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀ avec les alcanes ?

3.2. Enjeux de la modélisation du support

Le support est omniprésent dans les questions qu'on se propose de traiter. Il apparaît indispensable de le modéliser correctement si on veut aboutir dans cette étude. Au-delà des aspects propres à ce travail, la modélisation de l'alumine gamma est susceptible de mener à une meilleure compréhension de nombre de processus chimiques industriels utilisant cet oxyde comme catalyseur ou support de catalyseur.

L'alumine gamma est une phase existant entre 200°C et 1000°C : c'est une alumine de transition entre l'hydroxyde d'aluminium (boehmite) et la phase stable à haute température (alumine α). Elle présente 25% d'aluminium en coordination tétraédrique et 75% en coordination octaédrique. Sa surface majoritaire est la face (110) qui représente environ 75% de la surface totale des particules d'alumine. La surface des particules d'alumine adsorbe les molécules d'eau pour former des groupements hydroxyles de surface qui présentent une signature typique en spectroscopie infrarouge. Le taux d'hydratation de la surface est contrôlable par un prétraitement des particules d'alumine sous vide à des températures variables selon le taux désiré. On s'intéressera à la modélisation de la surface prétraitée à 500°C.

La structure de type spinelle lacunaire de l'alumine gamma a été l'objet d'études théoriques⁶⁹⁻⁷¹ mais cette structure, non pleinement satisfaisante, a été complètement revue par une étude originale menée conjointement par l'Institut Français du Pétrole et le Laboratoire de Chimie de l'École normale supérieure de Lyon.^{72,73} Le modèle développé, fondé sur une structure quasi cubique à faces centrées d'atomes d'oxygène reproduisant les pourcentages d'aluminium en coordination octaédrique et tétraédrique différemment de la structure de type spinelle, propose une interprétation nouvelle de la spectroscopie infrarouge de l'alumine gamma dans la zone des vibrations d'élongation O–H et la mise

en relation de la structure de la surface, notamment son taux d'hydratation, avec la température de prétraitement de cette surface. Ce dernier point est d'un grand intérêt pour le travail qui suit puisque les différents groupements hydroxyles de la surface sont autant de ligands potentiels pour les complexes dont on envisage le greffage. Leur modélisation est donc capitale dans le travail de recherche de la structure de complexes greffés. L'étude présentée ici utilise ce modèle comme base de travail pour répondre aux questions posées.

3.3. Réactivité du support

Devant la difficulté à interpréter les données concernant les hydrures de zirconium et de tungstène (structure et réactivité), sous notre impulsion, le LCOMS a mis en œuvre quelques expériences visant à comprendre la réactivité de la surface d'alumine gamma γ -Al₂O₃₋₅₀₀ en dehors de la présence du complexe. Ces résultats, couplés à la modélisation de la surface ont permis une meilleure compréhension de la chimie de l'alumine au-delà des aspects liés au greffage de complexes organométalliques.⁷⁴

3.3.1. Réactivité de γ -Al₂O₃₋₅₀₀ vis-à-vis de H₂

Soumise à une pression de 400 Torr de H_2 à 25°C, la surface de γ -Al₂O₃₋₅₀₀ réagit et le suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge suggère la formation de liaisons Al–H de différents types (bandes à 1902 cm⁻¹ et 1866 cm⁻¹ sur le spectre infrarouge reporté sur la figure I-13). La réaction ne semble pas se poursuivre plus avant quand la température est augmentée. Le retour vers un vide poussé n'affecte pas l'état de la surface après réaction avec H₂.

L'échange H_2/D_2 sur la surface ne semble pas se faire à 25°C alors que cet échange est possible pour une température au-delà de 150°C.



Figure I-13 : spectres infrarouge de l'alumine gamma soumise à une pression de H₂ ou D₂ dans diverses conditions. 1. Al₂O₃₋₅₀₀ ; 2. +H₂/25°C/1h ; 3. 100°C/1h ; 4. 150°C/1h ; 5. 10⁻⁵ torr/1h ; 6. +D₂/25°C/1h ; 7. +D₂/150°C/1h ; 8. 150°C/12h/10⁻⁵ torr 2h.

Le dosage des sites Al–H de la surface après deux heures de réaction avec H_2 à 25°C a été effectué par réaction avec l'eau qui libère H_2 . Ce dosage montre que la surface hydrogénée présente 0,13 Al–H par nm².

3.3.2. Réactivité de γ-Al₂O₃₋₅₀₀ vis-à-vis de CH₄

L'étude de la réactivité de l'alumine gamma vis-à-vis des alcanes nous a semblé importante pour comprendre d'une part les interactions avec les ligands alkyles des complexes organométalliques qui ont été greffés sur la surface et d'autre part les réactions possibles avec les alcanes dont on envisage la métathèse et le support. Contrairement au cas de H₂, le méthane ne réagit pas avec la surface de γ -Al₂O₃₋₅₀₀ à 25°C comme on peut le voir sur le spectre infrarouge de la surface après une heure de réaction à cette température (figure I-14).



Figure I-14 : spectres infrarouge de l'alumine gamma soumise à une pression de CH_4 dans diverses conditions. 1. Al_20_{3-500} ; 2. $+CH_4/25^{\circ}C/1h$; 3. $50^{\circ}C/1h$; 4. 100/1h; 5. $150^{\circ}C/1h$; 6. $150^{\circ}C/15h$; 7. 10^{-5} Torr/2h.

À partir de 100°C, le méthane réagit avec la surface comme le montre l'apparition de deux bandes à 2941 cm⁻¹ et 2898 cm⁻¹ attribuées aux vibrations d'un groupement méthyle. La réaction ne se poursuit pas plus avant quand on augmente la température : le spectre infrarouge n'évolue pas. La surface traitée avec CH_4 n'est pas affectée par un vide poussé.

Le spectre RMN ¹³C de la surface traitée par CH₄ présente un pic vers -20 ppm indiquant la présence d'atomes de carbone potentiellement liés à des atomes d'aluminium.

La surface traitée par CH_4 réagit avec H_2O pour libérer du méthane ce qui permet d'évaluer le nombre de sites de type $AI-CH_3$ à 0,06 par nm².

3.3.3. Études théoriques

Les études théoriques concernant la réactivité de l'alumine vis-à-vis des alcanes ou du dihydrogène sont peu nombreuses.

À partir d'agrégats modèles pour la surface, Lukinskas *et al.* ont proposé de sonder la réactivité de l'alumine par des méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (voir partie II). Le premier modèle, construit à partir d'un agrégat ne contenant qu'un seul atome d'aluminium de type $Al(OH)_3(H_2O)_n$ (n = 0, 1, 2) a servi pour l'étude de l'adsorption dissociative de H_2^{75} et du propane ⁷⁶ en fonction de la coordination de l'atome d'aluminium. Les variations de géométrie laissée libre autour de l'atome d'aluminium apparaissent peu réalistes dans ces études puisque les atomes d'aluminium de surface du système réel ne peuvent pas modifier à loisir la géométrie de leur sphère de coordination qui dépend fortement du réseau cristallin du solide

environnant. Il en résulte une endo-énergéticité des réactions d'adsorption dissociative ce qui parait assez peu en accord avec les résultats expérimentaux des paragraphes 3.3.1 et 3.3.2.

L'étude de l'adsorption dissociative de H₂ a été reprise sur des agrégats de taille supérieure par Lukinskas *et al.*⁷⁷ Les agrégats de type $(HO)_3(H_2O)_nAl-O-Al(OH)_2(H_2O)$ ont été l'objet de plusieurs types d'optimisation de géométrie en présence ou non de H₂. Le cas n = 0 donne lieu à une adsorption dissociative de H₂ exo-énergétique ce qui montre bien que ces agrégats sont assez sensibles à leur environnement et rend délicate l'interprétation des résultats quantitatifs présentés. Toutefois, les auteurs n'ont pas prétention à atteindre les valeurs des énergies d'adsorption mais plutôt à analyser les interactions possibles entre H₂ et l'agrégat. Nos résultats, présentés dans la partie III, iront plus loin dans la modélisation de la réaction et des produits obtenus.

L'étude de l'adsorption non dissociative du méthane a été abordée par des méthodes post-Hartree-Fock sur divers agrégats modèles pour l'alumine.⁷⁸ Cette étude ne prend pas en compte l'hydratation de la surface et n'envisage donc pas la présence de groupements hydroxyles sur la surface, susceptibles d'affecter l'adsorption de CH₄. Les énergies calculées pour la chimisorption non dissociative sont de l'ordre de 40 kJ.mol⁻¹. Des tests montrent que la théorie de la fonctionnelle de la densité sous-estime cette énergie d'adsorption.

3.4. Un avant goût des résultats

La suite de ce texte présente dans un premier temps (partie II) les éléments de base des méthodes mises en œuvre pour modéliser les systèmes d'étude. Les éléments qui y sont présentés n'ont fait l'objet d'aucun travail d'amélioration méthodologique ; ils ne sont présentés que pour mieux cadrer l'étude qui suit.

La partie III présente le cœur de ce travail en commençant par les améliorations apportées à la compréhension de l'alumine gamma par un prolongement de l'étude de M. Digne.^{72,73} Les paragraphes qui suivent présentent les réponses aux questions précédemment posées en s'appuyant sur ces résultats. Un ensemble de structures cationiques de surface du complexe de zirconium greffé dans divers environnements permet d'expliquer une spectroscopie pourtant relativement simple alors qu'une structure simple de complexe de tungstène greffé permet l'interprétation de spectres assez complexes : deux systèmes avec des chimies assez différentes que l'on tente de comparer pour une meilleure compréhension des processus de greffage de complexes sur l'alumine gamma. La réactivité des complexes greffés vis-à-vis du dihydrogène est ensuite sondée pour proposer des structures d'hydrures métalliques de surface en accord avec les données expérimentales. La réactivité des complexes alkyles et hydrure de surface vis-à-vis de alcanes, but ultime de cette étude, est ensuite abordée.

Le travail dont ce texte est la synthèse a été l'occasion d'une forte synergie entre les compétences des personnes de deux laboratoires et ne doit son aboutissement qu'aux interactions constantes entre ces personnes. La chimie théorique ne peut exister sans la chimie expérimentale et la chimie expérimentale doit cesser de craindre la chimie théorique comme c'est trop souvent le cas : l'une et l'autre visent le même but, la compréhension des phénomènes à l'échelle moléculaire, et sont complémentaires pour y accéder comme on espère le montrer ici.

Références

- ¹ Vollhardt, K. P. C. ; Schore, N. E. *Traité de chimie organique* Traduction de la 3^e édition américaine par P. Depovere Edition DeBoeck, **1999**
- ² Cornils, B. ; Kuntz, E. G. J. Organomet. Chem. 502 (1995) 177
- ³ Joubert, J.; Delbecq, F. Organometallics 25 (2006) 854
- ⁴ Copéret, C. ; Chabanas, M. ; Petroff Saint-Arroman R. ; Basset, J. M. Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 2
- ⁵ Maroto-Valiente, A. ; Cerro-Alarcon, M. ; Guerrero-Ruiz, A. ; Rodrigez-Ramos, I. *Appl. Cat. A: General 283* (2005) 23
- ⁶ Bond, G. C. ; Hooper, A. D. Appl. Cat. A: General 191 (2000) 69
- ⁷ Akhmedov, V. M.; Al-Khowaiter, S. Appl. Cat. A: General 197 (2000) 201
- ⁸ Guerrero-Ruiz, A.; Bachiller-Baeza, B.; Rodrigez-Ramos, I. Appl. Cat. A: General 173 (1998) 231
- 9 Holgado, M. J.; Inigo, A. C.; Rives, V. Appl. Cat. A: General 175 (1998) 33
- ¹⁰ Teschner, D.; Duprez, D.; Paal, Z. J. Mol. Cat. A: Chemical 179 (2002) 201
- ¹¹ Oliviero, L. ; Paal, Z. React. Kinet. Catal. Lett. 72 (2001) 233
- ¹² Teschner, D. ; Pirault-Roy, L. ; Naud, D. ; Guerin, M. ; Paal, Z. Appl. Cat. A: General 252 (2003) 421
- ¹³ Locatelli, F.; Uzio, D.; Niccolai, G.; Basset, J. M.; Candy, J. P. Cat. Comm. 4 (2003) 189
- ¹⁴ Majeste, A.; Balcon, S.; Guerin, M.; Kappenstein, C.; Paal, Z. J. Catal. 187 (1999) 486
- ¹⁵ Skotak, M.; Lomot, D.; Karpinski, Z. Appl. Cat. A: General 229 (2002) 103
- ¹⁶ Koningsberger, D. C. ; Oudenhuijzen, M. K. ; de Graaf, J. ; van Bokhoven, J. A. ; Ramaker, D. E. J. Catal. 216 (2003) 178
- ¹⁷ Jackson, S. D. ; Kelly, G. J. ; Webb, G. J. Catal. 176 (1998) 225
- ¹⁸ Wu, H. C.; Leu, L. J.; Naccache, C.; Chao, K. J. J. Mol. Cat. A: Chemical 127 (1997) 143
- 19 Bond, G. C. ; Lin, X. J. Catal. 169 (1997) 76
- ²⁰ Petkovic, L. M. ; Bielenberg, J. R. ; Larsen, G. J. Catal. 178 (1998) 533
- ²¹ Figueras, F.; Coq, B.; Walter, C.; Carriat, J. Y. J. Catal. 169 (1997) 103
- ²² Paal, Z.; Wild, U.; Wootsch, A.; Find, J.; Schlögel, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2148
- ²³ Juszczyk, W. ; Karpinski, Z. Appl. Cat. A: General 206 (2001) 67
- ²⁴ Leclercq, G. ; Pietrzyk, S. ; Romero, T. ; El Gharbi, A. ; Gengembre, L. ; Grimblot, J. ; Aïssi, F. ; Guelton, M. ; Latef; A. ; Leclercq, L. *Ind. Eng. Chem. Res. 36* (**1997**) 4015
- ²⁵ Zaera, F. Appl. Cat. A: General 229 (2002) 75
- ²⁶ Cortright, R. D. ; Watwe, R. M. ; Dumesic, J. A. J. Mol. Cat. A: Chemical 163 (2000) 91
- ²⁷ Cortright, R. D. ; Watwe, R. M. ; Spiewak, B. E. ; Dumesic, J. Cat. Today 53 (1999) 395
- ²⁸ Jackson, S. D.; Kelly, G. J.; Webb, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 2581
- ²⁹ Akhmedov, V. M. ; Al-Khowaiter, S. ; Akhmedov, E. ; Sadikhov, A. *Appl. Cat. A: General 181* (1999) 51
- ³⁰ Lugstein, A.; Jentys, A.; Vinek, H. Appl. Cat. A: General 152 (1997) 93

- ³¹ Akhmedov, V. M.; Al-Khowaiter, S. Al-Refai, J. K. Appl. Cat. A: General 252 (2003) 353
- ³² Garin, F.; Keller, V.; Ducros, R.; Muller, A.; Maire, G. J. Catal. 166 (1997) 136

³³ Zhuang, Y.; Frennet, A. J. Catal. 163 (1996) 223

- ³⁴ Rosier, C. ; Niccolai, G. P. ; Basset, J. M. J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 12408
- ³⁵ Lefebvre, F.; Thivolle-Cazat, J.; Dufaud, V.; Niccolai, G. P.; Basset, J. M. Appl. Cat. A: General 182 (1999) 1
- ³⁶ Lécuyer, C. ; Quignard, F. ; Choplin, A. ; Olivier, D. ; Basset, J. M. Angew. Chem. Int. Ed. *30* (**1991**) 1660
- ³⁷ Corker, J. Lejebvre, F. ; Lecuyer, C. ; Dufaud, V. ; Quignard, F. ; Choplin, A. ; Evans, J. ; Basset, J. M. Science 271 (1996) 966
- ³⁸ Casty, G. L.; Matturo, M. G.; Myers, G. R.; Reynolds, R. P.; Hall, R. B. Organometallics 20 (2001) 2246
- ³⁹ Dufaud, V.; Basset, J. M. Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 806
- ⁴⁰ Ustynyuk, L. Y.; Ustynyuk, Y. A.; Laikov, D. N.; Lunin, V. V. Russ. Chem. Bull. 50 (2001) 2050
- ⁴¹ Ustynyuk, L. Y.; Besedin, D. V.; Lunin, V. V.; Ustynyuk, Y. A. Russ. J. Phys. Chem. 77 (2003) 1139
- ⁴² Copéret, C. : Grouiller, A. : Basset, J. M. : Chermette, H. Chem. Phys. Chem. 4 (2003) 609
- ⁴³ Besedin, D. V.; Ustynyuk, L. Y.; Ustynyuk, Y. A.; Lunin, V. V. Topics in Catal. 32 (2005) 47
- ⁴⁴ Besedin, D. V.; Ustynyuk, L. Y.; Ustynyuk, Y. A.; Lunin, V. V. Russ. J. Phys. Chem. 78 (2004) 1984
- ⁴⁵ Thieuleux, C. ; Quadrelli, E. A. ; Basset, J. M. ; Döbler, J. ; Sauer, J. Chem. Comm. (2004) 1729

⁴⁶ Mortensen, J. J.; Parrinello, M. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 2901

- ⁴⁷ Maury, O. ; Saggio, G. Théolier, A. T. ; Taoufik, M. ; Vidal, V. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. *Comptes rendus de l'académie des sciences, série II, fascicule C chimie 3* (2000) 583
- ⁴⁸ Thivolle-Cazat, J.; Basset, J. M. Organometallics 21 (2002) 5167
- ⁴⁹ Thieuleux, C. : Copéret, C. : Dufaud, V. : Marangelli, C. : Kuntz, E. : Basset, J. M. J. Mol. Cat. A 213 (2004) 47
- ⁵⁰ Mikhailov, M. N.; Bagatur'vants, A. A.; Kustov, L. M. Russ. Chem. Bull 52 (2003) 1928
- ⁵¹ Mikhailov, M. N.; Kustov, L. M. Russ. Chem. Bull. 54 (2005) 300
- ⁵² Joubert, J. ; Delbecq, F. ; Sautet, P. ; Le Roux, E. ; Taoufik, M. ; Thieuleux, C. ; Blanc, F. ; Copéret, C. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc. 128* (**2006**) 9157
- ⁵³ Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. J. Phys. Chem. B 103 (1999) 7809
- ⁵⁴ Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 3327
- ⁵⁵ Burnett, R. L. ; Hughes, T. R. J. Catal. 31 (1973) 55
- ⁵⁶ Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C. J. Catal. 11 (1968) 87
- ⁵⁷ O'Donohoe, C. ; Clarke, J. K. A. ; Rooney, J. J. Chem. Comm. (1979) 648
- ⁵⁸ Rodrigez, E.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Tanaka, K. J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 275
- ⁵⁹ Luzgin, M. V. ; Arzumanov, S. S. ; Shmachkova, V. P. ; Kotsarenko, N. S. ; Rogov, V. A. ; Stepanov, A. G. *J. Catal. 220* (**2003**) 233
- ⁶⁰ Luzgin, M. V.; Stepanov, A. G.; Scmachkova, V. P.; Kotsarenko, N. S. J. Catal. 203 (2001) 273
- ⁶¹ Vidal, V. : Theolier, A. : Thivolle-Cazat, J. : Basset, J. M. Science 276 (1997) 99

⁶² Maury, O. ; Lefort, L. ; Vidal, V. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 1952

63 Copéret, C. ; Maury, O. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2331

⁶⁴ Soulivong, D. ; Coperet, C. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. ; Maunders, B. M. ; Pardy, R. B. A. ; Sunley, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 5366

⁶⁵ Le Roux, E. ; Chabanas, M. ; Baudouin, A. ; de Mallmann, A. ; Copéret, C. ; Quadrelli, E. A. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. ; Lukens, W. ; Lesage, A. ; Emsley, L. ; Sunley, G. J. *J. Am. Chem. Soc. 126* (**2004**) 13391

⁶⁶ Basset, J. M.; Coperet, C.; Lefort, L.; Maunders, B. M.; Maury, O.; Le Roux, E.; Saggio, G.; Soignier, S.; Soulivong, D.; Sunley, G. J.; Taoufik, M.; Thivolle-Cazat, J. *J. Am. Chem. Soc. 127* (2005) 8604

⁶⁷ Chermette, H. et al. manuscript in preparation (2006)

⁶⁸ Le Roux, E. ; Taoufik, M. ; Coperet, C. ; de Mallmann, A. ; Thivolle-Cazat, J. ; Basset, J. M. ; Maunders, B. M. ; Sunley, G. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (**2005**) 6755

⁶⁹ Ionescu, A. ; Allouche, A. ; Aycard, J. P. ; Rajzmann, M. ; Hutschka, F. J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9359

⁷⁰ Ionescu, A. ; Allouche, A. ; Aycard, J. P. ; Rajzmann, M. ; Le Gall R. J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8490

⁷¹ Maresca, O. ; Ionescu, A. ; Allouche, A. ; Aycard, J. P. ; Rajzmann, M. ; Hutschka, F. J. Mol. Struct. (Theochem) 620 (2003) 119

⁷² Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. J. Catal. 226 (2004) 54

⁷³ Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H. J. Catal. 211 (2002) 1

⁷⁴ Joubert J. et al. J. Phys. Chem. B (2006) in press

⁷⁵ Farcasiu, D. ; Lukinskas, P. J. Phys. Chem. A 103 (1999) 8483

⁷⁶ Farcasiu, D. ; Lukinskas, P. J. Phys. Chem. A 106 (2002) 1619

⁷⁷ Lukinskas, P. ; Farcasiu, D. Appl. Cat. A: General 209 (2001) 193

⁷⁸ Sawilowsky, E. F. ; Meroueh, O. ; Schlegel, H. B. ; Hase, W. L. J. Phys. Chem. A 104 (2000) 4920

Tableaux et illustrations

*Tableau I-1 : enthalpies de rupture des liaisons dans quelques alcanes (la réaction considérée est la rupture homolytique de la liaison).*¹ - 2 -

Figure I-1 : métathèse de liaisons σ .	- 6 -
Figure I-2 : β -alkyle transfert.	- 6 -
Figure I-3 : α -alkyle transfert.	- 7 -
Figure I-4 : Suivi par spectroscopie infrarouge de la réaction de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4 sur \gamma - Al_2O_{3-500}$. I. Al_2O_{3-500} et (b) $Zr(CH_2tBu)_4/Al_2O_3$. II. Zoom sur la zone v_{OH} [4000–3400 cm ⁻¹] de (a) Al_2O_{3-500} et (b) de	(a)
$Zr(CH_2tBu)_4/Al_2O_3$. III. Soustraction des spectres (a) et (b).	- 8 -
Figure I-5 : Spectres RMN ¹³ C du produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ sur γ -Al ₂ O ₃₋₅₀₀ . Le spectre (b) a été	
enregistré avec un produit enrichi en ^{13}C sélectivement sur les groupements CH_2 .	-9-
Figure I-6 : Structures envisageables pour le produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ sur γ -Al ₂ O ₃₋₅₀₀ .	-9-
Figure I-7 : spectre infrarouge du produit d'hydrogénation de $(Al_sO)_nZr(CH_2tBu)_2$.	- 10 -
Figure I-8 : métathèse des alcanes : exemple sur le propane	- 10 -
Figure I-9 : Suivi par spectroscopie infrarouge de la réaction de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur γ -Al ₂ O	3-500.
I. (a) Al_2O_{3-500} et (b) $W(CtBu)(CH_2tBu)_{3}/Al_2O_3$. II. Zoom sur la zone v_{OH} [4000–3400 cm ⁻¹] de (a) Al_2O_{3-500}	et (b)
de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3/Al_2O_3$. III. Soustraction des spectres (a) et (b).	- 12 -
Figure I-10 : Spectres RMN ¹³ C du produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur γ -Al ₂ O ₃₋₅₀₀ . Le spectre (b) enregistré avec un produit enrichi en ¹³ C sélectivement sur les groupements CH ₂ .	a été - 13 -
Figure I-11 : Structures envisageables pour le produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur γ -Al ₂ O ₃₋₅₀₀ .	- 13 -
Figure I-12 : spectre infrarouge du produit d'hydrogénation de $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$	- 14 -
Figure I-13 : spectres infrarouge de l'alumine gamma soumise à une pression de H_2 ou D_2 dans diverses conditions. 1. Al_2O_{3-500} ; 2. $+H_2/25^{\circ}C/lh$; 3. $100^{\circ}C/lh$; 4. $150^{\circ}C/lh$; 5. 10^{-5} torr/lh; 6. $+D_2/25^{\circ}C/lh$; 7.	
$+D_2/150^{\circ}C/1h$; 8. 150°C/12h/10 ⁻⁵ torr 2h.	- 16 -
Figure I-14 : spectres infrarouge de l'alumine gamma soumise à une pression de CH ₄ dans diverses condition	ons.
1. Al_20_{3-500} ; 2. $+CH_4/25^{\circ}C/1h$; 3. $50^{\circ}C/1h$; 4. $100/1h$; 5. $150^{\circ}C/1h$; 6. $150^{\circ}C/15h$; 7. 10^{-5} Torr/2h.	- 17 -

Partie II : Outils et méthodes

Voici à présent quelques éléments destinés à comprendre comment ont été obtenus les résultats qui seront présentés par la suite. Les outils présentés dans cette partie n'ont pas fait l'objet de modification par rapport à leurs versions disponibles commercialement ou en libre accès.

On trouvera ici les choix qui ont été faits pour modéliser au mieux les entités solides ou moléculaires intervenant au cours de l'étude. Ces choix résultent soit de conseils des concepteurs des codes de calcul ou de leurs utilisateurs de longue date, auquel cas, leur pertinence a été mise à l'épreuve par les résultats obtenus, soit de tests ayant conduit à la détermination de paramètres optimums tant sur le plan du coût des calculs que de la précision possible

Sommaire

1. Calculs de structure électronique	- 27 -	
1.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité 1.1.1. Principe 1.1.2. Fonctionnelles	- 27 - - 27 - - 29 -	
 1.2. Calcul périodique 1.2.1. Electrons dans un potentiel périodique : bandes d'énergie ^{8,9} 1.2.2. Ondes planes ^{8,9} 1.2.3. Méthode PAW ¹¹ 1.2.4. Points k 1.2.5. Algorithme et critères de convergence 1.2.6. Densité d'états et densité d'états projetée ¹⁴ 	- 30 - - 30 - - 31 - - 31 - - 33 - - 33 - - 33 - - 33 -	
 1.3. Calculs moléculaires 1.3.1. Bases 1.3.2. Pseudopotentiels 1.3.3. Algorithme et critères de convergence 	- 35 - - 35 - - 36 - - 36 -	
2. Optimisation de géométrie	- 37 -	
2.1. Principe	- 37 -	
 2.2. Méthodes employées 2.2.1. Détermination de minima d'énergie potentielle 2.2.2. Détermination de la structure des états de transition 2.2.3. Critères de convergence 	- 38 - - 38 - - 38 - - 38 - - 39 -	
3. Modélisation de spectres vibrationnels	- 40 -	
3.1. Approximation harmonique	- 40 -	
3.2. Corrections anharmoniques	- 40 -	
4. Calcul de déplacements chimiques	- 40 -	
4.1. Tenseur de déplacement chimique	- 40 -	
4.2. Méthode GIAO ²⁶	- 41 -	
4.3. Bases d'orbitales pour le calcul de déplacement chimique	- 41 -	

5. Codes et paramètres de calcul	- 42 -
5.1. Calcul périodique : VASP 5.1.1. Présentation 5.1.2. Calculs de surfaces	- 42 - - 42 - - 42 -
5.2. Calcul moléculaire: Gaussian03	- 43 -
Annexe A. Fichier typique pour l'optimisation de géométrie	- 44 -
Annexe B. Fichier INCAR pour le calcul de fréquences	- 45 -
Annexe C. Fichier INCAR pour le calcul d'une bande élastique	- 46 -
Annexe D. Fichier KPOINTS	- 46 -
Références	- 47 -
Table des illustrations	- 48 -

1. Calculs de structure électronique

Tous les calculs électroniques effectués au cours de l'étude ont été mis en œuvre dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Les équations sont indépendantes du temps et les états électroniques obtenus sont des états stationnaires.

1.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Ayant à modéliser des complexes de métaux de transition, le choix de se placer dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais, DFT pour Density Functional Theory) a été dicté par ses nombreux succès dans ce domaine tant sur le plan de la qualité des modélisations que sur celui du coût des calculs.¹

1.1.1. Principe

Partant de l'idée que les propriétés d'un système moléculaire sont complètement définies par la connaissance du nombre d'électrons N qu'il contient, de la position R_N et de la charge Z_N des noyaux qui le constituent, on peut s'attendre à ce que la densité électronique ρ de ce système soit une grandeur de choix pour accéder à ces propriétés. En effet, ρ est reliée de façon étroite aux trois grandeurs énoncées précédemment :

$$-\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$
$$-\lim_{r_{e-N} \to 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_{N} \right] \rho(\vec{r}) = 0 \text{ avec } r_{e-N} \text{ la distance au noyau de charge } Z_{N}.$$

- ρ présente des maxima aux positions des noyaux $R_{\text{N}}.$ Ces maxima sont des points de rebroussement.

Le fait de travailler avec la densité électronique plutôt qu'avec la fonction d'onde électronique totale présente l'avantage de traiter une grandeur qui ne dépend que de trois coordonnées d'espace, contrairement à la fonction d'onde qui est fonction de 4N coordonnées.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est apparue, du moins dans ses principes, dès 1927 avec les travaux de Thomas et Fermi.² D'autres développements ont vu le jour en 1951 avec la méthode X_{α} développée par Slater.³ L'utilisation que l'on fait aujourd'hui le plus couramment de la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la modélisation en chimie s'appuie sur les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham en 1964-1965. On présente ci-dessous les éléments de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité telle qu'elle a été envisagée par les auteurs cités ci-dessus.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn.⁴

Le potentiel externe agissant sur les électrons est déterminé de manière unique (à une constante additive près) par la densité électronique $\rho(r)$ de sorte que l'énergie de l'état fondamental du système à N électrons associée à l'hamiltonien défini par ce potentiel est une fonctionnelle de la densité.

Second théorème de Hohenberg et Kohn.⁴

La fonctionnelle de $\rho(r)$ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système de N électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

Ces deux théorèmes dont on pourra trouver une démonstration^{1,4} dans la littérature prouvent l'**existence** de la fonctionnelle de la densité qui donne l'énergie d'un système de N électrons et

assurent qu'elle obéit au **principe variationnel**. En revanche, l'expression de la fonctionnelle reste inconnue. On reviendra sur la détermination des fonctionnelles au paragraphe 1.1.2.

Par la suite on écrira l'énergie d'un système de N électrons comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{eN}[\rho]$$
(II-1)

Où T représente l'énergie cinétique, E_{ee} , l'énergie d'interaction électron(s)-électron(s) et E_{eN} l'énergie d'interaction électron(s)-noyau(x).

On peut décomposer E_{ee} en une partie résultant de l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$ et une partie non classique $E_{nc}[\rho]$ qui contient la correction d'auto-interaction, l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation électronique. On a donc

$$E[\rho] = T[\rho] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_{1})\rho(\vec{r}_{2})}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2}}_{J[\rho]} + E_{nc}[\rho] + E_{eN}[\rho]$$
(II-2)

Pour accéder à l'énergie du système, Kohn et Sham ont proposé une approche orbitalaire de la théorie de la fonctionnelle de la densité en introduisant un système fictif d'électrons non interagissant décrits par des orbitales (dites orbitales de Kohn-Sham), ϕ_i , i = 1..N.⁵ Ces orbitales sont construites de telle sorte que la densité électronique qui en résulte soit égale à la densité électronique du système réel. On a ainsi :

$$\rho_{\text{réel}}(\vec{r}) = \rho_{\text{fictif}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{s=\alpha,\beta} \left| \varphi_i(\vec{r},s) \right|^2 \tag{II-3}$$

L'état fondamental est alors représenté par un déterminant de Slater :

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(\vec{x}_{1}) & \varphi_{2}(\vec{x}_{1}) & \cdots & \varphi_{N}(\vec{x}_{1}) \\ \varphi_{1}(\vec{x}_{2}) & \varphi_{2}(\vec{x}_{2}) & \cdots & \varphi_{N}(\vec{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{1}(\vec{x}_{N}) & \varphi_{2}(\vec{x}_{N}) & \cdots & \varphi_{N}(\vec{x}_{N}) \end{vmatrix}$$
(II-4)

L'énergie du système fictif est identifiée à l'énergie du système réel. On définit pour cela un potentiel fictif V_{fictif} auquel est soumis le système fictif. L'énergie cinétique du système fictif peut être obtenue par l'expression ci-dessous qui résulte de la non interaction des particules :

$$T_{\text{fictif}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \varphi_i \left| \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \tag{II-5}$$

Comme $T_{fictif} \neq T$, Kohn et Sham ont introduit ce qu'on appelle l'énergie d'échangecorrélation E_{XC} définie comme suit :

$$E[\rho] = T_{\text{fictif}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + E_{\text{eN}}[\rho]$$
(II-6)

L'identité entre énergie du système réel et du système fictif conduit à une expression de E_{XC} :

$$E_{xe}[\rho] = (T[\rho] - T_{fictif}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho])$$
(II-7)

On remarque que cette énergie d'échange – corrélation contient une partie d'énergie cinétique du système réel. A cette énergie, on peut associer un potentiel V_{XC} :

Partie II - Outils et méthodes

$$V_{\rm XC} = \frac{\delta E_{\rm XC}}{\delta \rho} \tag{II-8}$$

Avec ces notations, on obtient une expression de l'énergie du système réel à partir des grandeurs du système fictif :

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_{i} | \nabla^{2} | \varphi_{i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \iint \frac{|\varphi_{i}(\vec{r}_{1})|^{2} |\varphi_{j}(\vec{r}_{2})|^{2}}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_{i=1}^{N} \int \sum_{A} \frac{Z_{A}}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{A}|} |\varphi_{i}(\vec{r}_{1})| d\vec{r}_{1}$$
(II-9)

La minimisation de cette grandeur avec la condition d'orthonormalité des orbitales de Kohn-Sham, revient à la résolution d'un système d'équations aux valeurs propres, dites équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{\rm XC}(\vec{r}) - \sum_{\rm A} \frac{Z_{\rm A}}{|\vec{r} - \vec{r}_{\rm A}|} \right] \right) \varphi_i(\vec{r})$$

$$= \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\rm fictif}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$(II-10)$$

A ce stade, il faut noter qu'aucune approximation n'a été faite. L'approximation viendra de la détermination de V_{XC}

Les équations de Kohn-Sham font intervenir la densité électronique dans le potentiel fictif : on les résout de façon itérative à partir d'une première approximation de la densité électronique. On accède ainsi aux orbitales de Kohn-Sham et à leurs énergies, donc à la densité électronique et à l'énergie du système réel.

1.1.2. Fonctionnelles

Comme il a été mentionné plus haut, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas l'expression de la fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie d'un système d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation intervenant dans le formalisme développé par Kohn et Sham n'est donc pas connue. Des fonctionnelles d'échange-corrélation ont donc été paramétrées sur des bases semi-empiriques.

On a distingué les fonctionnelles qui ne dépendent que de la densité, dites LDA (pour Local Density Approximation), celles qui dépendent de la densité et de son gradient, dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation). Il existe également des fonctionnelles dites hybrides qui font intervenir une part d'échange exact (Hartree-Fock).

Les fonctionnelles LDA définissent l'énergie d'échange-corrélation à partir de l'énergie d'échange-corrélation par électron ε_{xc} du gaz uniforme d'électrons de densité ρ comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho \varepsilon_{xc}[\rho] d\vec{r}$$
(II-11)

La dépendance non-locale de l'énergie d'échange-corrélation des fonctionnelles GGA est introduite par une dépendance de E_{xc} en ρ et $\nabla \rho$.

Les fonctionnelles utilisées pour l'étude qui suivra sont celles développées par Perdew et Wang (PW91, fonctionnelle GGA)⁶ d'une part et par Becke, Lee, Yang et Parr (B3LYP, fonctionnelle hydride)⁷ d'autre part.

Appliquons maintenant les principes de la DFT au calcul de la structure électronique dans les solides. Ce type de calcul est envisageable à l'heure actuelle sous deux formes :

- le calcul de la structure électronique d'un agrégat représentant au mieux une portion du solide. On nommera cette méthode « calcul moléculaire » par la suite ;

- le calcul de la structure électronique d'une entité répétée de façon périodique à l'infini dans les trois dimensions de l'espace, ceci par application de conditions aux limites. Cette entité n'est pas nécessairement la maille élémentaire du solide. Cette méthode sera nommée par la suite calcul périodique.^{8,9}

C'est cette dernière méthode que l'on utilise dans cette étude, faisant appel quand nécessaire à la première méthode pour des raisons techniques. Voici à présent comment se présente le formalisme du calcul périodique et les choix de paramètres qui ont été faits pour notre étude.

1.2. Calcul périodique

1.2.1. Electrons dans un potentiel périodique : bandes d'énergie ^{8,9}

La détermination de la structure électronique dans le cadre de la DFT passe par la résolution des équations de Kohn-Sham. Les orbitales de Kohn-Sham vérifient l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^{2} + V_{\text{fictif}}\left(\vec{r}\right)\right)\varphi_{n}\left(\vec{r}\right) = \varepsilon_{n}\varphi_{n}\left(\vec{r}\right)$$
(II-12)

Dans le cas d'une maille répétée périodiquement à l'infini, V_{fictif} est un potentiel périodique dont la périodicité est celle du réseau de Bravais associé à la répétition de la maille.

Soient \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les vecteurs définissant la maille.

Pour tous entiers relatifs α , β et γ , on définit $\vec{R} = \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} + \gamma \vec{c}$. On a alors

$$V_{\text{fictif}}\left(\vec{r} + \vec{R}\right) = V_{\text{fictif}}\left(\vec{r}\right) \tag{II-13}$$

Le théorème de Bloch indique qu'on peut choisir les fonctions ϕ_n sous la forme suivante :

$$\varphi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} u_{n\bar{k}}(\vec{r})$$
(II-14)

avec
$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$$
 (II-15)

On en déduit
$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}.\vec{R}}\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$
 (II-16)

Les conditions aux limites périodiques de Born-von Karman imposent :

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$
(II-17)

Il en résulte une condition sur \overline{k} :

$$\vec{k} = \frac{n_1}{\alpha}\vec{a} * + \frac{n_2}{\beta}\vec{b} * + \frac{n_3}{\gamma}\vec{c} *$$
(II-18)

avec n_1,n_2 et n_3 entiers relatifs : \vec{k} appartient au réseau réciproque dont \vec{a}^*, \vec{b}^* et \vec{c}^* sont les vecteurs de base.

Pour un réseau infini, les entiers α , β et γ peuvent prendre une infinité de valeurs : \vec{k} varie quasi continûment. Comme c'est un paramètre qui intervient dans les équations de Kohn-Sham, les énergies associées aux orbitales de Kohn-Sham varient continûment avec \vec{k} : à n fixé, on a une bande d'énergie $\varepsilon_n \vec{k}$.

1.2.2. Ondes planes^{8,9}

Pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham, il faut maintenant chercher les fonctions $u_n \vec{k} (\vec{r})$ définies précédemment. Dans le cadre du calcul périodique, il est commode de chercher ces fonctions sous la forme d'une série d'ondes planes (ce sont les solutions quand le potentiel est nul). Comme les fonctions $u_n \vec{k} (\vec{r})$ ont la périodicité du réseau de Bravais, les orbitales de Kohn-Sham prennent la forme suivante :

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{n,\vec{k}-\vec{K}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}$$
(II-19)

avec \vec{K} un vecteur du réseau réciproque.

A priori, la base d'onde plane doit être infinie pour décrire exactement les orbitales de Kohn-Sham. Ceci est évidemment impossible à mettre œuvre, d'où la nécessité d'une troncature de la base. On impose pour ceci une valeur limite à l'énergie cinétique associée aux orbitales de Kohn-Sham. Exprimons cette énergie cinétique. La transformée de Fourier des équations de Kohn-Sham donne le résultat suivant :

$$\left[\frac{1}{2}\left|\vec{k} - \vec{K}\right|^{2} - \varepsilon_{n\vec{k}}\right]c_{n,\vec{k}-\vec{K}} + \sum_{\vec{K}'} V_{\text{fictif},\vec{K}'-\vec{K}}c_{n,\vec{k}-\vec{K}'} = 0$$
(II-20)

avec $\,V_{\text{fictif},\vec{K}'-\vec{K}}\,$ les coefficients de Fourier de V_{fictif}

L'énergie cinétique vaut $\frac{1}{2} \left| \vec{k} - \vec{K} \right|^2$. C'est cette valeur qu'on limite.

La valeur limite assurant la troncature de la base est appelée énergie de cutoff. Il est à noter que plus l'énergie de cutoff est faible, plus la série est tronquée.

Comme l'énergie de cutoff est reliée à \vec{K} , on voit que la troncature a pour conséquence de limiter le nombre d'ondes planes de courte période spatiale : plus l'énergie de cutoff est basse, moins on décrit précisément les zones où les orbitales de Kohn-Sham (et donc la densité électronique) varient rapidement dans l'espace. Ceci présente un inconvénient majeur pour décrire la densité électronique quand on se rapproche du noyau des atomes. On adopte pour cela une stratégie différente à l'approche des noyaux : la méthode des pseudo-potentiels ultramous¹⁰ et la méthode des fonctions d'ondes augmentées via des projecteurs (méthode PAW pour Projector Augmented Wave) sont deux possibilités. Nous avons opté pour la seconde qui est présentée au paragraphe suivant.

1.2.3. Méthode PAW¹¹

L'idée maîtresse de cette méthode est de remplacer les orbitales de Kohn-Sham exactes (ou physiques) $\varphi_n \vec{k}$ par des pseudo-fonctions $\tilde{\varphi}_n \vec{k}$ à variations spatiales plus faibles et reliées aux fonctions exactes par un opérateur de transformation τ .

$$\left|\varphi_{n\bar{k}}\right\rangle = \tau \left|\widetilde{\varphi}_{n\bar{k}}\right\rangle \tag{II-21}$$

On peut ainsi travailler à la détermination des pseudo-fonctions qui, une fois connues, permettront de retrouver les fonctions ayant une signification physique. L'intérêt de la méthode est

que l'on cherche à déterminer des fonctions variant peu dans l'espace, donc nécessitant une énergie de cutoff plus faible que les fonctions physiques : leur décomposition sur une base d'ondes planes tronquée demande moins de fonctions de base que les fonctions physiques pour une précision égale. On trouvera le formalisme de la méthode PAW exposé brièvement ci-dessous.

On notera A les différents sites atomiques de la structure dont on cherche les propriétés électroniques. L'opérateur τ modifie la pseudo-fonction essentiellement au niveau des positions atomiques, là où les variations de la pseudo-fonction ne sont pas physiques. On peut donc décomposer τ sous la forme de l'opérateur identité sommé à des opérateurs agissant localement au niveau des sites atomiques :

$$\tau = 1 + \sum_{A} \tau_{A} \tag{II-22}$$

Il reste à préciser comment on construit τ_A . On traite les fonctions de cœur différemment des fonctions de valence. Commençons par traiter le cas des fonctions de valence. Dans une région autour du noyau A défini par un rayon de coupure r_{cA} , les fonctions de valence physiques ψ peuvent se décomposer sur un ensemble de fonctions ϕ_{iA} formant une base orthogonale si on leur adjoint les fonctions de cœur.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i} c_{iA} \phi_{iA}(\vec{r})$$

$$pour \left| \vec{r} - \vec{R}_{A} \right| < r_{cA}$$
(II-23)

Les fonctions ϕ_{iA} sont des états propres de l'atome isolé. A chacune de ces fonctions, on associe une pseudo-fonction :

$$\left|\phi_{iA}\right\rangle = \left(1 + \tau_{A}\right)\left|\widetilde{\phi}_{iA}\right\rangle \tag{II-24}$$

Par suite, on a la relation suivante :

$$\widetilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_{i} c_{iA} \widetilde{\phi}_{iA}(\vec{r})$$

$$pour \left| \vec{r} - \vec{R}_{A} \right| < r_{cA}$$
(II-25)

On en déduit l'expression suivante pour ψ :

$$\left|\psi\right\rangle = \left|\widetilde{\psi}\right\rangle + \sum_{i,A} \left(\left|\phi_{iA}\right\rangle - \left|\widetilde{\phi}_{iA}\right\rangle\right) c_{iA}$$
(II-26)

On note qu'à l'extérieur de la zone définie par le rayon de coupure, on a :

$$\phi_{iA}(\mathbf{r}) = \widetilde{\phi}_{iA}(\mathbf{r}) \tag{II-27}$$

$$pour \left| \vec{r} - \vec{R}_{A} \right| > r_{cA}$$

Comme τ est un opérateur linéaire, il est nécessaire que les coefficients c_{iA} soient des produits scalaires :

$$\mathbf{c}_{\mathrm{iA}} = \left\langle \widetilde{\mathbf{p}}_{\mathrm{iA}} \, \middle| \, \widetilde{\mathbf{\psi}} \right\rangle \tag{II-28}$$
avec
$$\langle \widetilde{\mathbf{p}}_{iA} | = \sum_{j} \left(\left\langle \left\langle \mathbf{f}_{k} | \widetilde{\phi}_{iA} \right\rangle \right\rangle \right)_{ij}^{-1} \left\langle \mathbf{f}_{j} \right|$$
 (II-29)

où les f_k sont un ensemble arbitraire de fonctions linéairement indépendantes. Ce qui conduit à l'expression suivante pour τ :

$$\tau = 1 + \sum_{i,A} \left(\left| \phi_{iA} \right\rangle - \left| \widetilde{\phi}_{iA} \right\rangle \right) \left| \widetilde{p}_{iA} \right|$$
(II-30)

Pour les fonctions de cœur ψ^c , on définit une pseudo-fonction $\widetilde{\psi}^c$ qui coïncide avec la fonction physique à l'extérieur du rayon de coupure, une fonction ϕ^c qui coïncide avec ψ^c à l'intérieur de la zone définie par le rayon de coupure et une pseudo-fonction associée à ϕ^c de sorte que

$$\left|\psi^{c}\right\rangle = \left|\widetilde{\psi}^{c}\right\rangle + \left|\phi^{c}\right\rangle - \left|\widetilde{\phi}^{c}\right\rangle \tag{II-31}$$

Cette manière de faire correspond à une approximation de cœur gelé, ϕ^c étant calculé par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome seul.

On a donc une méthode permettant de reproduire des variations spatiales rapides des orbitales de Kohn-Sham sans augmenter de façon trop importante l'énergie de cutoff.

1.2.4. Points k

On a vu que les bandes étaient des fonctions continues de \vec{k} . La résolution des équations de Kohn-Sham pour un grand nombre de valeurs de \vec{k} serait trop lourde en terme de temps de calcul. On effectue cette résolution pour un nombre réduit de valeur de \vec{k} , appelés points k. A chacun de ces points, on attribue un poids w \vec{k} . On calcule l'énergie du système de la façon suivante :

$$E = \sum_{n} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{n\vec{k}} g_{n\vec{k}} w_{\vec{k}}$$
(II-32)

avec $g_n \vec{k}$ l'occupation de la bande n au point \vec{k} .

Le choix des valeurs des points k a été réalisé avec la méthode de Monkhorst et Pack.¹² Nous ne discuterons pas ici de cette méthode. Le nombre de points k a été déterminé par des test de convergence de l'énergie du système. Pour les très gros systèmes qui ont fait l'objet de quelques calculs, un seul point k a été pris en compte dans le calcul de l'énergie en raison du temps de calcul énorme que nécessitent ces systèmes.

1.2.5. Algorithme et critères de convergence

On a vu (§ 1.1.1.) que la résolution des équations de Kohn-Sham devait être effectuée de façon itérative. Il convient donc de définir un critère de convergence sur l'énergie du système qui stoppe le processus itératif de résolution.

Au cours de l'étude qui suivra, ce critère de convergence de l'énergie électronique des systèmes étudiés a été porté à $1,0.10^{-6}$ eV.

La structure itérative de la résolution est basée sur l'algorithme de Davidson.¹³

1.2.6. Densité d'états et densité d'états projetée ¹⁴

On a vu précédemment (§ 1.2.1.) que dans un solide, les orbitales de Kohn-Sham sont regroupée par bandes $\epsilon_n \vec{k}$. On peut caractériser ces bandes par leur densité d'état (DOS pour Density Of States), c'est-à-dire, le nombre d'états de cette bande dont l'énergie est comprise entre E et E+ δ E, le tout divisé par δ E.

$$DOS(E) = \frac{nombre d'états entre E et E + \delta E}{\delta E}$$
(II-55)

(11.22)

On donne ci-dessous l'exemple simple d'une chaîne infinie d'entités PtH_4^{2-} .



Figure II-1 : structure de bandes^a et DOS d'une chaîne infinie de PtH₄^{2-,14}

On voit sur la figure II-1 que plus la pente de la bande $\varepsilon_n \vec{k}$ est faible, plus la DOS est grande, conformément à la définition. On note également que plus l'interaction entre les orbitales de deux mailles voisines est grande, plus la DOS associée à ces orbitales s'étale en énergie. La notion de DOS associée à un type d'orbitale correspond à la notion de densité d'état projetée (PDOS pour Projected Density Of States). On peut effectuer la PDOS associée à un type d'orbitale, à une bande ou un type d'atome, voire un seul atome. On voit un exemple de PDOS sur les atomes de Pt de la chaîne infinie de PtH₄²⁻ à la figure II-2.

Sur cette figure est reportée en ligne tiretée la DOS de la structure. On note que certains états sont localisés exclusivement sur le platine et que d'autres (Pt-H- σ) ont une contribution sur Pt et une autre sur les atomes d'hydrogène (différence entre la ligne en trait plein et la ligne tiretée).

La structure de bande et plus particulièrement les DOS et PDOS permettent de comprendre où se situent les électrons. En effet, les électrons occupent les niveaux d'énergie $\varepsilon_n \vec{k}$ (donc les bandes) jusqu'au niveau de Fermi. Les PDOS permettent donc de savoir si des orbitales de Kohn-Sham ayant une contribution sur des atomes donnés sont occupées ou non.

^a Sur la structure de bande, les lettres reportée associée à chaque bande correspondent à l'indice n de la bande $\varepsilon_n \vec{k}$ qui est portée en fonction de \vec{k} .



Figure II-2 : PDOS sur les atomes de Pt d'une chaîne infinie de $PtH_4^{2-.14}$

Les DOS et PDOS permettent également de comprendre où sont les liaisons : si la PDOS sur un atome présente un pic à la même énergie que la PDOS sur un atome voisin, il y a de fortes chances qu'il y ait une interaction de nature orbitalaire entre ces deux atomes. Ceci est à vérifier en projetant la DOS sur les orbitales (ayant un recouvrement non nul) des atomes supposés interagisssant. Il est à noter que les DOS et PDOS ne font pas apparaître les interactions de type électrostatique.

L'interprétation de DOS et PDOS comme décrite dans l'exemple ci-dessus sera reportée au cours de l'étude du greffage de complexes organométalliques sur des surfaces d'alumine.

1.3. Calculs moléculaires

1.3.1. Bases

Pour le calcul moléculaire, le potentiel fictif défini au paragraphe 1.1.1. ne présente pas de particularité mathématique, contrairement au cas du calcul périodique. On résout donc itérativement les équations de Kohn-Sham en cherchant les orbitales de Kohn-Sham sous forme d'une combinaison linéaire de fonctions a priori arbitraires. Un choix guidé par la physique nous porte vers une base d'orbitales atomiques puisque dans la molécule, les atomes gardent une certaine part de leur individualité.

Au cours de l'étude, nous avons utilisé la base d'orbitales D95** développée par Dunning.¹⁵ Cette base présente des orbitales atomiques exprimées comme une combinaison linéaire de gaussiennes. C'est une base double zeta présentant des orbitales de polarisation sur les atomes des première et deuxième lignes de la classification périodique. Des orbitales de polarisation de type d ont été ajoutées sur les atomes d'aluminium avec un exposant de 0,25.

Pour une meilleure évaluation de la densité électronique au cœur des atomes, amélioration nécessaire pour la modélisation des déplacements chimiques, des bases spécifiques ont été utilisées (voir § 4.3.).

1.3.2. Pseudopotentiels

Le calcul de la structure électronique associée aux électrons de cœur est une opération coûteuse et on sait que ces électrons n'ont qu'un rôle secondaire dans la réactivité des atomes comparés aux électrons de valence. On s'est donc affranchi du calcul de la structure électronique associée aux électrons de cœur par l'introduction de pseudopotentiels. Ces pseudopotentiels permettent de limiter le calcul de la structure électronique aux électrons de valence en plaçant ces derniers dans un potentiel qui reproduit l'effet des électrons de cœur. La stratégie suivante est utilisée pour générer ces pseudopotentiels :

- à partir d'un calcul atomique Hartree-Fock (prenant en compte ou non les effets relativistes), on obtient des orbitales atomiques numériques que l'on sépare en orbitales de cœur et orbitales de valence.

- On définit des pseudo-orbitales ayant un comportement le plus proche possible des orbitales physiques dans une zone définie au-delà du cœur mais ayant un comportement simple, sans nœud, dans la zone de cœur.

- On calcule un pseudopotentiel numérique dans le champ duquel les pseudo-orbitales ont la même énergie que les orbitales physiques associées. Dans tout ce qui précède, on travaille pour un moment angulaire l donné et on effectue ceci jusqu'à un moment angulaire L d'une unité supérieure au plus grand moment angulaire des orbitales de cœur : on obtient des pseudopotentiels numériques $U_l(r)$.

- Le pseudopotentiel analytique est ajusté par combinaisons linéaires de gaussiennes sur le pseudopotentiel numérique. Le pseudopotentiel obtenu s'exprime sous la forme suivante :

$$U(r) = U_{L}(r) + \sum_{l=0}^{L-1} [U_{l}(r) - U_{L}(r)] l \langle l |$$
(II-34)

- Les pseudo-orbitales sont, elles aussi, ajustées par des combinaisons linéaires de gaussiennes pour générer une base adaptée au pseudopotentiel.

Nous avons adoptés les pseudopotentiels de Hay & Wadt, connus sous le nom de LANL2.¹⁶ La base associée LANL2DZ (qui coïncide avec la base D95 pour les atomes des première et deuxième lignes de la classification périodique) a été utilisée pour les atomes au-delà de la deuxième ligne de la classification périodique.

1.3.3. Algorithme et critères de convergence

Comme indiqué au paragraphe 1.1.1., la résolution des orbitales de Kohn-Sham se fait itérativement. L'arrêt du processus itératif de résolution se fait par l'atteinte d'un critère de convergence. On le définit dans cette étude sur les variations de la matrice densité d'une itération à l'autre.

Le critère utilisé est de $1,0.10^{-8}$ u.a. sur la variation de la valeur moyenne de la matrice densité et de $1,0.10^{-6}$ u.a. sur la variation de sa valeur maximale entre deux itérations.

La structure itérative de la résolution est basée sur la méthode DIIS (Direct Inversion in the Iterative Subspace).¹⁷

2. Optimisation de géométrie

2.1. Principe

Un des buts de la modélisation qui suit est l'identification de structures susceptibles de représenter au mieux les composés obtenus par l'expérience (pour lesquels on possède des données structurales ne permettant pas toujours de conclure quant à la nature des espèces présentes). Pour identifier ces structures, on recherche les minima d'énergie potentielle correspondant à une stoechiométrie donnée sur la base d'éléments structuraux expérimentaux. La recherche se fait par le calcul de la structure électronique correspondant à différentes positions des noyaux par déplacements progressifs des noyaux jusqu'à minimisation des forces internes à la structure et stabilisation de l'énergie : c'est l'optimisation de géométrie. Elle donne les structures modèles à l'équilibre à une température absolue nulle.

On s'intéresse également à la réactivité des systèmes. On effectue pour cela la recherche des chemins de réactions possibles entre un réactif et un produit. L'optimisation de géométrie vise alors à repérer l'état de transition de la réaction en cherchant un maximum relatif d'énergie potentielle.



Figure II-3 : Minima d'énergie potentielle et états de transition (exemple de surface d'énergie potentielle de PdH₂ en fonction de la distance Pd-H et de l'angle H-Pd-H).¹⁸

Les structures cherchées sont toujours des extrema (locaux) de la surface d'énergie potentielle. En ces points, le gradient de l'énergie potentielle est nul et par là même, les forces. Il convient donc d'avoir une méthode pour calculer les forces internes à la structure. Ceci est possible en utilisant le théorème de Hellmann-Feynman¹⁹ qui donne la force associée au déplacement infinitésimal selon une coordonnée x_A d'un atome A :

$$F = -\frac{\partial E}{\partial x_A} = \left\langle \Theta \left| \frac{\partial H}{\partial x_A} \right| \Theta \right\rangle \tag{II-35}$$

avec Θ la fonction d'onde totale (déterminant de Slater des orbitales Kohn-Sham dans le cadre de la DFT).

2.2. Méthodes employées

2.2.1. Détermination de minima d'énergie potentielle

Les déplacements des atomes au cours de l'optimisation de géométrie sont effectués de telle sorte que les forces diminuent dans un processus itératif. L'amplitude de déplacement des atomes au cours du processus itératif est fonction des forces dans la géométrie en cours et dans les précédentes. Partant d'une géométrie initiale, on s'approche ainsi des extrema de la surface d'énergie potentielle (voir figure II-4).



Figure II-4 : chemin suivi au cours d'une optimisation de géométrie (projection de la surface d'énergie potentielle de la figure II-3)

L'algorithme quasi-Newton²⁰ permet de faire ceci mais ne garantit pas que l'extremum soit un minimum. Nous avons utilisé l'algorithme RFO (Rational Function Optimization)²¹ dans les calculs moléculaires et l'algorithme du gradient conjugué^{9,22} dans les calculs périodiques.

2.2.2. Détermination de la structure des états de transition

Comme évoqué ci-dessus, l'algorithme de quasi-Newton²⁰ permet de converger sur des structures autres que des minima. Toutefois, il faut pour cela avoir une géométrie initiale très proche de celle de l'état de transition cherché : cette méthode a été utilisée seulement pour affiner des structures d'états de transition obtenu de façon plus grossière avec d'autres méthodes dont voici une brève description.

Les calculs moléculaires n'ont que rarement donné lieu à une recherche d'état de transition. Lorsque cela a été le cas, la méthode QST2 (Quadratic Synchronous Transit suivi d'une méthode quasi-Newton) a été employée. A partir d'un réactif et d'un produit, une géométrie potentielle pour l'état de transition est générée et optimisée de telle sorte que les coordonnées des atomes entre réactif, état de transition et produit suivent une loi d'évolution quadratique.²³

Cette méthode n'a pas été utilisée dans le cas des calculs périodiques pour lesquels on a mis en œuvre la méthode la bande élastique (NEB pour Nudged Elastic Band).²⁴ Pour localiser l'état de transition, on génère plusieurs géométries entre un réactif et un produit par interpolation linéaire sur les coordonnées. Au cours de l'étude, ce nombre de géométries intermédiaire a été choisi égal à huit. On cherche ensuite à minimiser l'énergie de chacune des géométries intermédiaires à laquelle on ajoute une énergie potentielle élastique qui contraint les géométries à ne pas converger vers les minima

du réactif ou du produit. Ceci revient à faire des optimisations de géométries simultanées qui suivent schématiquement les chemins reportés à la figure II-5.



Figure II-5 : Schématisation de l'optimisation du chemin réactionnel par la méthode de la bande élastique.

Au cours de l'optimisation, on n'effectue la minimisation que d'une partie des forces : la force élastique tangentielle à la bande élastique pour empêcher les géométries de retomber dans les puits de potentiel et les forces physiques normales à la bande élastique pour faire tendre la bande élastique vers le chemin de réaction de plus basse énergie.

Pour les systèmes qui nous ont intéressés au cours de cette étude, une première optimisation partielle de la bande élastique a été effectuée puis un relâchement de la contrainte tangentielle à la bande élastique a été mis en œuvre pour forcer une diminution des forces de la géométrie la plus haute en énergie sur la bande élastique qui s'approche alors de l'état de transition. L'optimisation plus fine de la structure de l'état de transition a ensuite été réalisée via l'algorithme quasi-Newton²⁰ de façon à minimiser les forces.

Quand cela a été nécessaire (lorsque la bande élastique a donné lieu à des discontinuités notoires dans des géométries successives), une ré-interpolation du sommet de la bande élastique a été effectuée pour générer une nouvelle bande élastique présentant des espacements moins grands entre les géométries intermédiaires.

2.2.3. Critères de convergence

L'optimisation de géométrie étant un processus itératif, on doit définir un critère de convergence pour l'arrêter. Dans le cas des calculs moléculaires, on impose plusieurs critères sur les forces et les déplacements atomiques :

- Force maximale inférieure à $4,5.10^{-4}$ u.a.
- Moyenne des normes des forces inférieure à $3,0.10^{-4}$ u.a.
- Maximum du dernier déplacement inférieur à 1,8.10⁻³ u.a.
- Moyenne des normes des derniers déplacements inférieure à 1,2.10⁻³ u.a.

Dans le cas du calcul périodique, on définit un critère sur la différence d'énergie entre deux itération successives. Le processus itératif a été stoppé pour une différence d'énergie entre deux itérations successives inférieure à $1,0.10^{-4}$ eV.

Pour les états de transitions optimisés par calcul périodique, on a défini un critère sur les forces : ces dernières doivent être inférieures à $1,0.10^{-2}$ eV.Å⁻¹ après optimisation par l'algorithme quasi-Newton. Il a ensuite été vérifié que la fréquence imaginaire associée au mouvement spécial était bien présente (voir le principe de calcul de fréquence au § 3. ci-après). Il est à noter que les états de transition obtenus possèdent toujours deux ou trois fréquences imaginaires du fait d'une insuffisance du critère de convergence mais aucune géométrie optimisée plus finement n'a pu être obtenue dans un temps de calcul accessible. Ces fréquences sont toujours petites et associées à des mouvements ne faisant pas partie du chemin réactionnel.

3. Modélisation de spectres vibrationnels

3.1. Approximation harmonique

Les modes de vibration des entités modélisées ont été obtenus dans le cadre de l'approximation harmonique. Le Hessien est calculé par la méthode des différences finies et diagonalisé pour obtenir les constantes de forces associées aux modes propres de vibration. Les constantes de forces négatives sont associées à des fréquences imaginaires. La présence d'une unique fréquence imaginaire est caractéristique d'un état de transition alors que l'absence de fréquence imaginaire est caractéristique d'un minimum (relatif ou absolu).

3.2. Corrections anharmoniques

Pour les modes de vibrations correspondant à une élongation d'une fonction O-H fixée à l'alumine qui ne présente pas de liaison hydrogène, une correction systématique de 160 cm⁻¹ a été appliquée conformément aux résultats de Raybaud *et al.*²⁵

4. Calcul de déplacements chimiques

Des calculs de déplacement chimique ont été effectués pour tester la validité des structures proposées. Ces calculs ont été effectués sur des agrégats avec le code Gaussian03 en utilisant la méthode GIAO avec des bases de gaussiennes adaptées.

4.1. Tenseur de déplacement chimique

Le déplacement chimique isotrope mesuré en RMN est une moyenne selon l'ensemble des directions de l'espace d'un tenseur de rang deux. L'expression est donnée par équation II-36 qui fait intervenir la grandeur σ appelée tenseur de déplacement chimique.

$$\delta = \frac{1}{3} Tr \left(\sigma_{ref} - \sigma \right) \tag{II-36}$$

L'expression du tenseur de déplacement chimique est donnée par l'équation II-37 où B^{ext} est le champ magnétique extérieur appliqué et μ est le moment magnétique de spin du noyau considéré.

$$\sigma = \frac{\partial^2 E}{\partial \mu \partial B^{ext}} \bigg|_{\mu=0, B^{ext}=0}$$
(II-37)

4.2. Méthode GIAO²⁶

Du fait de la troncature de la base, le calcul de σ dépend artificiellement de l'origine du système de coordonnées choisi. Ceci vient du fait que l'énergie cinétique fictive est remplacée par une grandeur faisant intervenir le potentiel vecteur dans les équations de Kohn-Sham comme indiqué dans l'équation II-38. De plus, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité de courant engendrée par le champ extérieur.

$$T_{\text{fictif}}' = -\frac{1}{2} \sum_{j} \left\langle \varphi_{j} \left(\frac{\nabla}{i} + \vec{A} \right)^{2} \middle| \varphi_{j} \right\rangle$$
(II-38)

Pour résoudre ce problème, on travaille avec une base d'orbitales atomiques incluant le choix de jauge (Gauge Including Atomic Orbitals) qui ont donné le nom à la méthode. Une orbitale atomique de la base centrée en $\overline{R_i}$ s'exprime sous la forme suivante :

$$\varphi_i\left(\vec{B}\right) = \exp\left(-\frac{i}{2c}\left(\vec{B} \wedge \vec{R_i}\right)\vec{r}\right)\varphi_i\left(\vec{0}\right)$$
(II-39)

La résolution des équations de Kohn-Sham modifiées en présence du champ est ensuite effectuée par une méthode perturbative.

4.3. Bases d'orbitales pour le calcul de déplacement chimique

Le calcul du tenseur de déplacement chimique requiert la connaissance la plus précise de la densité électronique aux points de localisation des moments magnétiques de spin, c'est-à-dire sur les noyaux. Il convient donc d'utiliser des bases décrivant correctement cette densité au noyau. Les bases IGLO, comportant un grand nombre de gaussiennes, ont été développées à cet effet.

Dans cette étude, les calculs de déplacement chimique ont été effectués avec la base IGLO-II sur les atomes de carbone et hydrogène pour lesquels les déplacements chimiques sont d'intérêt en vue d'une comparaison avec des résultats expérimentaux.²⁷ Les autres atomes, pour lesquels le calcul de déplacement chimique ne présentait pas d'intérêt, ont été calculés avec une base double-zeta telle celle décrite au § 1.3.1.

Les paramètres de la base IGLO-II pour C et H sont reportés ci-dessous tels qu'ils apparaissent dans le fichier d'entrée du code Gaussian03 :

Η 0 S 3 1.00 0.61200000E-02 33.6444000 5.05796000 0.457500000E-01 1.14680000 0.205720000 S 1 1.00 0.321144000 1.00000000 S 1 1.00 0.101309000 1.00000000 P 1 1.00 0.65000000 1.00000000 C 0 S 5 1.00 4240.30980 0.121522260E-02 637.778270 0.927315860E-02 146.745340 0.452792350E-01 42.5314280 0.154923340

	14.1848040	0.358083490
S	1 1.00	
	5.17569430	1.00000000
S	1 1.00	
	2.00725310	1.00000000
S	1 1.00	
	0.496774220	1.00000000
S	1 1.00	
	0.153487180	1.00000000
Ρ	2 1.00	
	18.0991440	0.147605120E-01
	3.97691450	0.916493500E-01
Ρ	1 1.00	
	1.14507680	1.00000000
Ρ	1 1.00	
_	0.361888310	1.00000000
Ρ	1 1.00	
_	0.114605480	1.00000000
D	1 1.00	
	1.00000000	1.00000000

5. Codes et paramètres de calcul

5.1.Calcul périodique : VASP

5.1.1.Présentation

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est développé à l'Institut für Materialphysik de l'Université de Vienne, Autriche depuis 1991. Il est destiné au calcul de la structure électronique d'édifices périodiques tridimensionnels au moyen d'une base d'ondes planes et de pseudo-potentiels ou de la méthode PAW. L'optimisation de géométrie (position des atomes et paramètres de maille) est permise par le calcul des forces selon les méthodes explicitées ci-dessus. La méthode de la bande élastique a été implémentée dans ce code pour la recherche d'états de transition. Le calcul des modes de vibration est également possible.

La méthode PAW a été mise en œuvre dans le cadre de la DFT avec les versions 4.5.1 et 4.6.x du code. Nous avons utilisé la fonctionnelle GGA PW91. La base d'onde plane a été tronquée à une énergie de coupure de 275 eV. La grille de points k a été générée par la méthode de Monkhorst et Pack. Nous avons adopté une grille de 5 points k irréductibles suite à des tests de convergence. L'obtention de la densité a été réalisée par une combinaison des algorithmes blocked-Davidson et RMM-DIIS avec un critère de convergence sur l'énergie de 1,0.10⁻⁶ eV.

Les optimisations de géométries ont été réalisées avec les algorithmes quasi-Newton et gradient conjugué avec un critère de convergence sur l'énergie de $1,0.10^{-4}$ eV. La méthode de la bande élastique a été mise en œuvre pour l'obtention des structures d'état de transition avec un critère de convergence sur les forces de $1,0.10^{-2}$ eV.Å⁻¹. Les optimisations de géométrie n'ont pas fait l'objet de correction de dipôle (voir § suivant) après vérification de la non influence de celui-ci sur la géométrie et l'énergie.

Les calculs des modes de vibration ont été effectués dans le cadre de l'approximation harmonique. Le facteur de déplacement des atomes (POTIM) a été porté à 0,02. Les calculs de fréquences ont fait l'objet d'une correction de dipôle.

5.1.2.Calculs de surfaces

Comme indiqué ci-dessus, le code effectue une périodisation tridimensionnelle de la maille portée en entrée. De façon à effectuer des calculs de structure de surface étendue dans le plan xy, la maille reproduite comporte une zone de vide selon l'axe z (voir figure II-6).



Figure II-6 : périodicité tridimensionnelle pour un calcul de surface.

La surface est ainsi reproduite avec une modélisation du solide massif, en dessous, de quelques couches atomiques. Dans le cadre de notre étude, le feuillet de matière représentant la surface et le solide a été limité à une épaisseur d'environ 6 Å, soit 4 couches atomiques dont les deux supérieures sont relaxées au cours des optimisations pour modéliser la surface et les deux inférieures sont maintenues gelées en position du solide massif pour modéliser ce dernier (la validité de cette modélisation sera discutée ultérieurement). Le vide entre deux feuillets a été porté à 17 Å environ de sorte que la maille reproduite mesure 23,0 Å selon l'axe z.

Une telle modélisation de la surface engendre des interactions parasites non physiques entre deux feuillets. En effet, si 17 Å suffisent à s'affranchir des interactions orbitalaires entre deux feuillets, il n'en est pas de même des interactions dipolaires. Une correction peut être appliquée pour supprimer les interactions dipolaires entres feuillets (les interactions dipolaires latérales sont maintenues puisqu'elles existent réellement dans le système physique). Il est à noter qu'une augmentation de la zone de vide pour s'affranchir de ces interactions ne constitue pas une bonne solution en terme de temps de calcul puisqu'une augmentation de la taille de la maille requiert une augmentation du nombre d'ondes planes de la base pour conserver la même précision de calcul.

5.2. Calcul moléculaire: Gaussian03

Les calculs moléculaires ont été réalisés avec le code Gaussian03 en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, les pseudo-potentiels LANL2 et la base D95** en ajoutant des orbitales de polarisation sur les atomes d'aluminium (exposant 0,25) pour les optimisations de géométrie (algorithme RFO avec les critères de convergence reportés au § 2.2.3.) et les calculs d'orbitales moléculaires. La base IGLO-II a été utilisée avec la méthode GIAO pour les calculs de déplacements chimiques.

Pour modéliser la surface d'alumine, des agrégats ont été extraits du modèle périodique obtenu avec le code VASP. Des atomes d'hydrogène ont été ajoutés sur les terminaisons oxygénées au niveau de la coupure de l'agrégat pour compléter la valence et neutraliser la structure.

Annexe A. Fichier typique pour l'optimisation de géométrie

System = nom_de_calcul ! algorithms used

IALGO = 8 # LREAL = On

LWAVE = .TRUE. LCHARG = .FALSE.

! potentiel parameters

PREC = MED GGA = 91 ENCUT=275

! electronic relaxation

EDIFF = 1E-6 NELMIN = 4

```
! for very large supercell (> 20 atoms)
ALGO = Fast
LREAL = On
```

! geometry optimization

EDIFFG = 1E-04 IBRION = 2 NSW = 200 ! bulk ! ISIF = 3 ! surface ISIF = 0 ISYM = 0 POTIM = 0.5

Annexe B. Fichier INCAR pour le calcul de fréquences

```
System = nom_de_calcul
! algorithms used
# IALGO = 8
# LREAL = On
LWAVE = .TRUE.
LCHARG = .FALSE.
! potentiel parameters
PREC = MED
GGA = 91
ENCUT = 275
! electronic relaxation
EDIFF = 1E-6
NELMIN = 4
IDIPOL = 3
! for very large supercell (> 20 atoms)
ALGO = Normal
LREAL = On
! geometry optimization
EDIFFG = -0.04
IBRION = 5
NSW = 1
NFREE = 2
! bulk
! ISIF = 3
! surface
ISIF = 0
ISYM = 0
POTIM = 0.02
```

Annexe C. Fichier INCAR pour le calcul d'une bande élastique

Nom_de_calcul

```
Electronic minimization

PREC = MEDIUM

GGA = 91

ENCUT = 275

ALGO = Fast

LREAL = .TRUE.

EDIFF = 1e-5

IMAGES = 8

SPRING = -5

! en fin de calcul pour affiner

! LCLIMB = .TRUE.
```

Ionic relaxation EDIFFG = -0.01 NSW = 45 IBRION = 1 POTIM = 0.5

Annexe D. Fichier KPOINTS

Références

¹ Koch, W. ; Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Density 2nd Edition Wiley-VCH, **2001**

² Thomas, L. H. Proc Cambridge Philos Soc 23 (1927) 542. Fermi, E. Z. Phys 48 (1928) 73

³ Slater, J. C. *Phys Rev 81* (1951) 263

⁴ Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys Rev A 136* (**1964**) 864

⁵ Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys Rev A 140* (1965) 1133

⁶ Perdew, J. P. ; Chevary, J. A. ; Voslo, S. H. ; Jackson, K. A. ; Pederson, M. R. ; Singh, D. J. Fiolhais, C. *Phys Rev B* 46 (**1992**) 6671

⁷ Becke, A. D. *J Chem Phys* 98 (**1993**) 5648

⁸ Aschcroft, N. W.; Mermin, N.D. in *Solid State Physics* Brooks/Cole **1975**.

⁹ Payne, M. C. ; Teter, M. P. ; Allan, D. C. ; Arias, T. A. ; Joannopoulos, J. D. *Rev Mod Phys* 64 (1992) 1045

¹⁰ Vanderbilt, D. Phys. Rev. B 32 (1985) 8412 ; Vanderbilt, D. Phys. Rev. B 41 (1990) 7892

¹¹ Blöchl, P. E. ; Först, C. J. ; Schimpl, J. Bull Mat Sci 26 (2003) 33. Blöchl, P. E. Phys Rev B 50 (1994) 17953

¹² Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Phys Rev B 13 (1976) 5188

¹³ Davidson, E. R. in *Methods in Computational Molecular Physics* edited by Diercksen, G. H. F. and Wilson, S. Vol. 113 *NATO Advanced Study Institute, Series C* (Plenum, New York, 1983), p.95

¹⁴ Hoffmann, R. in Solids and Surfaces – A Chemist's View of Bonding in Extended Structure Wiley-VCH **1988**

¹⁵ Dunning, T.H.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1976), 1-28

¹⁶ Hay, P.J.; Wadt, W.R. J Chem Phys 82 (1985) 299

¹⁷ Kudin, K. N. ; Scuseria, G. E. ; Cancès, E. J Chem Phys 116 (2002) 8255

¹⁸ Joubert, J. BUP 99 (2005) 147

¹⁹ Feynman, R. P. *Phys Rev 56* (**1939**) 340

²⁰ Pulay, P. Chem Phys Lett 73 (1980) 393

²¹ Simons, J. ; Jørgensen, P. ; Taylor, H. Ozment, J. J Phys Chem 87 (1983) 2745

²² Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S.A.; Vetterling, W. T. in *Numerical Recipes, 2nd edition*, Cambridge University Press, New York, 1992, p. 83

²³ Halgren, T. A.; Lipscomb, W. N. Chem Phys Lett 49 (1977) 225

²⁴ Jónsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, edited by Berne, B. J.; Ciccotti, G. and Coker, D.F. (World Scientific, Singapore, **1998**), p. 385

²⁵ Raybaud, P. ; Digne, M. ; Iftimie, R. ; Wellens, W. ; Euzen, P. ; Toulhoat, H. J. Catal. 201 (2001) 236

²⁶ Ditchfield, R. A. J. Chem Phys 56 (1972) 5688

²⁷ Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. in *NMR basic principles and progress*, Springer, Berlin, **1990**, vol 23 p.165

Table des illustrations

<i>Figure II-1 : structure de bandes et DOS d'une chaîne infinie de PtH</i> ^{2-,14}	34 -
Figure II-2 : PDOS sur les atomes de Pt d'une chaîne infinie de PtH_4^{2-14}	35 -
Figure II-3 : Minima d'énergie potentielle et états de transition (exemple de surface d'énergie potentielle de	
PdH ₂ en fonction de la distance Pd-H et de l'angle H-Pd-H). ¹⁸	37 -
Figure II-4 : chemin suivi au cours d'une optimisation de géométrie (projection de la surface d'énergie	
potentielle de la figure II-3)	38 -
Figure II-5 : Schématisation de l'optimisation du chemin réactionnel par la méthode de la bande élastique	39 -
Figure II-6 : périodicité tridimensionnelle pour un calcul de surface	43 -

Partie III : Modélisation

La compréhension des systèmes chimiques impliqués dans la catalyse organométallique de surface peut bénéficier de l'utilisation de la modélisation du fait de la multiplicité des interprétations possibles pour les résultats de spectroscopie et des nombreuses hypothèses raisonnables ayant été avancées pour les mécanismes réactionnels. La modélisation proposée a pour but (ambitieux) d'identifier les structures les plus probables de complexes organométalliques greffés et de sonder les mécanismes des réactions qu'ils catalysent.

Cette partie présente les choix qui ont été faits pour modéliser la surface d'alumine gamma qui sert de support à partir de résultats issus des études de M. Digne.¹ On trouvera ensuite quelques résultats sur les modèles de complexes qui ont été utilisés pour représenter $[W(CH_2tBu)_3(CtBu)]$ et $[Zr(CH_2tBu)_4]$, complexes précurseurs pour les catalyseurs. Une partie importante sera ensuite consacrée à l'étude des réactions de greffage des complexes modèles sur la surface modèle en vue de l'identification des structures plausibles pour les complexes organométalliques greffés. Suivra l'étude de la réactivité de ces complexes organométalliques greffés en présence de dihydrogène et d'alcanes.

Sommaire

1. Surface d'alumine gamma	- 53 -
1.1. Étude du solide massif	- 53 -
 1.2. Étude de la surface : identification, caractérisation et réactivité 1.2.1. Modèle 1.2.2. Hydratation : thermodynamique et cinétique 1.2.3. Propriétés vibrationnelles de la surface 1.2.4. Inhomogénéité de la surface 1.2.5. Propriétés acido-basiques de la surface 1.2.6. Réactivité de la surface vis-à-vis des alcanes et de H₂ 	- 54 - - 54 - - 56 - - 59 - - 60 - - 61 - - 62 -
2. Complexes modèles	- 67 -
2.1. Structure géométrique – structure électronique	- 67 -
2.2. Modélisation des propriétés spectroscopiques	- 68 -
3. Greffage de Zr(CH ₂ tBu) ₄	- 69 -
3.1. Aspects thermodynamiques de la formation de complexes mono-aluminoxy	- 69 -
3.2. Complexes poly-aluminoxy	- 70 -
3.3. Aspects cinétiques du greffage de Zr(CH ₃) ₄	- 71 -
3.4. Modélisation des propriétés spectroscopiques	- 74 -
4. Greffage de W(CtBu)(CH ₂ tBu) ₃	- 76 -
4.1. Aspects thermodynamiques de la formation de complexes mono-aluminoxy	- 76 -
4.2. Complexes cationiques et complexes poly-aluminoxy	- 78 -
4.3. Aspects cinétiques	- 79 -
4.4. Modélisation des propriétés spectroscopiques	- 81 -

4.4.1. Spectroscopie infrarouge 4.4.2. Spectroscopie RMN ¹³ C	- 81 - - 81 -
4.5. Vers une interprétation des différences de comportement entre Zr et W 4.5.1. Différences de thermicité de la réaction de formation du complexe mono-aluminoxy 4.5.2. Complexes mono-aluminoxy vs. poly-aluminoxy et cinétique de réaction 4.5.3. Complexes cationiques vs. complexes neutres	- 84 - - 84 - - 85 - - 85 -
5. Réactivité des complexes de zirconium greffés	- 86 -
5.1. Réactions de l'alkyle zirconium greffé avec H ₂ 5.1.1. Réaction de métathèse σ de ((Al _s O) ₂ Zr(CH ₃) ⁺ ,Al _s (CH ₃) ⁻) avec H ₂ 5.1.2. Formation des hydrures d'aluminium de surface	- 86 - - 86 - - 88 -
5.2. Réaction de l'hydrure de zirconium greffé : hydrogénolyse des alcanes	- 90 -
5.3. Bilan de la réactivité des complexes de zirconium greffés sur alumine gamma	- 93 -
6. Réactivité des complexes de tungstène greffés	- 94 -
 6.1. Métathèse du propane sur (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂ 6.1.1. Fixation du propane 6.1.2. Formation d'un alcène coordiné 6.1.3. Métallacylobutane 6.1.4. Rôle de la surface 6.1.5. Bilan de la réaction de métathèse du propane 	- 94 - - 94 - - 95 - - 96 - - 99 - - 101 -
 6.2. Hydrures de tungstène greffés 6.2.1. Stabilité relative des hydrures de tungstène 6.2.2. Propriétés spectroscopiques des hydrures de tungstène 6.2.3. Un pas vers la cinétique de formation des hydrures de tungstène 	- 102 - - 102 - - 105 - - 107 -
6.3. Bilan de la réactivité des complexes de tungstène greffés	- 108 -
Annexe A : Modélisation d'une expérience de désorption à température program	mée - 109 -
Annexe B : Modélisation du greffage de divers complexes	- 111 -
1. Greffage de Zr(Cp*)(CH ₃) ₃	- 111 -
2. Greffage de Cr(CH ₂ tBu) ₄	- 113 -
Références	- 114 -
Tableaux et illustrations	- 115 -

Nota Bene : cette étude ayant pour objet l'utilisation d'outils de modélisation en routine comme moyen supplémentaire d'investigation d'un système chimique, il ne sera pas porté une grande attention à la description exhaustive de tous les paramètres géométriques des structures calculées si ces grandeurs n'apportent pas de renseignement pertinent pour le but qu'on se fixe. De même, certaines structures d'état de transition n'ont pas été optimisées finement si le résultat qu'on aurait pu retirer d'une investigation plus fine n'a pas été jugé pertinent. Dans ce cas, les valeurs reportées dans le texte seront précédées de la mention "environ" pour signifier un calcul non complètement convergé. Ce terme pourra également apparaître dans le cas d'études non complètement terminées dont le résultat convergé sera publié ultérieurement.

1. Surface d'alumine gamma

Notre choix de modèle pour l'alumine gamma s'est porté sur le modèle de M. Digne,¹ modèle périodique développé à partir de calculs DFT en utilisant des ondes planes et des pseudopotentiels ultra-mous. Ayant adopté une technique différente (PAW) pour la description des cœurs atomiques, il a été nécessaire de reprendre une petite partie de l'étude de M. Digne : les paramètres de maille de l'alumine gamma modèle ont été ré-optimisés ainsi que les positions atomiques à l'intérieur de la maille, d'où l'étude du solide massif présentée préalablement à l'étude des propriétés de la surface. Les propriétés thermodynamiques de l'hydratation de la surface (110) ont été confirmées avec notre choix de méthode. L'étude des propriétés de la surface (110) hydratée a été étendue à l'acido-basicité en lien avec les propriétés vibrationnelles de la surface et la cinétique de la désorption d'eau a été sondée pour appuyer le choix de la surface modèle.

1.1. Étude du solide massif

Sur la base des paramètres de maille et des positions atomiques de M. Digne, la modélisation du solide massif d'alumine gamma a été reprise avec la méthode PAW. Les paramètres sont très peu affectés par le changement de méthode.

Le volume de la maille a été optimisé en laissant les paramètres de maille évoluer à volume constant pour différentes valeurs du volume. Ceci permet de s'affranchir des problèmes liés au stress de Pulay (effet de contraction du volume du fait d'incomplétude de la base d'onde plane). L'énergie de la structure en fonction du volume est reportée sur la figure III-1. D'après ces résultats, on conclut que la maille modèle optimale a un volume de 380 Å³, soit 47,5 Å³/Al₂O₃, ce qui s'accorde à l'expérience (46,39 Å³/Al₂O₃).⁴



Figure III-1 : Énergie de la maille élémentaire de γ -Al₂O₃ en fonction de son volume.

Pour ce volume optimal, les vecteurs de la maille élémentaire peuvent s'écrire, dans un système de coordonnées cartésiennes, comme indiqué dans le tableau III-1. Les positions atomiques dans ce même système de coordonnées sont données dans le tableau III-2 et une schématisation de la maille élémentaire est donnée sur la figure III-2.

Tableau III-1 : Coordonnées cartésiennes des vecteurs de la maille élémentaire modèle de γ -Al₂O₃.

	x	у	Ζ
c	8,0970893579665000	0,0009900844665387	-0,0155724644153123
b	-0,0013597747059893	8,4135681823331620	-0,0019973021600750
a	0,0683911791247996	0,0017592476248570	5,5897462933385590

atome	x	у	Z	atome	x	у	Ζ
Al	1,1336063	5,1139083	0,0090524	0	1,2261499	0,7764332	1,3504711
Al	1,134205	2,2313919	0,0099206	0	0,9275441	3,6729513	1,3854074
Al	3,171767	0,9354655	1,4050346	0	3,1832001	2,2653881	2,7317341
Al	3,1705881	6,4101414	1,4039873	0	3,1828925	5,0801705	2,7309153
Al	7,1143907	3,6735199	1,4609746	0	2,9612109	7,8801787	2,780339
Al	2,1111566	3,6727353	2,7960465	0	0,8888016	6,5712891	4,3219908
Al	4,125288	7,880352	4,2015696	0	0,8896621	0,7770529	4,3234953
Al	1,0726353	7,8801066	2,8307987	0	1,079012	3,674106	4,2886282
Al	7,1517106	3,6749096	4,2429603	0	7,2990292	2,3641399	-0,0284945
Al	4,0611835	3,6728351	0,0902511	0	7,2988861	4,9833865	-0,0291718
Al	1,0348768	7,879423	0,0493884	0	7,1091467	7,8798511	0,0038885
Al	6,0757984	7,8799782	1,4956949	0	5,0041348	6,4723521	1,5603675
Al	5,0156328	5,1429993	2,8876148	0	5,0052892	0,8736933	1,5617952
Al	5,0160696	2,2038797	2,8885403	0	5,2250542	3,6734334	1,5120539
Al	7,0549512	0,909167	4,2837516	0	6,9630324	2,3640589	2,9440432
Al	7,05394	6,4401493	4,282452	0	6,9626403	4,9845351	2,9431179
0	2,9589487	2,2719159	0,1202131	0	7,2609147	7,8811517	2,9061057
0	2,9581769	5,0732862	0,1196168	0	5,2286724	6,4802119	4,1719445
0	3,0399682	7,8797109	0,097399	0	5,2297653	0,8672459	4,173304
0	1,2251741	6,5695119	1,3489318	0	5,1465871	3,6744293	4,1943308

Tableau III-2 : Coordonnées cartésiennes des atomes de la maille élémentaire modèle de γ -Al₂O₃.



Figure III-2 : Maille élémentaire du solide massif de γ-Al₂O₃ (les atomes en bord de maille ont été répétés par périodicité sur le bord opposé).

Le modèle ainsi développé fait apparaître des atomes d'aluminium en coordination octaédrique (75%) et tétraédrique (25%) avec un rapport en accord avec l'expérience.²

1.2. Étude de la surface : identification, caractérisation et réactivité

1.2.1. Modèle

La face la plus présente sur une particule d'alumine étant la face (110),³ l'étude s'est concentrée sur la modélisation de celle-ci. De façon à éviter les problèmes d'interaction dipolaire entre feuillets, M. Digne a proposé des feuillets de huit couches atomiques présentant un centre de symétrie annulant le dipôle. En vue de modéliser des complexes greffés, une telle approche est déraisonnable puisqu'elle nécessite un très grand nombre d'atomes par maille. Le feuillet a été disymétrisé et sa taille diminuée en s'assurant que les propriétés de la surface ne sont pas affecté par la modification du modèle. Pour ceci, la réaction test de greffage du complexe [Zr(CH₃)₄] sur une surface présentant une seule molécule d'eau (dissociée) par maille a été envisagée (figure III-3). Les données énergétiques de la réaction et les paramètres géométriques du produit sont donnés dans le tableau III-3 (on reviendra plus en détail sur cette réaction dans le chapitre concernant le greffage des complexes).



Figure III-3 : réaction test pour l'étude de l'effet du nombre de couche du feuillet sur les propriétés de la surface.

On voit que le nombre de couches affecte peu les paramètres géométriques et que, mis à part pour le cas d'un feuillet de six couches, l'énergie de greffage varie peu. Le cas du feuillet de six couches reste inexpliqué.

La disymétrisation entraînant l'apparition d'un dipôle de surface, une correction dipolaire a été envisagée. Selon le nombre de couches de surface, la correction dipolaire varie entre 2,7 et 4 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont incluses dans la marge d'erreur de la méthode et ne sont donc pas très significatives : la correction dipolaire n'a donc pas été appliquée lors des optimisations de géométrie dans la suite de l'étude.

	4 couches	5 couches	6 couches	8 couches	moyenne	écart type
Egreffage (kJ/mol)	-206,3	-198,5	-161,2	-207		
distances		-		-		
alo1	1,742	1,74	1,74	1,738	1,74	0,001
alo2	1,71	1,707	1,708	1,705	1,7075	0,002
alo3	1,911	1,915	1,917	1,923	1,9165	0,005
alo4	1,868	1,861	1,865	1,861	1,863	0,003
alo6	1,723	1,723	1,723	1,719	1,722	0,002
oh	1,057	1,065	1,059	1,061	1,060	0,003
zrc1	2,259	2,25	2,249	2,254	2,253	0,004
zrc2	2,251	2,251	2,249	2,248	2,249	0,001
zrc3	2,238	2,256	2,243	2,237	2,243	0,008
zro	1,938	1,943	1,946	1,951	1,944	0,005
angles						
aloal1	129,1	130,4	130,5	131,3	130,3	0,91
aloh	108,4	108,3	108,5	108,4	108,4	0,08
alozr	139,4	138,9	139,3	140,3	139,4	0,59
czrc1	109,3	109,1	109,3	109,1	109,2	0,11
oalo1	116,7	116,9	117	117,6	117,05	0,38
ozrc1	109,2	109,3	109,2	109,5	109,3	0,14

Tableau III-3 : données énergétiques de la réaction test et paramètres géométriques du produit en fonction du nombre de couche du feuillet. Les paramètres géométriques sont définis sur la figure III-4.



Figure III-4 : définitions des paramètres géométriques tests pour sonder l'effet du nombre de couches du feuillet sur les propriétés surfaciques.

Compte tenu des résultats précédents, un feuillet de quatre couches a été adopté pour toute la suite de l'étude avec les deux couches inférieures maintenues fixées dans la position du solide massif et les deux couches supérieures laissées libres lors des optimisations de géométrie pour représenter la surface. Les couches ne seront plus nécessairement représentées complètement par la suite.

À partir de ce modèle, l'état de surface a été étudié pour représenter au mieux la surface utilisée expérimentalement. Pour cela, l'étude de l'hydratation initiée par M. Digne a été adaptée à la méthode employée et prolongée.

1.2.2. Hydratation : thermodynamique et cinétique

Les structures des surfaces plus ou moins hydratées ont été réoptimisées avec les paramètres de maille issus de l'optimisation du solide massif. Les structures sont représentées sur la figure III-5. On notera **sN** la surface présentant N molécules d'eau par maille. Le chemin énergétique décrivant la déshydratation de plus basse énergie allant de **s6** à **s0** est reporté sur la figure III-6.

Le chemin de déshydratation de plus basse énergie ne montre pas de barrière d'activation pour passer d'une surface à une autre : les maxima locaux entre deux surfaces sont toujours plus bas en énergie que la surface la plus hydratée. Les minima locaux correspondent à des structures où les molécules d'eau, initialement dissociées sur la surface, se reforment en restant coordinées sur les atomes d'aluminium (figure III-7).



Figure III-5 : surfaces (110) de γ -Al₂O₃ à divers taux d'hydratation.



Figure III-6 : chemin d'énergie minimum pour la déshydratation de la surface (110) de γ-Al₂O₃.



Figure III-7 : réarrangement de surface préalable à la désorption d'eau.

Le chemin déterminé ci-dessus a été utilisé pour paramétrer un modèle cinétique de la désorption d'eau à partir de la surface **s6** sur la base de la théorie d'Eyring. La constante de vitesse d'un processus élémentaire est donnée par l'équation III-1.

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^{\ddagger}}{Z_{\text{reactif}}} e^{-\frac{\Delta E^{\ddagger}}{RT}}$$
(III-1)

Comme les réactions d'adsorption et de désorption ne sont pas activées, on precise comment Z^{\ddagger} est calculé : "l'état de transition" correspond au produit de désorption avec une contrainte sur le volume autorisé pour la translation de la molécule désorbée. Comme la translation perpendiculaire à la

surface est une part majeure de la coordonnée de réaction lorsqu'on s'approche de la zone des produits, elle a été supprimée de la fonction de partition de translation de la molécule d'eau dans "l'état de transition". De fait, la molécule d'eau quasi-désorbée dans l'état de transition est autorisée à se déplacer parallèlement à la surface sur une aire restreinte qui a été choisie égale à celle de la cellule unité. Les fonctions de partition de translation seront notées Z_t^{\ddagger} and Z_t pour la molécule d'eau quasi-désorbée et pour la molécule d'eau complètement libre respectivement.

Les contributions rotationnelles à la fonction de partition (Z_r) pour la molecule d'eau quasidésorbée ont été considérées égales à celles de la molécule d'eau libre.

Il a été supposé que toutes les contributions vibrationnelles se compensent entre réactif et produit ou entre réactif et "état de transition" ou produit et "état de transition", sauf l'élongation Al-O qui correspond à la coordonnée de réaction au début de la réaction de désorption et qui trouve son analogue dans le terme k_BT/h dans la fonction de partition de vibration de "l'état de transition". Cette vibration n'est pas couplée à son analogue dans la cellule voisine. La fonction de partition de vibration de vibration de vibration de vibration de la molécule d'eau adsorbée est notée Z_v .

L'énergie d'activation de la désorption est identifiée à l'énergie de réaction E_N . Pour la réaction inverse (i.e. l'adsorption), l'énergie d'activation est nulle.

La vitesse de disparition r_N^D d'une cellule unité **sN** par unité d'aire par un processus de désorption est donnée par l'équation III-2. La vitesse de formation r_N^A d'une cellule unité **sN** par unite d'aire par un processus d'adsorption est donnée par l'équation III-3. x_N est défini comme la proportion de cellule unité **sN** par unité d'aire. Les constantes rotationnelles de la molécule d'eau sont notées θ_{ri} , i=1,2,3 et la fréquence d'élongation Al-O discutée ci-dessus est v. Le terme exponentiel au dénominateur de β_N provient de l'énergie de point zéro.

$$r_{N}^{D} = \frac{k_{B}T}{h} \underbrace{\frac{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_{B}T}}}{\underbrace{\frac{e^{\frac{-h\nu}{k_{B}T}}}{1/Z_{\nu}}}}_{I/Z_{\nu}} \underbrace{\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi T^{3}}{\theta_{r1}\theta_{r2}\theta_{r3}}}\right)}_{Z_{r}} \underbrace{\left(s\frac{m_{H_{2}O}k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)}_{Z_{r}^{\ddagger}} e^{\frac{-E_{N}}{RT}} x_{N} = \beta_{N}(T)x_{N}$$
(III-2)

$$r_{N}^{A} = \frac{k_{B}T}{h} \underbrace{\frac{\left(s \frac{m_{H_{2}O} k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)}{\left(v \left(\frac{m_{H_{2}O} k_{B}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}}\right)}_{Z_{t}} \frac{PV}{k_{B}T} x_{N-1} = \alpha(T, P) x_{N-1}$$
(III-3)

Le système d'équations décrivant la cinétique du système est indiqué sous forme matricielle à l'équation III-4. Ce système peut être résolu analytiquement. La figure III-8 donne les résultats sous forme graphique pour T = 770 K et P = 0,0013 Pa, paramètres typiques du prétraitement de l'alumine sous vide.

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\alpha & \beta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha & -\alpha - \beta_1 & \beta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & -\alpha - \beta_2 & \beta_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & -\alpha - \beta_3 & \beta_4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha & -\alpha - \beta_4 & \beta_5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & -\alpha - \beta_5 & \beta_6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha & -\alpha - \beta_6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} \tag{III-4}$$



Figure III-8 : Composition de la surface (x_N) en fonction du temps.

Au début du processus de désorption, il y a coexistence de **s6**, **s5** et **s4** (figure III-8) ; **s5** reste en très petite quantité du fait de l'évolution non monotone de l'énergie d'adsorption en fonction du taux d'hydratation (tableau 4). Après $t = 10^{-10}$ s, il y a alternance de la formation/disparition des différentes surfaces **sN** jusqu'à l'obtention de l'état thermodynamiquement stable. On voit que cet état est une surface complètement déshydratée dans ces conditions de température et de pression.

Tableau	III-4 :	énergie	de désor	ption d'une	molécule	d'eau d	lepuis o	diverses	surfaces.
		0					1		

réaction	E _{désorption} (kJ.mol ⁻¹)
$s6 \rightarrow s5$	97
$s5 \rightarrow s4$	70
$s4 \rightarrow s3$	101
$s3 \rightarrow s2$	160
$s2 \rightarrow s1$	197
$s1 \rightarrow s0$	237

L'échelle de temps est très petite et n'est pas complètement physique. Ceci vient de l'approche simplifiée qui a été utilisée pour l'obtention des préfacteurs des constantes cinétiques : seules les valeurs relatives sont significatives. L'échelle de temps est très sensible à la surface autorisée dans la fonction de partition de translation de l'état de transition : si on divise cette surface par cent, l'échelle de temps est cent fois plus grande. Cependant, la physique de la désorption est décrite correctement et on peut traiter la surface autorisée comme un paramètre à ajuster sur l'expérience. Il n'existe toutefois pas, à notre connaissance, de données expérimentales de cinétique pour ces processus de désorption.

Ce modèle a été prolongé par une simulation d'expérience de désorption à température programmée qu'on trouvera en annexe.

On conclut de cette étude des chemins de déshydratation que les phénomènes d'adsorption/désorption ne sont pas activés et que la surface atteint très rapidement son état d'équilibre thermodynamique lors d'une perturbation. On se sert donc de la thermodynamique pour déterminer quelle structure hydratée de la surface est la plus représentative de la surface expérimentale, traitée à 500°C. La pression partielle d'eau jouant un grand rôle dans la stabilité thermodynamique des surfaces, il faudrait pouvoir y accéder expérimentalement. En l'absence d'une telle mesure, on doit se baser sur d'autres éléments pour identifier la surface modèle la plus adaptée à la description des phénomènes expérimentaux.

1.2.3. Propriétés vibrationnelles de la surface

De façon à comparer la surface modèle et la surface réelle, les modes de vibration de la surface ont été recalculés avec la méthode PAW. Les résultats sont similaires à ceux obtenus par M.

Digne et sont reportés dans le tableau III-5 en regard des propriétés chimiques de la surface (voir § 1.2.5.).

L'examen des spectres infra-rouge de la surface d'alumine gamma traitée à 500°C montre une grande diversité d'hydroxyles de surface. La surface reproduisant au mieux cette diversité est celle présentant trois molécules d'eau par maille (**s3**). Cette surface surestime un peu le taux d'hydratation de la surface mais on doit garder en tête que l'hydratation de la surface est inhomogène⁵ et que, pour cette température de traitement, les autres faces de l'alumine sont deshydratées.¹

1.2.4. Inhomogénéité de la surface

Des mesures ont montré que la répartition des groupements hydroxyles sur la surface est inhomogène.⁵ Le modèle périodique utilisé ne peut évidement pas rendre compte de ce phénomène. Comme l'adsorption d'eau n'est pas activée, la surface est dans un état thermodynamiquement stable : on peut essayer de construire un modèle thermodynamique visant à prendre en compte l'entropie due au désordre structural de la surface.

Pour ce faire, on a considéré que les molécules d'eau sur une maille élémentaire n'ont que peu d'interaction avec les mailles voisines. Le système considéré est donc constitué de N mailles élémentaires \mathbf{s}_i , chaque \mathbf{s}_i ayant *i* molécules d'eau (dissociées ou non) avec *i* variant d'une maille à l'autre entre 0 et 6. Le nombre moyen n_i de maille de type \mathbf{s}_i dans un système comportant N mailles est donné par l'équation III-5.⁶

$$n_i = N \frac{\exp\left[\frac{\varepsilon_i + i.\mu}{k_B T}\right]}{i!\varsigma}$$
(III-5)

avec μ le potentiel chimique de la phase gaz, relié à la pression et à la température par l'équation III-6, ε_i l'énergie totale d'adsorption de *i* molécules d'eau ($\varepsilon_i > 0$) et ζ , la fonction de partition du système ouvert {maille de surface + molécules d'eau adsorbées} (voir équation III-7).

$$e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_{H_2 O} k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Z_{\text{int}}}$$
(III-6)

$$\varsigma = \mathbf{1} + \sum_{i=1}^{6} \frac{e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{i!} \left(\frac{P}{k_B T} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m_{H_2 O} k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{Z_{\text{int}}} \right)^i$$
(III-7)

où Z_{int} est la fonction de partition interne d'une molécule d'eau.

Ce modèle thermodynamique permet de s'affranchir de la périodicité et génère une inhomogénéité de la surface comme on peut le voir sur la figure III-9.

On voit que ce modèle ne permet pas la coexistence des surfaces de type s3 et s0 sur une plage de température donnée : la modélisation de l'inhomogénéité de surface telle qu'elle a été observée par Métivier *et al.*⁵ n'est pas satisfaisante et une incertitude reste sur la possibilité de trouver des sites aluminium insaturés susceptibles de donner lieu à de fortes adsorptions dans le voisinage de sites hydratés. Une preuve théorique indirecte de l'inhomogénéité de la surface sera exposée ultérieurement (§ 1.2.6).



Figure III-9 : nombre moyen de mailles de type s_i dans un système macroscopique en fonction de la température sous ultra-vide ($P = 10^{-5}$ Torr)

1.2.5. Propriétés acido-basiques de la surface

Les atomes d'hydrogène présents sur la surface lui confèrent des propriétés acides de deux types : une acidité de Brönsted qui se manifeste si on parvient à trouver une base qui arrache les protons de surface et une acidité de Lewis qui se manifeste par la "coordination" de la base sur les protons. Cette deuxième acidité a été testée par coordination de pyridine sur les différents protons de surface. Un exemple de structure d'adduit acide-base de Lewis entre la surface et la pyridine est donné sur la figure III-10. On a pu noter que les protons impliqués dans des liaisons hydrogène au sein de la surface ne sont pas des acides de Lewis assez forts pour former des adduits avec la pyridine : celle-ci migre sur les protons voisins ou est libérée en phase gaz lors des optimisations de géométrie. Seulement trois sites de la surface **s3** donnent donc lieu à des adduits avec la pyridine. L'énergie d'adsorption de la pyridine sur ces sites est reportée dans le tableau III-5.



Figure III-10 : exemple d'adduit acide-base de Lewis entre la surface et la pyridine. $d_{N-H} = 1,85$ Å.

Tableau III-5 : Récapitulatif des propriétés de la surface (110) tri-hydratée. Les différents types d'hydroxyles de la surface sont représentés sur la figure III-11.

Type d'hydroxyle	Fréquence de vibration d'élongation calculée (cm ⁻¹)	Adsorption de pyridine E _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
OH-µ ¹ -Al _{IV}	3787	-40
$OH-\mu^2-(Al_V,Al_V)$	3707	-31
$OH-\mu^2-(Al_V,Al_{IV})$	1528 (O-HO)	
$OH-\mu^3-(Al_V,Al_{VI},Al_{VI})$	2521	
OH_2 - μ^1 - Al_V	3600 - 3490 (OH libre) 1243 - 1325 (O-HO)	-26 (OH libre)



Figure III-11 : désignation des différents hydroxyles de la surface tri-hydratée (s3).

Plus l'adsorption de la pyridine est exo-énergétique, plus l'acidité de Lewis du proton est grande. On note qu'il y a une corrélation entre la fréquence de vibration de l'élongation O-H et l'acidité du proton correspondant : plus la fréquence d'élongation O-H est grande, plus l'acidité de Lewis est grande. On peut expliquer ceci par un calcul simple des orbitales moléculaires de l'ion HO⁻ pour deux distances O-H différentes. Ce calcul effectué avec le code MOPAC avec un paramétrage AM1 donne pour $d_{O-H} = 0.94$ Å $E_{BV} = 16,012$ eV et pour $d_{O-H} = 1,04$ Å $E_{BV} = 14,897$ eV : on voit qu'une distance O-H longue (associée à une fréquence plus faible) entraîne un système plus électrophile.

L'interaction acide-base de Lewis modifie la fréquence de vibration d'élongation O-H de l'hydroxyle mis en jeu. On calcul un abaissement de la fréquence de 600 cm⁻¹ dans le cas de OH- μ^1 -Al_{IV}. Ce décalage de fréquence est conforme aux mesures expérimentales (800 cm⁻¹), quoiqu'un peu plus faible, ce qui peut se justifier par l'insuffisance de la DFT à reproduire correctement les interactions de van der Waals qui existent dans le cas considéré.⁷

1.2.6. Réactivité de la surface vis-à-vis des alcanes et de H₂

Dans la mesure où la suite de l'étude porte sur l'activation d'alcanes (en présence ou non d'hydrogène) sur des complexes greffés sur Al_2O_{3-500} , on est en droit de se demander si la surface ne peut pas, seule, effectuer une activation des alcanes ou de l'hydrogène. La modélisation de l'adsorption de CH₄ et H₂ sur la surface a été envisagée et les expériences correspondantes ont été effectuées à notre demande par le LCOMS. (voir partie I).

a. Cas de H_2

L'adsorption non dissociative de H₂ sur une vacance de coordination d'un Al pentacoordiné de la surface **s3** est exo-énergétique de 12 kJ.mol⁻¹. La distance entre H₂ et la surface est de 2,5 Å ce qui correspond à un état physisorbé pour lequel la distance H-H n'est pas affectée comparé à H_{2(g)}. La dissociation sur cet aluminium (figure III-12-a) est endo-énergétique ($\Delta E = 47$ kJ.mol⁻¹ en référence à la phase gaz). D'autre part, l'adsorption dissociative sur Al tétraédrique (figure III-12-b) est fortement endo-énergétique ($\Delta E = 127$ kJ.mol⁻¹ en référence à la phase gaz).



Figure III-12 : produits d'adsorption dissociative de H₂ sur la surface tri-hydratée. a. dissociation sur Al_V. b. dissociation sur Al_{IV}. Les flèches indiquent les atomes d'hydrogène issus de la dissociation.

L'échange H_2O/H_2 sur le site Al tétraédrique (figure III-13-a) de **s3** est endo-énergétique : $\Delta E = 145$ kJ.mol⁻¹. La molécule d'eau, évacuée en phase aqueuse, n'a pas été représentée sur la figure. Cet échange en conservant une molécule d'eau coordinée (entourée sur la figure III-13-b) à partir de l'hydroxyle OH- μ^2 -(Al_V,Al_V) est un peu moins endo-énergétique (79 kJ.mol⁻¹). Dans les deux cas, un hydroxyle est remplacé par un hydrure, identifié par une flèche sur la figure III-13. On en déduit que la surface **s3** est non réactive vis-à-vis de H₂. Or, la fixation dissociative de H₂ sur la surface a été constatée expérimentalement au LCOMS (voir partie I), d'où la nécessité d'envisager cette dissociation sur des sites plus réactifs, non hydratés qui peuvent exister du fait de l'inhomogénéité de l'hydratation.



Figure III-13 : échange H₂O/H₂ sur la surface tri-hydratée.

L'inhomogénéité de surface, nécessaire ici pour expliquer la réactivité, requiert un mélange des surfaces de type **s3**, **s2**, **s1** et **s0**. On peut limiter l'étude à **s3** et **s0** dans la mesure où ces deux surfaces suffisent à donner un échantillon de tous les sites présents sur les quatre types de surface.

L'adsorption dissociative de H_2 a donc été envisagée sur le site le plus insaturé de la surface **s0**. La structure de l'hydrure d'aluminium obtenu présente une stabilisation de 163 kJ.mol⁻¹ par rapport à $H_{2(g)}$ au dessus de la surface nue **s0**. Un état précurseur à l'adsorption dissociative a été identifié, stabilisé de 70 kJ.mol⁻¹ par rapport à $\{H_{2(g)}; s0\}$, présentant une distance H_2 -Al de 2,1 Å et un accroissement de 3% de la distance H–H par rapport à $H_{2(g)}$. L'énergie d'activation de la dissociation à partir de l'état précurseur est de 52 kJ.mol⁻¹, ce qui montre bien que l'adsorption dissociative de H_2 peut se faire à condition de trouver un site d'adsorption suffisamment fort qui n'existe pas sur la surface **s3**. Les structures et le chemin énergétique de l'ensemble du processus d'adsorption dissociative sont reportés sur la figure III-14.



Figure III-14 : adsorption dissociative de H₂ sur **s0**.

La fréquence de vibration d'élongation de l'hydrure d'aluminium est de 1920 cm⁻¹. La fréquence d'élongation O–H (hydroxyle issu de la dissociation) est de 2651 cm⁻¹, fréquence assez basse du fait de l'existence d'une liaison hydrogène entre cet hydroxyle et un atome d'oxygène de la surface.

Sur des Al moins insaturés de la surface **s0**, la dissociation de H₂ est thermodynamiquement favorable bien que la réaction soit moins exo-énergétique que précédemment (-53 et -63 kJ.mol⁻¹ par rapport à { $H_{2(g)}$; **s0**} pour la dissociation sur des aluminiums octaédriques présentant deux vacances de coordination. Les structures des hydrures obtenus sont reportées sur la figure III-15. Ces hydrures d'aluminium donnent lieu à des vibrations d'élongation Al–H de fréquences 1910 cm⁻¹ et 1833 cm⁻¹, le cas 1910 cm⁻¹ correspondant à une géométrie quasi tétraédrique dans la mesure où une des liaisons Al–O est fortement allongée (2,62 Å) par l'effet *trans* de l'hydrure.



Figure III-15 : Structure des hydrures d'aluminium formés par dissociation de H₂ sur la surface **s0**. a. produit de dissociation sur Al_{III} ($\Delta E = -163 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $v_{Al-H} = 1920 \text{ cm}^{-1}$). b. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -63 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $v_{Al-H} = 1833 \text{ cm}^{-1}$). c. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -53 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $v_{Al-H} = 1910 \text{ cm}^{-1}$).

Le modèle s'accorde bien avec l'expérience puisque la spectroscopie infrarouge du produit d'adsorption de H₂ sur la surface d'alumine γ -Al₂O₃₋₅₀₀ donne deux bandes infrarouges vers 1900 cm⁻¹ et 1866 cm⁻¹ (voir figure I-13).

b. cas de CH₄

L'adsorption dissociative de CH₄ sur un site Al_v de la surface **s3** est endo-énergétique de 82 kJ.mol⁻¹. Sur la surface **s0**, comme dans le cas de H₂, on a une adsorption dissociative de CH₄ sur Al_{III}. La réaction est exo-énergétique ($\Delta E = -138 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et peu activée ($\Delta E^{\ddagger} = 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en référence à {CH_{4(g)}; **s0**}. Les structures et le chemin énergétique de cette réaction sont reportés sur la figure III-16.



Figure III-16 : adsorption dissociative de CH₄ sur **s0**.

Sur les sites Al_{IV} de **s0**, l'adsorption dissociative est exo-énergétique : -25 kJ.mol⁻¹ et -47 kJ.mol⁻¹. Les structures issues de la dissociation de CH₄ sur **s0** sont représentées sur la figure III-17. On remarque que l'effet *trans* de CH₃ est moindre que celui de H : la distance Al–O en trans de CH₃ n'est accrue que de 19% (contre 47% dans le cas de l'hydrure).



Figure III-17 : structures des méthyle-aluminium issus de la dissociation de CH₄ sur **s0**. a. produit de dissociation sur Al_{III} ($\Delta E = -138 \text{ kJ.mol}^{-1}$). b. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$). c. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -25 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Des calculs de déplacement chimique ont été effectués sur un agrégat tiré de la structure du méthane adsorbé sur Al_{III} (figure III-17a). L'agrégat a été neutralisé par des protons. Il est représenté sur la figure III-18. Le déplacement chimique du carbone pris en référence par rapport au TMS est -15 ppm. Pour CH₃ sur un aluminium pentacoordiné (figure III-17b), le déplacement chimique est de -1 ppm. Le spectre expérimental ne présente qu'un seul pic à -22 ppm : on en déduit que seule l'espèce correspondant à la figure III-17a, issue de l'addition sur le site le plus insaturé est obtenue lors de la réaction de CH₄ avec la surface.

De façon à valider ce calcul, les déplacements chimiques de plusieurs espèces moléculaires contenant des liaisons Al-C ont été effectués. Les résultats sont présentés dans le tableau III-6.

L'accord théorie-expérience est très satisfaisant même si pour des structures non classiques comme c'est le cas des méthyles pontant, un faible écart demeure.



Figure III-18 : Agrégat modèle pour le calcul de déplacement chimique.

Tableau III-6 : déplacement chimique calculé de quelques molécules présentant des liaisons Al-C, référencé par rapport au TMS.

molécule		δ (ppm) calculé	δ (ppm) expérimental
$[Al(CH_3)_2(\mu-CH_3)]_2$	C H ₃	-8	-8,0 ⁸ a
	μ - <i>C</i> H ₃	-12	-5.3^{8a}
Al(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	CH_2	22	$21^{8_{b}}$

c. cas du neopentane

Dans la mesure où les complexes envisagés pour les réactions de greffage sur l'alumine ont des ligands néopentyles, l'adsorption dissociative du néopentane sur la surface **s0** a été envisagée pour donner des néopentyles anioniques liés à des atomes d'aluminium. Le fait de limiter cette partie de l'étude à la surface **s0** a été dicté par le comportement du méthane sur la surface. La dissociation du néopentane sur Al_{III} (figure III-19-a) est exo-énergétique ($\Delta E = -113 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le déplacement chimique du carbone du méthylène est 25 ppm. Sur Al_{IV} (figure III-19-b), la dissociation est exo-énergétique ($\Delta E = -13 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le déplacement chimique du méthylène est 9 ppm. Ces résultats seront exploités plus loin pour l'étude du greffage de complexes présentant des ligands néopentyles.



Figure III-19 : Néopentane dissocié sur la surface s0.

La conclusion de cette partie peut donc se formuler comme suit : La surface d'alumine décrite comme Al_2O_{3-500} au LCOMS peut être modélisée par une juxtaposition de zones d'aspect semblable à **s3** et de zones semblables à **s0** puisque la surface expérimentale présente une diversité de signaux I.R. correspondant à **s3** et une réactivité correspondant à **s0** qui apparaît comme un défaut d'hydratation de la surface, en quantité faible mais présentant une forte réactivité. On note tout de même que les dosages des sites Al_{III} ayant donnés des valeurs de concentrations surfaciques faibles (voir partie I, § 3.3.1 & 3.3.2), leur modélisation reste difficilement envisageable avec les outils à notre disposition. On envisagera donc par la suite le greffage de complexes organométalliques sur des hydroxyles de la surface **s3** en gardant en tête que des Al_{III} peuvent se trouver à proximité des complexes greffés.

2. Complexes modèles

2.1. Structure géométrique – structure électronique

Les complexes greffés expérimentalement au LCOMS sur Al_2O_{3-500} sont $Zr(CH_2tBu)_4$ et $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$. Ces complexes sont trop gros pour une approche modèle de la réactivité. La modélisation des ligands néopentyles par des ligands méthyles a été envisagée. Elle permet au complexe de rentrer dans la maille élémentaire choisie pour représenter l'alumine sans que les interactions latérales entre deux complexes images périodiques soient significatives : la distance la plus courte entre les atomes d'hydrogène les plus externes au complexe est au minimum de 3,30 Å. Toutefois, la modélisation du ligand carbyne présent dans le complexe de tungstène a été effectuée par C-CH₃ plutôt que par C-H pour reproduire une partie des effets électroniques du substituant alkyle sur la triple liaison tungstène-carbone. Les structures des deux complexes modèles sont reportées sur la figure III-20.



Figure III-20 : Structure des complexes modèles. a. Zr(CH₃)₄ ; b. W(CCH₃)(CH₃)₃.

De façon à valider l'approche modèle, quelques calculs ont été effectués avec les ligands réels. De plus, ces calculs ont permis d'accéder aux propriétés spectroscopiques des complexes utilisés expérimentalement (voir § 2.2.). La géométrie est peu affectée par l'échange entre ligands réels et ligands modèles (les longueurs de liaisons sont identiques à 1% près dans le pire des cas : la liaison C–C du carbyne). Ces distances sont conformes à celles que l'on peut trouver dans des complexes analogues (figure III-21).^{9,10} La distance Zr–C est sous évaluée de 2% par rapport aux longueurs Zr–CH₃ mesurées dans des complexes analogues. La distance W–C dans le carbyne est très bien reproduite, ce qui confirme la validité de l'approche modèle. La distance W–C pour les ligands alkyles est plus faible que celle reportée dans la littérature du fait de la présence d'un effet *trans* des phosphines qui n'existe pas dans le cas qu'on considère ici.



Figure III-21 : données expérimentales pour un complexe carbyne-alkyle de tungstène.

La structure électronique de ces complexes répétés périodiquement se traduit par une densité d'états reproduite sur la figure III-22. La position E = 0 eV a été placée au niveau de l'énergie du vide. Dans le cas de Zr(CH₃)₄ de symétrie T_d , on repère à -2 eV le niveau e non liant et à -1 eV, le niveau t₂ antiliant ($\sigma^*_{Zr-Csp3}$), surtout développé sur le métal. À -6,1 eV, on repère le niveau e liant, surtout développé sur les atomes de carbone. Le niveau situé à -6,7 eV correspond à l'interaction entre les OA des atomes de carbone et l'OA 5s du zirconium. Dans le cas de W(CCH₃)(CH₃)₃, de symétrie $C_{3\nu}$, on repère les niveaux e liants et antiliants (π_{W-Csp} à -5 eV et π^*_{W-Csp} à 0,5 eV) décrivant la liaison carbyne,

les niveaux e décrivant les liaisons π_{W-Csp3} (liants à -6,8 eV, surtout développés sur les carbones, et antiliants à -1,8 eV, surtout développés sur le tungstène). Le niveau liant a_1 décrivant les liaisons σ_{W-Csp3} est à -7,6 eV. Le niveau a_1 liant décrivant la liaison σ_{W-Csp} est à -8,5 eV et son pendant antiliant à -0,9 eV. Pour les deux complexes, les niveaux bas en énergie localisés sur les atomes de carbone correspondent à diverses liaisons C–H. Dans les deux cas, seuls les niveaux situés en dessous de -3 eV sont occupés.

Les orbitales σ_{M-C} sont plus hautes dans le cas du zirconium que dans le cas du tungstène : les liaisons $\sigma_{Zr-Csp3}$ sont donc un peu plus réactives que les σ_{W-Csp3} . La présence des orbitales π_{W-Csp} à -5 eV est susceptible d'engendrer une réactivité nucléophile du carbyne (de type Schrock).



Figure III-22 : densité d'état projetée sur les OA d du métal et les OA p des atomes de carbone des complexes modèles.

2.2. Modélisation des propriétés spectroscopiques

Les propriétés vibrationnelles des complexes envisagés n'ont pas fait l'objet de notre étude dans la mesure où rien n'a été proposé expérimentalement pour l'identification des espèces greffées dans les gammes de fréquences concernées dans ces complexes. En revanche, les propriétés de RMN ¹³C ont été calculées pour les complexes avec les ligands réels avec la fonctionnelle B3LYP, une base IGLO-II sur les atomes de C et H et des pseudo-potentiels LANL2 avec la base double-zeta associée pour le métal (voir partie II, § 4.). Les résultats sont présentés dans le tableau III-7. On note un bon accord entre les mesures et la modélisation, ce qui nous permettra par la suite de proposer des raisonnements basés sur les déplacements chimiques calculés pour l'interprétation des spectres expérimentaux.

Tableau III-7 : déplacements chimiques ¹³C calculés et expérimentaux pour Zr(CH₂tBu)₄ et W(CtBu)(CH₂tBu)₃.

complexe		δ (ppm) calculé	δ (ppm) expérimental ^a
$Zr(CH_2tBu)_4$	C H ₃	37	34,7
	CH_2tBu	98	102,6
	CH ₂ C(CH ₃) ₃	42	35,4
W(CtBu)(CH ₂ tBu) ₃	C H ₃	32-37	34
	CH_2tBu	89	103
	CH ₂ C(CH ₃) ₃	41	32
	<i>Ct</i> Bu	341	316
	CC(CH ₃) ₃	58	52

^a données expérimentales du LCOMS.
3. Greffage de Zr(CH₂*t*Bu)₄

3.1. Aspects thermodynamiques de la formation de complexes mono-aluminoxy

La réaction de formation de complexes de surface mono-aluminoxy (qui a servi de réaction test pour l'étude du nombre de couches du feuillet, voir § 1.2.1.) est rappelée sur la figure III-23. Les énergies de greffage sont reportées pour les surfaces s1, s3 et s4 dans le tableau III-8. On note que plus un site adsorbe fortement la pyridine, plus le greffage est exo-énergétique et que plus la fréquence de vibration d'élongation O–H d'un site est grande, plus ce site donne un greffage exo-énergétique (voir tableau III-5).



Figure III-23 : réaction de formation du complexe de surface (Al_sO)Zr(CH₃)₃.

Tableau III_8	· Énergies	de réaction	nour la	formation	de ($\Delta 1 O) Zr(CH_a)$
rabicau m-o	. Lifeigies	de reaction	pour ra	ioimation	uc ($(\operatorname{CII}_{3})_{3}$

surface	site	E_{gr} (kJ.mol ⁻¹)
s1	OH-μ ¹ -Al _{IV}	-206
s3	OH-µ ¹ -Al _{IV}	-196
	$H_2O-\mu^1-Al_V$	-187
	$OH-\mu^2-(Al_V,Al_V)$	-186
s4	OH-µ ¹ -Al _{IV}	-192
	$H_2O-\mu^1-Al_V$	-184
	OH-μ ¹ -Al _V	-158
	OH-μ ¹ -Al _{IV}	Pas de greffage

On peut décomposer l'énergie de greffage en plusieurs parties. Dans chaque cas, on casse la même liaison Zr–C et on forme la même liaison C–H. En revanche, on forme des liaisons Zr–O différentes et on casse des liaisons O–H différentes selon le site considéré.

- Plus un site donne une adsorption forte de la pyridine, plus le proton de ce site est acide : il est d'autant plus favorable de le faire interagir avec une base de Lewis comme un ligand méthyle pour former le méthane.
- Plus la fréquence d'élongation O-H est grande, plus la constante de force entre O et un acide de Lewis (ici, le proton) est grande : un site de grande fréquence d'élongation O-H donnera une liaison O-Zr de grande constante de force (il s'agit d'un échange d'acide de Lewis).

Comme les sites présentant une grande fréquence d'élongation O–H et ceux présentant une forte énergie d'adsorption de la pyridine sont les mêmes, les deux point cités ci-dessus vont dans le même sens pour favoriser thermodynamiquement le greffage sur certains sites. La figure III-24 reproduit la structure du produit de greffage le plus stable (1) sur la surface s3. La distance Zr–O (entre 1,94 Å et 1,99 Å selon le site) est conforme aux valeurs expérimentales obtenues sur des complexes analogues.¹¹ La distance Al–O n'est pas affectée par le remplacement de H par Zr(CH₃)₃.



Figure III-24 : produit de greffage mono-aluminoxy-zirconium 1 le plus stable sur la surface **s3**.

Sur la surface **s3**, une étude conformationnelle (rotation autour de la liaison Zr–O) a été envisagée. Les résultats concernant la barrière conformationnelle sont regroupés dans le tableau III-9. La barrière plus importante observée dans le cas du site $OH-\mu^2-(Al_V,Al_V)$ peut s'expliquer par le fait que les doublets de l'oxygène des sites μ^1 ne pointent pas vers le zirconium et ne donnent donc pas lieu à une donation de type π alors que ce type d'interaction est possible dans la géométrie de l'oxygène μ^2 .

Tableau III-9 : barrière conformationnelle pour la rotation de $(Al_sO)Zr(CH_3)_3$ autour de la liaison Zr–O selon le site de greffage.

site	Barrière conformationnelle (kJ.mol ⁻¹)			
OH-µ ¹ -Al _{IV}	1			
$H_2O-\mu^1-Al_V$	5			
$OH-\mu^2-(Al_V,Al_V)$	22			

Les barrières calculées sont faibles : la rotation est aisée à température ambiante. De fait, on considèrera par la suite que si une conformation particulière est requise pour effectuer une réaction donnée, cette conformation peut être atteinte sans problème.

La formation d'états précurseurs au greffage a été envisagée sur les différents sites. La structure de l'état précurseur sur le site $OH-\mu^1-Al_{IV}$ est donnée sur la figure III-25. Ces états précurseurs présentent une distance Zr–O entre 2,32 Å et 2,42 Å. Ils sont iso-énergétiques au système $\{Zr(CH_3)_{4(g)}; s3\}$ sauf celui représenté sur la figure III-25 qui est stabilisé de 7 kJ.mol⁻¹ par rapport à ce même système. On peut conclure de l'étude énergétique des précurseurs que ces derniers n'ont probablement pas d'existence réelle si l'entropie de la phase gaz est prise en compte. Ils sont toutefois des outils pratiques pour l'étude des mécanismes réactionnels.



 $\label{eq:Figure III-25} \ensuremath{\text{Figure III-25}}\xspace \ensuremath{\text{Figure$

3.2. Complexes poly-aluminoxy

Les réactions ultérieures de $(Al_sO)Zr(CH_3)_3$ avec des hydroxyles de surface ont été étudiées à partir de l'espèce mono-aluminoxy la plus stable 1. Les structures bis-aluminoxy 2 et tris-aluminoxy 3 issues d'une deuxième puis d'une troisième élimination de méthane sont reproduites sur la figure III-26. On note que dans 3, une des liaisons Zr–O est très longue (2,51 Å) et présente un fort caractère

électrostatique et qu'un pont aluminoxy de la surface vient compléter la sphère de coordination du zirconium ($d_{Zr-O} = 2,17$ Å). La réaction $1 \rightarrow 2$ est exo-énergétique ($\Delta E = -154$ kJ.mol⁻¹), de même que la réaction $2 \rightarrow 3$ ($\Delta E = -90$ kJ.mol⁻¹). La valeur absolue de l'énergie de réaction diminue au fur et à mesure qu'on ajoute des ligands aluminoxy car, du fait des contraintes de géométrie dues à la surface, la géométrie autour du zirconium est de plus en plus distordue par rapport au tétraèdre.



(AlsO)₃ZrCH₃ (**3**).

La présence d'atomes d'aluminium insaturés dans le voisinage de 1 et 2 permet une isomérisation de ces complexes greffés par migration d'un ligand alkyle sur ces atomes d'aluminium. Ces isomérisations de surface génèrent des séparations de charge avec un complexe de zirconium cationique et un alkyle aluminium anionique. Les complexes greffés cationiques 4 et 5 issus respectivement de 1 et 2 sont représentés sur la figure III-27. Les réactions $1 \rightarrow 4$ et $2 \rightarrow 5$ sont exoénergétiques avec des énergies de réaction de -98 kJ.mol⁻¹ et -80 kJ.mol⁻¹ respectivement.



Figure III-27 : Complexes cationiques de zirconium sur la surface s3.

Les deux complexes 4 et 5 présentent une interaction avec un pont aluminoxy de la surface qui fournit des électrons au zirconium chargé positivement. Le ligand méthyle placé sur l'atome d'aluminium conserve une interaction avec le zirconium, visible à la distorsion de la géométrie autour de l'atome de carbone : c'est un ligand pontant, mais cette interaction est faible vu la distance Zr–C (entre 2,61 Å et 2,77 Å).

3.3. Aspects cinétiques du greffage de Zr(CH₃)₄

L'étude thermodynamique présente des complexes très stables d'énergies proches $((AlsO)_3ZrCH_3 (3) + CH_4 \text{ et } (AlsO)_2ZrCH_3^+, AlCH_3^- (5))$ et seule une étude des barrières de réaction à partir de **2** permet de savoir lequel est obtenu expérimentalement. De façon à avoir une vision plus large sur les réactions de greffage, les barrières d'activation des différentes réactions susceptibles de mener à ces complexes depuis $Zr(CH_3)_{4(g)}$ ont été calculées. Dans la mesure où le complexe de zirconium ne présente pas de fonction chimique autre que des liaisons simples Zr-C, la seule réaction envisagée entre le complexe et la surface est la métathèse de liaisons σ entre Zr-C et O–H. La figure III-28 résume les chemins de réaction pour le greffage de ce complexe modèle. Sur cette figure, les

molécules de méthane éliminées n'ont pas été précisées mais leur énergie a été prise en compte pour le tracé proposé. Les structures des états de transition sont représentées sur la figure III-29.





Figure III-29 : États de transition pour les réactions successives lors du greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site $OH-\mu^1-Al_{IV}$ de la surface **s3**. Données géométriques reportées dans le tableau III-10.

Tableau III-10 : Longueurs de liaisons (en Å) dans les cycles des états de transition à quatre centres des réactions successives lors du greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site $OH-\mu^1-Al_{IV}$ de la surface s3.

linison greffage		Réaction avec un 2 ^e hydroxyle			Réaction avec un 3 ^e hydroxyle
Italson	TS _{Zr(CH3)4-1}	TS ₁₋₂	TS ₄₋₅	TS _{1'-2'} ^a	TS ₂₋₃
Zr–O	2,19	2,29	2,27	2,37	3,30
Zr–C	2,47	2,39	2,49	2,45	2,41
О-Н	1,18	1,06	1,11	1,04	1,24
С-Н	1,54	1,73	1,55	1,80	1,43

^a équivalent de TS₁₋₂ avec des ligands néopentyles, vide infra.

On note que la réaction $1 \rightarrow 2$ présente un état de transition un peu plus précoce que l'étape de greffage sur la surface : les longueurs de liaisons dans l'état de transition sont plus proches de celles des réactifs que pour l'étape de greffage (voir tableau III-10). De fait, la structure étant moins affectée, l'énergie d'activation est un peu plus faible ($\Delta E^{\ddagger}_{1 \rightarrow 2} = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $\Delta E^{\ddagger}_{Zr(CH3)4 \rightarrow 1} = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'état de transition de la réaction $4 \rightarrow 5$ est géométriquement proche de celui de la réaction de greffage parce que le caractère cationique du zirconium dans 4 impose la quasi formation de la liaison Zr–O avant de procéder à la métathèse.

La troisième élimination de méthane $(2 \rightarrow 3)$ est un peu différente des autres dans la mesure où la liaison formée présente un fort caractère électrostatique $(d_{Zr-O} = 2,51 \text{ Å})$. Cette réaction est peu activée $(\Delta E^{\ddagger} = 12 \text{ kJ.mol}^{-1})$ mais la réaction d'isomérisation $(2 \rightarrow 5)$ l'est encore moins $(\Delta E^{\ddagger} < 5 \text{ kJ.mol}^{-1})$: cette réaction d'isomérisation est favorisée par rapport à la réaction d'élimination. On s'attend donc à ce que le produit de la réaction soit le complexe greffé $(Al_sO)_2 ZrCH_3^+, AlCH_3^-$ (5).

De façon à sonder l'effet des ligands réels sur les barrières de réaction, quelques intermédiaires et états de transition de réactions ne faisant pas intervenir la phase gaz ont été calculés en remplaçant les méthyles par des néopentyles. On notera n' l'espèce avec ligands néopentyles correspondant à n avec ligands méthyles. La structure 4' est d'énergie supérieure à 1' (38 kJ.mol⁻¹) alors que 4 est d'énergie inférieure à 1 : la structure cationique est fortement affectée par la nature des ligands. De même, la différence d'énergie entre 2' et 5' est fortement diminuée comparée à celle entre 2 et 5 : 5' est plus stable que 2' de 23 kJ.mol⁻¹ alors que 5 est plus stable que 2 de 80 kJ.mol⁻¹. On note tout de même que l'effet est moins important quand il y a moins de ligands néopentyles (on peut penser à un effet stérique mais cela reste une hypothèse). L'énergie d'activation de 1' \rightarrow 2' est de 26 kJ.mol⁻¹, très proche de celle observée avec les ligands modèles (-154 kJ.mol⁻¹) : l'échange méthyle/néopentyle n'affecte presque pas les espèces neutres. La structure de 5' est reportée sur la figure III-30. On note que dans le cas des ligands réels, l'alkyle ayant migré sur l'aluminium n'est pas pontant contrairement au cas des ligands modèles (voir l'orientation des substituants autour de l'atome de carbone) : la séparation de charge sur la surface est complète.



Figure III-30 : structure de **5**', complexe cationique de zirconium au voisinage d'un alkyle-aluminium anionique.

On peut conclure de l'étude thermodynamique et cinétique que, suite à une étape aisée de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ libérant un équivalent d'alcane, le complexe greffé libère un nouvel équivalent d'alcane, la barrière d'activation de ce processus étant inférieure à celle de l'étape de greffage. Le complexe bis-aluminoxy ainsi formé s'isomérise sur la surface plus rapidement que ne se forme l'espèce tris-aluminoxy. Le produit de réaction est donc un complexe cationique $(Al_sO)_2Zr(CH_2tBu)^+$ stabilisé par la coordination d'un pont aluminoxane ayant dans son voisinage une espèce $Al-CH_2tBu^-$ (figure III-30). La réaction libère deux équivalents d'alcane en accord avec

l'expérience. La géométrie autour des atomes d'aluminium de surface reste à préciser. On sait néanmoins que le greffage initial peut s'effectuer sur différents types d'hydroxyles de surface d'après l'étude de la thermodynamique de réaction qui s'avère très favorable sur plusieurs types d'hydroxyles. Ceci est conforme aux observations expérimentales sur les spectres infrarouge comparés avant et après greffage qui montrent la consommation de groupements hydroxyles présentant des vibrations d'élongation sur une large gamme de fréquences (voir partie I, § 2.1.3). Afin de vérifier l'accord entre le modèle et l'expérience, les propriétés spectroscopiques de la structure **5**' ont été calculées pour être comparées aux spectres expérimentaux.

3.4. Modélisation des propriétés spectroscopiques

L'interprétation complète des données de spectroscopie du LCOMS, a été envisagée par des calculs de modes de vibration et de RMN ¹³C sur les espèces cationiques **5** et **5**'. On note que la présence du complexe greffé n'affecte pas les vibrations d'élongation O–H des hydroxyles restant sur la surface, conformément à l'expérience (la soustraction des spectres avant et après greffage dans la zone des fréquences d'élongation O–H ne fait pas apparaître de zone positive comme on le voit sur la figure I-4). Les résultats des calculs de déplacement chimique sont reportés dans le tableau III-11. Ce tableau rappelle pour mémoire les déplacements chimiques calculés pour diverses espèces. La figure III-31 représente l'agrégat modèle utilisé pour ce calcul de déplacement chimique.

Tableau III-11 : déplacements chimiques en RMN ¹³C du produit de réaction de Zr(CH₂tBu)₄ avec Al₂O₃₋₅₀₀.

complexe		δ (ppm) calculé
$Zr(CH_2tBu)_4$	C H ₃	37
	$CH_2 tBu$	98
	CH ₂ C(CH ₃) ₃	42
5'	$ZrCH_2C(CH_3)_3$	40-41
	$ZrCH_2C(CH_3)_3$	86
	$ZrCH_2C(CH_3)_3$	40
	$AlCH_2C(CH_3)_3$	36-46
	$AlCH_2C(CH_3)_3$	90
	$AlCH_2C(CH_3)_3$	49
Al _{tv} -CH ₂ tBu ^a	CH ₂ C(CH ₃) ₃	25

^a voir § 1.2.6.



Figure III-31 : agrégat modèle pour le calcul de déplacements chimiques du produit de greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$.

La structure 5' permet donc d'interpréter en partie le spectre expérimental :

- Les pics entre 29 ppm et 33 ppm correspondent aux groupes méthyles
- Le pic à 84 ppm correspond au groupe méthylène lié au zirconium
- Le pic à 99 ppm correspond au groupe méthylène lié à un atome d'aluminium de géométrie octaédrique.

L'enrichissement sélectif en ¹³C sur le groupe méthylène montre qu'il apparaît aussi à 26 ppm. Ce signal n'est pas reproduit par la structure **5**' mais on a calculé (voir § 1.2.6) qu'un groupe néopentyle lié à un atome d'aluminium en géométrie tétraédrique donne un signal à 25 ppm.

On peut donc conclure que le ligand néopentyle qui quitte le zirconium lors de la formation du complexe cationique peut migrer sur un atome Al_V pour donner un $Al-CH_2tBu$ octaédrique ou sur un Al_{III} pour donner un $Al-CH_2tBu$ tétraédrique. Ceci requiert la présence de ces différents types d'atomes d'aluminium dans le voisinage du complexe, ce qui n'est pas exclu du fait de l'inhomogénéité de l'hydratation de la surface (voir § 1.2.6). L'attribution complète des signaux du spectre ¹³C RMN est reportée sur la figure III-32. Cette étude spectroscopique vient compléter l'étude thermodynamique et cinétique en montrant que le complexe cationique de surface peut être environné par différents types d'alkyle-aluminium.



Figure III-32 : attribution des signaux RMN ¹³C du spectre du produit de greffage enrichi en ¹³C sur les groupes méthylènes des ligands néopentyles.

4. Greffage de W(CtBu)(CH₂tBu)₃

4.1. Aspects thermodynamiques de la formation de complexes mono-aluminoxy

Le greffage du complexe modèle $W(CCH_3)(CH_3)_3$ a été envisagé sur les surfaces **s1** et **s3**. Une structure mono-aluminoxy a été obtenue à partir des différents groupes hydroxyles réactifs (voir § 1.2.5) de ces surfaces. Le bilan de la réaction envisagée est donné sur la figure III-33. Le tableau III-12 rassemble les résultats des calculs d'énergie de réaction pour les différents sites considérés. Plus le site adsorbe fortement la pyridine, plus la fréquence de vibration d'élongation O–H du site est grande, plus le site donne un greffage exo-énergétique. Le raisonnement proposé au § 3.1 pour le greffage du complexe de zirconium reste valable dans le cas du complexe de tungstène puisque le métal est un acide de Lewis dans les deux cas et que le ligand éliminé est le même. On note que la réaction, bien que fortement exo-énergétique, l'est un peu moins que dans le cas du complexe de zirconium (voir tableau III-8). Une proposition d'explication sera donnée au § 4.5.



Figure III-33 : Bilan de la formation du complexe de surface (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂.

Tableau III-12 : Énergies de réaction de formation de (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂.

surface	site	E_{gr} (kJ.mol ⁻¹)
s1	OH-µ ¹ -Al _{IV}	-153
s3	OH-µ ¹ -Al _{IV}	-150
	$H_2O-\mu^1-Al_V$	-130
	$OH-\mu^2-(Al_V,Al_V)$	-139

La figure III-34 représente le produit de greffage 6 le plus stable sur la surface s3. La conformation tournée de 60° environ autour de la liaison W–O est moins stable de 9 kJ.mol⁻¹. L'obtention d'une conformation différente est donc aisée et les problèmes conformationnels ne seront pas considérés dans la suite de l'étude puisque les différentes conformations sont accessibles à température ambiante : de façon analogue au cas des complexes de Zr, la rotation autour de la liaison W–O n'est pas un facteur limitant pour la réactivité ultérieure du complexe.



Figure III-34 : produit de greffage mono-aluminoxy-tungstene le plus stable (6) sur la surface s3.

Les états précurseurs au greffage sont plus ou moins stables que le système $\{W(CCH_3)(CH_3)_{3(g)},s3\}$ selon le site d'adsorption. Le tableau III-13 regroupe les énergies d'adsorption de $W(CCH_3)(CH_3)_3$ sur différents sites de la surface s3 et la figure III-35 représente le précurseur donnant lieu à l'espèce mono-aluminoxy la plus stable sur s3 (6). Étant donné les valeurs des énergies d'adsorption, on peut raisonnablement penser que ces précurseurs n'ont pas d'existence réelle dans la mesure où la perte d'entropie due à l'adsorption est supérieure à l'énergie gagnée par l'interaction W–O dans le cas où l'adsorption est exo-énergétique.

Tableau III-13 : énergies d'adsorption de W(CCH₃)(CH₃)₃ sur différents sites de la surface s3.



Figure III-35 : W(CCH₃)(CH₃)₃ adsorbé sur OH- μ^1 -Al_{IV} de la surface **s3**. État précurseur à la formation du complexe de surface **6**. d_{W-O} = 2,88 Å.

On peut interpréter le coût énergétique de l'adsorption de W(CCH₃)(CH₃)₃ sur la surface par l'analyse des interactions orbitalaires possibles au sein du complexe pentacoordiné tel qu'il apparaît dans le précurseur comparé au complexe tétraédrique W(CCH₃)(CH₃)₃. La figure III-36 représente les interactions d'un fragment CCH₃ avec deux fragments métalliques : W(CH₃)₃ de symétrie C_{3v} et W(CH₃)₃(OH₂) de symétrie proche de C_s (le complexe W(CCH₃)(CH₃)₃(OH₂) résultant de l'interaction des fragments est un modèle pour le complexe greffé).



Figure III-36 : Diagramme d'orbitales des fragments W(CH₃)₃, CCH₃ et W(CH₃)₃(H₂O) et interactions possibles entre ces fragments.

On note dans ce diagramme que les interactions de type σ sont très semblables dans les deux cas. En revanche, les interactions de type π sont moins favorables avec le fragment W(CH₃)₃(OH₂) qu'avec le fragment W(CH₃)₃ : les liaisons π du carbyne sont plus fortes dans le complexe tétraédrique que dans le complexe pentacoordiné. De fait, le complexe W(CCH₃)(CH₃)₃ supporte assez mal les déformations donnant lieu à la coordination d'un 5^e ligand comme c'est le cas dans le complexe précurseur au greffage, le coût étant supporté directement par le système π du carbyne.

4.2. Complexes cationiques et complexes poly-aluminoxy

Partant du complexe 6 (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂, on peut envisager la formation de complexes cationiques ayant perdu un ligand CH_3^- qui migre sur un site acide de Lewis de la surface comme dans le cas du greffage du zirconium. La sphère de coordination est alors à compléter par un ligand L tel qu'un hydroxyle voisin. Ce complexe n'est pas stable et la liaison O–H du ligand L se brise, le H migrant sur la surface, donnant ainsi un complexe bis-aluminoxy à coté d'un OH- μ^3 et d'un Al–CH₃. Une telle structure est représentée sur la figure III-37.



Figure III-37 : Complexe résultant de l'optimisation de géométrie d'un complexe cationique de tungstène stabilisé par un hydroxyle.

La structure de la figure III-37 s'assimile à celle d'un complexe neutre $(AlsO)_2W(CCH_3)(CH_3)$ à côté duquel s'est dissociée une molécule d'alcane. Or, on a vu au § 1.2.6 que le site sur lequel se fait cette dissociation n'est pas réactif pour l'activation des alcanes : la structure n'est pas stable (moins stable que 6 de 56 kJ.mol⁻¹). Toute autre tentative de formation d'un complexe cationique a conduit à un retour du ligand CH_3^- sur le tungstène : il n'existe pas de structure cationique de surface stable pour ce complexe greffé.

Dans la mesure où la structure de la figure III-37 fait apparaître un complexe bis-aluminoxy, on peut s'intéresser à la thermodynamique de formation de ce complexe par réaction de **6** avec un hydroxyle voisin et libération d'une molécule de CH_4 (au lieu de l'adsorber sur la surface comme précédemment). La réaction est exo-énergétique (-90 kJ.mol⁻¹) mais un peu moins que la réaction de formation de **6** (la structure est plus contrainte dans la mesure où les hydroxyles n'ont pas toute latitude de mouvement sur la surface). La structure obtenue (7) est reportée sur la figure III-38.



Figure III-38 : complexe 7 (Al_sO)₂W(CCH₃)(CH₃).

4.3. Aspects cinétiques

L'obtention du complexe mono-aluminoxy **6** peut se faire selon plusieurs mécanismes qui sont représentés sur la figure III-39. Une voie possible est la métathèse de liaisons σ , comme pour les complexes de zirconium, et une autre possibilité, en deux étapes, commence par une addition de O–H sur le carbyne suivie d'une α -H abstraction.



 $\label{eq:Figure III-39} Figure \ III-39: Différents chemins de réaction pour l'obtention d'un complexe \\ (Al_sO)W(CCH_3)(CH_3)_2.$

La barrière d'activation calculée pour l'addition de O–H sur le carbyne est égale à 126 kJ.mol⁻¹ alors que celle correspondant à la métathèse de liaisons σ n'est que de 81 kJ.mol⁻¹. On peut donc écarter la voie passant par le carbène. Le chemin de réaction allant de {W(CCH₃)(CH₃)₃,**s3**} à 7 en passant par **6** est reporté sur la figure III-40. Conformément à ce qui a été noté précédemment, l'état précurseur à la formation de **6** n'y figure pas. Les états de transition sont représentés sur la figure III-41 et les données géométriques associées reportées dans le tableau III-14.





Figure III-41 : États de transition des réactions de métathèse de liaisons σ conduisant à 6 et à 7.

Tableau III-14 : Quelques données géométriques pour les états de transitions représentés sur la figure III-41. Les distances sont reportées en Å.

	greffage	Reaction avec un 2 nd Al _s OH		
	Ligands méthyles TS _{W(CCH3)} (CH3)3-6	Ligands méthyles TS ₆₋₇	Ligands néopentyles	
W-O	2,29	2,23	2,29	
W-C	2,33	2,33	2,29	
O-H	1,25	1,27	1,27	
C-H	1,43	1,42	1,42	

Comme dans le cas de Zr, quelques tests ont été effectués avec les ligands réels (néopentyles). La barrière de la 2^{de} élimination passe de 70 kJ.mol⁻¹ à 97 kJ.mol⁻¹ alors que la structure de l'état de transition n'est que peu affectée (voir tableau III-14). Le fait que les dimensions du métallacycle de l'état de transition ne soient pas modifiées entraîne un coût de distorsion du complexe assez important puisque les ligands néopentyles sont plus encombrants. Or on a vu que le carbyne supportait assez mal les variations de géométrie (coût encaissé par le système π , voir § 4.1). Il en résulte que la deuxième étape, du fait de fortes contraintes géométriques, est peu favorisée, ceci en accord avec les résultats expérimentaux puisque la réaction ne dégage qu'un équivalent de néopentane lors du greffage de W(CtBu)(CH₂tBu)₃. Les barrières d'activation sont plus élevées que lors du greffage du complexe de zirconium : on retrouve le fait que le greffage du complexe de tungstène est plus difficile d'un point de vue expérimental.

On conclut donc de cette étude thermodynamique et cinétique que la structure la plus probable est un complexe mono-aluminoxy pour lequel la nature de l'aluminium est variable, puisque plusieurs sites donnent des énergies de réaction négatives comparables. La structure typique sur un aluminoxy de géométrie tétraédrique, avec les ligands réels, est représentée sur la figure III-42.



Figure III-42 : structure typique du produit de greffage de W(CtBu)(CH₂tBu)₃ sur une surface d'alumine gamma prétraitée à 500°C.

Il apparaît surprenant qu'une structure simple comme celle de la figure III-42 explique la complexité des données spectroscopiques expérimentales issues du produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur l'alumine. La modélisation des propriétés spectroscopiques de la structure proposée a donc été envisagée pour interpréter le plus finement possible les spectres infrarouge et RMN ¹³C obtenus au LCOMS.

4.4. Modélisation des propriétés spectroscopiques

4.4.1. Spectroscopie infrarouge

Comme il a été noté dans la partie I, § 2.2.3, il apparaît sur le spectre infrarouge du produit de greffage des pics nouveaux dans la région des fréquences de vibration d'élongation O–H (figure I-9). On peut attribuer de façon hypothétique ces signaux à la migration d'hydroxyles sur la surface mais les fréquences observées sont assez basses (entre 3690 cm⁻¹ et 3560 cm⁻¹) : l'hypothèse est peu probable dans la mesure où l'étude de la surface seule n'a pas montré l'existence de tels signaux. On peut donc s'orienter vers une explication impliquant le complexe greffé.

Le calcul des fréquences de vibration de la structure **6** montre que la vibration initialement à 3700 cm⁻¹ du OH- μ^2 -(Al_V,Al_V) est décalée en présence du complexe vers 3630 cm⁻¹ (OH pointant vers le complexe relié à celui-ci par des pointillés sur la figure III-42) : l'interaction de la densité électronique π du carbyne avec le proton affaibli la liaison O–H et décale la fréquence de la vibration d'élongation. Un calcul analogue sur une autre conformation de **6** présentant une interaction entre le ligand méthyle et le OH- μ^2 -(Al_V,Al_V) montre un décalage de 12 cm⁻¹ vers les basses fréquences. Dans les deux cas, une interaction entre un carbone δ^- et un hydrogène δ^+ affecte la vibration de l'hydroxyle de façon similaire à ce qui est observé expérimentalement : les hydroxyles de type nouveau apparaissant sur le spectre infrarouge du produit de greffage à basse fréquence sont en fait des hydroxyles pré-existant qui interagissent avec le complexe greffé.

4.4.2. Spectroscopie RMN ¹³C

Le spectre RMN ¹³C du produit de greffage présente une grande variété de signaux. L'étude précédente sur la spectroscopie infrarouge ayant montré que différentes conformations du complexe greffé existent sur la surface, on peut chercher dans cette diversité une explication à la complexité du spectre RMN ¹³C. Les déplacements chimiques du ¹³C du complexe greffé ont été calculés sur des modèles de surface présentant un groupement aluminoxy avec un atome d'aluminium de géométrie tétraédrique. Deux conformations du complexe greffé sur cet agrégat modèle ont été envisagées : l'une présentant une interaction entre un hydroxyle et le carbyne et l'autre présentant une interaction entre un hydroxyle et le structures ayant servi pour ce calcul de déplacement chimique sont données sur la figure III-43. La capacité de l'agrégat Al₄O₆ de structure adamantane à reproduire les propriétés de la surface ont été testées par l'adsorption (dissociative et non dissociative) d'une molécule d'eau : les valeurs des énergies d'adsorption comparée au site Al_{III} de la surface **s0** sont reproduites avec moins de 2% d'écart.



Figure III-43 : Structure des complexes W(CtBu)(CH₂tBu)₂ greffés sur des agrégats modèles de la surface pour le calcul de déplacement chimique.

Dans la mesure où le complexe greffé sur l'agrégat a été optimisé et que l'agrégat ne présente pas les mêmes contraintes que la surface, l'angle dièdre imposant l'interaction C---H a été fixé. Le tableau III-15 regroupe les résultats des calculs de déplacements chimiques sur ces modèles (les valeurs calculées pour le complexe en phase gaz ont été reporté dans ce tableau pour mémoire : elles reprennent ce qui a été présenté au tableau III-7). On note que l'interaction avec l'hydroxyle abaisse le déplacement chimique du carbone du carbyne de 24 ppm. Cette interaction abaisse le déplacement chimique du groupe méthylène de 15 ppm (70 ppm contre 85 ppm sans l'interaction). Les carbones n'étant pas en interaction directe avec l'hydroxyle ne sont pas affectés.

Tableau III-15 : Déplacements chimiques calculés pour des modèles de complexes de W greffés sur alumine.

δ (ppm)	6'	6"	$W(CtBu)(CH_2tBu)_3$
C H ₃	31-39	31-39	32-37
$WCH_2C(CH_3)_3$	85	70;85	89
WCH ₂ C(CH ₃) ₃	38;39	38;39	41
WCC(CH ₃) ₃	312	336	341
WCC(CH ₃) ₃	55	56	58

Les déplacements chimiques calculés ne reproduisent pas exactement les résultats expérimentaux ; on peut établir une correction de ces déplacements chimiques en calculant ceux du complexe W(CtBu)(CH₂tBu)₃ et en les comparant avec les résultats expérimentaux pour cette molécule dont la structure est connue. Ces résultats sont reportés avec ceux des complexes greffés sur le tableau III-15. On remarque que le calcul sous estime le déplacement chimique des méthylènes liés au tungstène (89 ppm calculé contre 103 ppm observé pour le complexe en phase gaz, d'après le tableau III-7). On peut donc faire les attributions de signaux reportés sur la figure III-44. L'écart de déplacement chimique (15 ppm) entre le méthylène sans interaction et celui avec interaction est correctement reproduit. Les signaux correspondant aux atomes de carbone quaternaires sont de deux types : celui associés au carbyne et celui associé aux ligands néopentyles, présentant un déplacement chimique plus faible que le précédent (les signaux sont faibles sur la figure III-44 car la position quaternaire n'a pas été enrichie en ¹³C). L'écart entre ces deux signaux ($\Delta \delta = 18$ ppm) est reproduit par le modèle.



Figure III-44 : Interprétation du spectre RMN ¹³C du produit de greffage sur γ -Al₂O₃₋₅₀₀ de W(CtBu)(CH₂tBu)₃ sélectivement enrichi en ¹³C sur les carbones liés au métal.

La présence du signal large centré vers 92 ppm peut s'expliquer par plusieurs hypothèses. Une première idée provient du fait que ce signal est juste entre les deux signaux fins associés aux groupements méthylène : si ces deux signaux sont visibles quand la rotation du complexe autour de la liaison O–W est lente, les espèces ayant une rotation plus rapide sont susceptibles de donner ce signal. L'explication de la présence simultanée d'espèces en rotation lente et d'autres en rotation rapide est alors à chercher dans la structure de la surface qui peut présenter des marches susceptibles de bloquer la rotation de certains complexes quand d'autres, situés sur des terrasses tourneront aisément vu les barrières de rotation calculées. La seconde explication de ce signal large est l'existence d'autres structures de surface (on a vu que le greffage pouvait se faire sur plusieurs types d'hydroxyles). La variété de ces espèces peut engendrer cette variété dans le spectre. Toutefois, on a montré qu'une espèce unique et son espace conformationnel suffisent à expliquer la totalité du spectre RMN ¹³C tout en étant en accord avec la spectroscopie infrarouge.

Une étude RMN à très basse température devrait permettre de discerner un effet dynamique d'un effet de désordre.

On conclut donc de la double étude thermodynamique et cinétique couplée avec l'étude spectroscopique du complexe $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ que le produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur une surface de γ -Al₂O₃₋₅₀₀ est un complexe mono-aluminoxy neutre de tungstène avec deux ligands néopentyles et un ligand carbyne. La nature de l'atome d'aluminium à la base du complexe greffé est variable. La rotation W–O, aisée, permet divers types d'interactions entre les ligands du tungstène et les hydroxyles de la surface n'ayant pas donné lieu à greffage. Ces interactions sont visibles à la fois sur le spectre infrarouge dans la gamme de fréquence des vibrations d'élongation O–H et sur le spectre RMN ¹³C. La structure représentée sur la figure III-42 constitue un bon modèle de la structure du complexe greffé.

4.5. Vers une interprétation des différences de comportement entre Zr et W

Les deux complexes étudiés aux § 3. et §4. ont un comportement assez différent vis-à-vis de l'alumine gamma :

- Le complexe de zirconium s'attache plus solidement à la surface que le complexe de tungstène (les valeurs absolues des énergies de réaction pour l'échange d'un ligand alkyle par un ligand aluminoxy sont supérieures dans le cas du complexe de zirconium).
- Les barrières d'activation pour la métathèse de liaisons σ avec le complexe de tungstène sont deux fois plus importantes que celles calculée avec le complexe de zirconium.
- Le complexe de tungstène ne forme qu'une liaison avec la surface alors que le complexe de zirconium présente plusieurs liaisons métal-surface.
- Le complexe de tungstène greffé est neutre alors que le complexe de zirconium greffé est cationique.

Ces différences demandent à être expliquées et plusieurs éléments pour ces explications ont déjà été présentés. Ce paragraphe en fait une synthèse en apportant des éléments complémentaires.

4.5.1. Différences de thermicité de la réaction de formation du complexe monoaluminoxy

On va se focaliser sur la formation d'un complexe mono-aluminoxy telle qu'elle a été présentée aux § 3.1 et § 4.1 pour les complexes de Zr et W respectivement sur un site $OH-\mu^1-Al_{IV}$ de la surface **s3**. Dans les deux cas, on casse la même liaison O–H et on forme la même liaison C–H : ces liaisons ne conditionnent pas la différence de comportement thermodynamique de la réaction de greffage. Dans les deux cas, on casse une liaison métal-carbone et on forme une liaison métal-oxygène. Ce sont elles qui influent directement sur la thermodynamique de la réaction. L'analyse des interactions métal-ligand peut être effectuée à l'aide des densités d'états projetées sur les orbitales des atomes impliqués. Ces dernières sont reproduites sur la figure III-45.





À partir de ces densités d'états, on constate :

$$E(\sigma_{O-Zr}) - E(\sigma_{C-Zr}) = E(\sigma_{O-W}) - E(\sigma_{C-W})$$
(III-8)

On en déduit que, d'un point de vue orbitalaire simple, les deux réactions de greffage devraient avoir la même thermicité. Or, ce n'est pas le cas. La différence de comportement n'est pas à chercher dans le caractère covalent des liaisons σ impliquées dans la réaction. Les interactions π entre les doublets de l'oxygène et le métal indiquent une thermicité en faveur du complexe de tungstène puisque les orbitales π_{W-O} sont très basses en énergie comparées aux π_{Zr-O} . Là encore, la différence ne peut s'expliquer par des phénomènes de type covalent.

On peut donc penser que ce sont les interactions électrostatiques qui sont susceptibles de règler le comportement des deux métaux (ces interactions n'apparaissent pas sur les densités d'états). Comme le zirconium est moins électronégatif que le tungstène (électronégativités de Pauling : χ_{Zr} = 1,33 et χ_W = 2,36), et qu'ils sont tous les deux moins électronégatifs que C et O (χ_C = 2,55 et χ_O = 3,44) les liaisons Zr–X sont plus polarisées que les liaisons W–X (X = C, O) et la liaison métal-oxygène fait intervenir plus de séparation de charge que la liaison métal-carbone. On en déduit que les interactions électrostatiques sont favorables à la formation de liaisons Zr–O, d'où la différence de thermicité en faveur du greffage du complexe de zirconium.

4.5.2. Complexes mono-aluminoxy vs. poly-aluminoxy et cinétique de réaction

Le fait mentionné au paragraphe précédent concernant la thermicité de la réaction de formation de la liaison Zr–O comparée à la formation de la liaison W–O justifie en partie le fait que le complexe de zirconium forme des complexes poly-aluminoxy sur la surface d'alumine alors que le complexe de tungstène ne forme que des complexes mono-aluminoxy.

Toutefois, on a pu noter que la formation de complexes poly-aluminoxy est fortement conditionnée par des phénomènes cinétiques : le complexe de tungstène ne forme pas de complexe poly-aluminoxy car la géométrie de l'état de transition est coûteuse pour le système π du carbyne. Le complexe de zirconium n'a pas cette contrainte. Ceci permet également de justifier la plus grande barrière d'activation de la formation du complexe (Al_sO)W(CtBu)(CH₂tBu)₂ comparée à celle de la formation de (Al_sO)Zr(CH₂tBu)₃.

4.5.3. Complexes cationiques vs. complexes neutres

Le fait que le complexe de zirconium présente une tendance à former des complexes cationiques sur la surface est lié a ce qui a été noté dans le § 4.5.1 : la liaison Zr–X (X = C, O) possède un fort caractère ionique comparé à la liaison W–X. De fait, la séparation de charge en $((Al_sO)_2Zr(CH_2tBu)^+,Al_s(CH_2tBu)^-)$ est plus aisée que celle envisageable avec le complexe de tungstène car elle est déjà plus ou moins présente quand le ligand CH_2tBu est encore coordiné au zirconium.

On remarque cependant que la coordination de la surface accentue la différence de comportement covalent des deux métaux par rapport aux complexes en phase gaz : $\Delta E(\sigma_{M-C}) = 0,79$ eV pour les complexes mono-aluminoxy alors que $\Delta E(\sigma_{M-C}) = 0,70$ eV pour les complexes en phase gaz (figure III-22). Ceci peut s'expliquer par le fait que les interactions π avec les doublets de l'oxygène affectent les liaisons σ_{M-C} (elles apparaissent mélangées dans les densités d'états de la figure III-45) : dans le cas du tungstène greffé, le caractère covalent est très accentué par une grande délocalisation des électrons des doublets de l'oxygène et des ligands alkyls (les électrons de la liaison π_{W-O} apparaissent significativement dans trois bandes sur la figure III-45, aux mêmes énergies que les liaisons σ_{W-C}). Dans le cas du complexe de zirconium greffé, la liaison π_{Zr-O} est plus localisée (elle n'apparaît que dans une seule bande) : tout concourt à ce que le complexe de zirconium tende vers la séparation de charge ce qui n'est pas le cas dans le complexe de tungstène.

5. Réactivité des complexes de zirconium greffés

5.1. Réactions de l'alkyle zirconium greffé avec H₂

Le complexe greffé modélisé par 5 ($(Al_sO)_2Zr(CH_3)^+,Al_s(CH_3)^-$) réagit avec H_2 sous une pression de 1 bar à 150°C. Expérimentalement, la structure de surface obtenue donne des indices de la présence d'un hydrure de zirconium et d'un hydrure d'aluminium (partie I, § 2.1.3). Plusieurs questions se posent :

- Quelle est la nature des hydrures de Zr et Al formés ?
- Quelles réactions conduisent aux hydrures observés ?

On se propose donc de prospecter divers chemins réactionnels et de modéliser les spectres expérimentaux afin d'identifier plus formellement la structure obtenue expérimentalement.

5.1.1. Réaction de métathèse σ de ((Al_sO)₂Zr(CH₃)⁺,Al_s(CH₃)⁻) avec H₂

Le complexe 5 peut réagir par l'une des liaisons Zr–C via une étape élémentaire de métathèse de liaison σ avec la liaison H–H pour former un hydrure de zirconium.¹² Aucun état précurseur stable présentant la coordination de H₂ n'a été identifié.

La métathèse avec la liaison longue $Zr-(\mu-CH_3)$ a été envisagée malgré le fait que cette liaison est inexistante dans le cas des ligands néopentyles. La barrière d'activation a été évaluée autour de 160 kJ.mol⁻¹ (la géométrie de l'état de transition n'a pas été optimisée finement étant donné la valeur très importante de la barrière) : cette étape élémentaire a été exclue.

Le chemin d'hydrogénation du complexe **5** commence donc par la métathèse de liaison σ entre H–H et la liaison Zr–C courte. La barrière de cette étape est de 60 kJ.mol⁻¹ (on note qu'elle est nettement favorisée par rapport à l'étape envisagée avec le méthyle pontant) et la réaction est exo-énergétique ($\Delta E = -32 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les structures impliquées dans la réaction sont représentées sur la figure III-46. L'hydrogénation de la liaison Zr–(μ -CH₃) restante par métathèse de liaisons σ présente des difficultés analogues au cas de **5**. La barrière de cette étape est toutefois plus faible : 108 kJ.mol⁻¹. On aboutit à un complexe **8** (Al_sO)₂ZrH(μ -H)Al_s représenté sur la figure III-47.



Figure III-46 : Métathèse de liaison σ entre H_2 et le complexe ${\bf 5}$



Figure III-47 : Complexe 8 $(Al_sO)_2ZrH(\mu-H)Al_s$.

Pour que le méthyle soit plus réactif, on peut envisager une isomérisation du complexe de surface $(Al_sO)_2ZrH(\mu-CH_3)Al_s$ en $(Al_sO)_2ZrH(CH_3)$ comme indiqué sur la figure III-48. Cette isomérisation est endo-énergétique et le processus est quasiment non activé ($\Delta E^{\ddagger} \approx \Delta E = 85 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



 $\label{eq:Figure III-48} Figure \, III-48: isomérisation \, de surface entre \, (Al_sO)_2 ZrH(\mu-CH_3)Al_s \, et \\ (Al_sO)_2 ZrH(CH_3).$

La métathèse de liaison σ entre H–H et Zr–C à partir du produit d'isomérisation est exoénergétique ($\Delta E = -145 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente une barrière d'activation de 57 kJ.mol⁻¹. Elle aboutit à la formation du complexe **8** (Al_sO)₂ZrH(μ -H)Al_s représenté sur la figure III-47. D'après une simulation cinétique, le chemin en deux étapes (isomérisation puis métathèse) est environ 10⁵ fois plus lent que le chemin en une seule étape (métathèse à partir de (Al_sO)₂ZrH(μ -CH₃))) : le chemin en deux étapes est donc exclu. La figure III-49 reprend synthétiquement les chemins d'hydrogénation de **5** pour conduire à **8**.



Figure III-49 : Chemin d'hydrogénation du complexe 5 jusqu'au complexe 8.

On peut ensuite envisager l'existence d'un monohydrure de zirconium tris-aluminoxy. En fait, les structures obtenues sont moins stables que le complexe **8** de 120 kJ.mol⁻¹ au moins et présentent en plus l'inconvénient de former un équivalent de H₂ par zirconium, ce qui est fortement défavorisé dans la mesure où la réaction s'opère sous pression de H₂.

Le complexe **8** est un dihydrure de zirconium, or le spectre infrarouge du produit de réaction ne montre qu'un seul signal attribuable à une vibration d'élongation Zr-H ($v_{Zr-H} = 1620$ cm⁻¹, figure I-7). La vibration d'élongation calculée de l'hydrure non pontant du complexe **8** présente une fréquence de 1653 cm⁻¹, très proche de la valeur expérimentale. L'hydrure pontant se comporte plus en hydrure d'aluminium qu'en hydrure de zirconium dans le mode de vibration d'élongation où il est impliqué. La fréquence de la vibration d'élongation Al–H est calculée à 1410 cm⁻¹, fréquence non visible dans la fenêtre proposée sur la figure I-7. Le complexe **8** est donc potentiellement une bonne structure pour l'hydrure de zirconium greffé sur alumine gamma. De plus, il comporte un hydrure d'aluminium. Toutefois la fréquence de vibration d'élongation Al–H ne correspond pas à la valeur expérimentale (2nd pic vers 1900 cm⁻¹): il convient d'aller plus loin dans la modélisation pour interpréter le spectre infrarouge expérimental et expliquer la formation des hydrures d'aluminium.

5.1.2. Formation des hydrures d'aluminium de surface

Plusieurs possibilités sont envisageables pour expliquer la formation d'hydrures d'aluminium sur la surface d'alumine au cours de l'hydrogénation du complexe alkyle-zirconium greffé :

- Dans la mesure où le complexe **8** possède déjà un hydrure d'aluminium, on peut envisager sa migration sur un autre aluminium où sa vibration d'élongation sera voisine de 1900 cm⁻¹ (valeur observée expérimentalement).
- H₂ peut réagir directement avec la surface en dehors de la présence du complexe de zirconium. Cette hypothèse a été validée au § 1.2.6 et ne sera pas discutée plus longuement : une partie des hydrures d'aluminium formés au cours de l'hydrogénation de **5** provient de la réaction de H₂ avec la surface.

Il a été noté au § 1.2.6 que la fréquence de vibration d'élongation Al–H des hydrures d'aluminium dépend fortement de la coordination de l'atome d'aluminium : la fréquence observée expérimentalement correspond exclusivement à des hydrures d'aluminium tétraédrique. La migration de l'hydrure pontant de **8** pour former un hydrure d'aluminium tétraédrique peut être abordée de deux façons :

- l'hydrure migre sur un Al_{III} , défaut d'hydratation de la surface ;
- l'hydrure substitue un $OH-\mu^1-Al_{IV}$ qui n'aurait pas réagi lors de la fixation du zirconium.

La première solution est une réaction exo-énergétique ($\Delta E = -63 \text{ kJ.mol}^{-1}$) au cours de laquelle la séparation de charge due à la rupture de la liaison Zr–(μ -H) est compensée par un réarrangement de surface : un OH- μ^2 -(Al_V,Al_V) devient OH- μ^2 -(Zr,Al_V) comme indiqué sur la figure III-50. Le calcul a été effectué en doublant la maille de surface et en hydratant une moitié de la cellule selon le type **s3**, l'autre moitié étant de type **s0**.



Figure III-50 : migration d'un hydrure de zirconium pontant vers un Al_{III}.

La deuxième solution est une réaction exo-énergétique également ($\Delta E = -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$). L'hydroxyle qui a été substitué par l'hydrure sur l'aluminium tétraédrique a migré sur la surface pour remplacer le μ -H (figure III-51). Dans ce cas, le calcul a été effectué en doublant la maille **s3**. La présence de nombreux hydroxyles dans le voisinage de l'hydrure d'aluminium génère des liaisons hydrogène entre H δ^- et H δ^+ : la fréquence de l'hydrure d'aluminium en est affectée (elle n'est que de 1751 cm⁻¹ dans le cas de la structure représentée sur la figure III-51). Ce type de migration d'hydrure est donc moins en accord avec les résultats expérimentaux.



Figure III-51 : échange hydrure/hydroxyle.

La recherche d'un chemin réactionnel pour la migration d'un hydrure depuis le complexe **8** n'a pas abouti : la migration de H⁻ au dessus de la surface est exclue par la présence d'une forte densité électronique sur les atomes d'oxygène de surface qui empêche le passage de l'hydrure. Des échanges successifs de O et H autour d'atomes d'aluminium jusqu'à la position désirée sont également exclus : le coût énergétique du réarrangement de la surface est beaucoup trop important. Dans la mesure où le milieu est sous pression de H₂, on pourrait penser que les molécules de H₂ adsorbée sur la surface et polarisées par les dipôles Al–O de la surface sont susceptibles de former une chaîne générant l'hydrure d'aluminium (voir figure III-52). Une telle réaction a été testée avec une puis deux molécules de H₂. Dans les deux cas, la réaction présente une énergie d'activation beaucoup trop importante ($\Delta E^{\ddagger} > 200$ kJ.mol⁻¹). Ce mécanisme de transfert d'hydrure catalysé par H₂ ne permet donc pas d'obtenir des hydrures d'aluminium avec les propriétés requises.



Figure III-52 : chaîne de H₂ catalysant le transfert d'hydrure.

On doit tout de même noter que l'inhomogénéité de l'hydratation de la surface peut être la cause de la présence d'atomes d'aluminium fortement insaturés (Al_{III}) dans le voisinage direct du complexe et que la structure observée pour le complexe **8** n'est sans doute pas la seule structure possible pour l'hydrure de zirconium : de la même façon qu'on a pu noter la présence de Al_{IV}–CH₂*t*Bu au § 3.4, on peut envisager la formation directe de Al_{IV}–H lors de l'hydrogénation du complexe **5**.

On peut donc conclure que le produit d'hydrogénation de l'alkyle-zirconium greffé est un mélange de $((Al_sO)_2ZrH^+,Al_s-H^-)$ avec un hydrure d'aluminium de géométrie variable mais dont une partie est nécessairement tétraédrique. Dans le voisinage de ces complexes, d'autres hydrures d'aluminium peuvent exister du fait de la dissociation de H₂ sur la surface.

5.2. Réaction de l'hydrure de zirconium greffé : hydrogénolyse des alcanes

L'hydrogénolyse du butane a été considérée comme réaction modèle pour les réactions de dépolymérisation : le butane n'est-il pas le plus petit polyéthylène envisageable ? Les résultats expérimentaux concernant cette réaction (partie I, § 2.1.3) font état d'une réaction possible bien que moins efficace que son équivalent sur silice. Le but de l'étude qui suit est de tenter de dégager des éléments caractéristiques des hydrures de zirconium sur alumine qui sont susceptibles d'expliquer la différence de comportement des deux catalyseurs au cours de l'hydrogénolyse.

La première étape de la réaction d'hydrogénolyse à partir du catalyseur **8** (Al_sO)₂ZrH(μ -H)Al_s a trait à l'activation du butane par le catalyseur. L'hydrure de zirconium ne peut effectuer que des métathèses de liaisons σ avec le butane. Une telle réaction avec une liaison C–C est exclue car elle place un atome de carbone en position 2 dans le métallacyle de l'état de transition.¹³ On a donc envisagé la réaction sur une liaison C–H terminale et sur une liaison C–H d'un groupe méthylène (figure III-53).



Figure III-53 : activation du butane par le complexe $(Al_sO)_2ZrH(\mu-H)Al_s$ (8).

Le catalyseur possède deux hydrures assez différents : l'un pontant et l'autre non. La réactivité de ces deux hydrures a été testée. L'activation d'une liaison C–H terminale sur chacun des hydrures donne les deux structures reproduites sur la figure III-54. La structure issue de la réaction du butane avec l'hydrure pontant (**10**) est moins stable que l'autre (**9**) de 44 kJ.mol⁻¹. D'après les réactions inverses, étudiées au § 5.1, la formation de **9** présente une énergie d'activation proche de 90 kJ.mol⁻¹ alors que la formation de **10** est plus activée ($\Delta E^{\ddagger} \approx 168 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La structure **9** est donc plus stable et plus aisée à obtenir. La réaction de métathèse σ entre le butane et **8** qui donne **9** et H₂ est endo-énergétique ($\Delta E = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui reste proche de ce qui a été observé avec le méthane comme indiqué sur la figure III-49)



 $\label{eq:Figure III-54} \ensuremath{\text{Figure III-54}}\ \ensuremath{\text{products}}\ \ensuremath{\text{c}}\ \ensuremath{\ensuremath{\text{c}}\ \ensuremath{\ensuremath{\text{c}}\ \ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{\ensuremath{$

Compte tenu des résultats qui précèdent, l'activation de la liaison C–H d'un méthylène du butane n'a été envisagée que sur l'hydrure non pontant de 8. La structure 11 qui résulte de la réaction est représentée sur la figure III-55. La réaction est endo-énergétique ($\Delta E = 52 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



 $\begin{array}{c} 11\\ \label{eq:Figure III-55:produit de l'activation d'une liaison C-H d'un méthylène du butane\\ par (Al_sO)_2 ZrH(\mu\text{-}H)Al_s \left(8 \right). \end{array}$

La différence d'énergie entre les complexes greffés 9 et 11 est de 7 kJ.mol⁻¹ en faveur de 9. Cette différence faible explique la sélectivité assez mauvaise de la réaction d'hydrogénolyse du butane sur ce catalyseur. La barrière a donné lieu à une évaluation dans le cas de la réaction inverse avec des ligands méthyles (§ 5.1.1).

La suite de la réaction a été étudiée à partir de l'intermédiaire de réaction 9. La rupture de la liaison C–C en α du zirconium requiert une oxydation du métal, ce qui est exclu puisqu'il est au degré d'oxydation +IV, son degré d'oxydation stable maximal. La réaction de β -alkyle transfert est en revanche possible. Les structures impliquées dans la réaction sont reproduites sur la figure III-56. La réaction est fortement endo-énergétique ($\Delta E = 129 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente un forte barrière d'activation ($\Delta E^{\ddagger} = 135 \text{ kJ.mol}^{-1}$) comme pour le mono-hydrure de zirconium greffé sur silice (voir partie I).



Figure III-56 : réaction de β -alkyle transfert à partir de l'intermédiaire 9.

Contrairement au cas des hydrures de zirconium greffés sur silice, la réaction ne libère pas l'éthylène dans la phase gazeuse. Celui-ci reste coordiné sur le métal bien que la libération de l'éthylène dans la phase gazeuse soit exo-énergétique ($\Delta E = -21$ kJ.mol⁻¹).

La réaction de migration cis de l'hydrure sur l'éthylène coordiné pour donner un bis-alkyle zirconium est exo-énergétique ($\Delta E = -108 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le produit le plus stable présente un ligand OH pontant entre Zr et Al (figure III-57). Ce produit peut s'isomériser pour retrouver une structure proche de celle observée dans le cas des ligands méthyles (§ 3.1). Comme le méthylène lié à l'aluminium n'est pas tourné de sorte qu'il puisse interagir avec l'atome de zirconium, le ligand éthyle lié à l'aluminium n'est pas pontant dans cette structure : elle est moins stable de 17 kJ.mol⁻¹ par rapport à la structure avec OH pontant qui la précède dans le mécanisme.



Figure III-57 : migration cis d'un hydrure sur un éthylène coordiné au cours de l'hydrogénolyse du butane.

Le mécanisme restituant la structure du catalyseur **8** et libérant deux molécules d'éthane est le même que celui décrit au § 5.1.1 qui permet de passer du complexe **5** ($(Al_sO)_2Zr(CH_3)^+, Al_s(CH_3)^-$) au complexe **8**.

D'autres mécanismes ont été testés pour la réaction d'hydrogénolyse. La substitution nucléophile d'un groupement éthyle du ligand butyle par un hydrure, catalysée par le métal a été observée avec des complexes de zirconium greffés sur silice (figure III-58).¹⁴ Sur les hydrures de zirconium greffés sur alumine, cette réaction n'est pas observée : aucun état de transition n'a pu être mis en évidence. Ceci provient du fait que l'éthylène est stabilisé dans le cas de ZrH/Al₂O₃ alors que ce n'est pas le cas sur ZrH/SiO₂. Cette réaction a été envisagée également sur le complexe **10** qui présente un hydrure plus disponible que **9** : la réaction est exo-énergétique ($\Delta E = -24$ kJ.mol⁻¹) mais l'énergie d'activation est très élevée ($\Delta E^{\ddagger} > 250$ kJ.mol⁻¹).



Figure III-58 : substitution nucléophile d'un groupement éthyle du ligand butyle par un hydrure, catalysée par un métal.

La substitution nucléophile, à partir de l'intermédiaire 9, a été envisagée sur le carbone en γ du ligand butyle (figure III-59a). La réaction est exo-énergétique ($\Delta E = -22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et conduit à un métallacyclopropane pontant le zirconium et un aluminium de surface voisin (figure III-60) et à la libération d'une molécule d'éthane. Cette substitution ne semble pas se faire en une seule étape : elle débute par un β -alkyle transfert conduisant à une molécule d'éthylène coordiné. Cet éthylène peut ensuite faire une addition oxydante sur le zirconium pour donner un métallacyclopropane. Comme le zirconium est d⁰, cette addition s'accompagne de l'élimination réductrice d'éthane de façon concertée (figure III-59b). Le β -alkyle transfert a été présenté précédemment et l'élimination réductrice n'a pas été étudiée.



Figure III-59 : a. substitution nucléophile en γ sur un ligand butyle. b. suite de réactions conduisant au même résultat que la substitution nucléophile en γ sur un ligand butyle



Figure III-60 produit de la substitution nucléophile en γ sur le ligand butyle de l'intermédiaire **9**.

La substitution est aussi envisageable en β mais avec élimination de propane et formation d'un carbène (voir figure III-61). La réaction est endo-énergétique ($\Delta E = 66 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et n'a donc pas fait l'objet de plus d'investigation.



Figure III-61 : substitution nucléophile en β sur un ligand butyle.

5.3. Bilan de la réactivité des complexes de zirconium greffés sur alumine gamma

Les mécanismes d'hydrogénolyse à partir des hydrures de Zr sur γ -Al₂O₃ sont semblables à ceux observés sur silice : le β -alkyle transfert est toujours l'étape clef de la rupture de liaisons C–C. Toutefois, l'activité de ces deux catalyseurs est très différente comme il a été noté dans la partie I, § 2.1.3. La réactivité des complexes de zirconium greffés sur alumine est marquée par deux points essentiels : le fort caractère cationique qui implique la stabilisation de bases de Lewis comme l'éthylène contrairement aux analogues neutres sur silice et la faible réactivité des ligands pontant entre Zr et Al, responsable d'une moindre disponibilité des hydrures pour l'hydrogénolyse. Ces deux points, à l'origine de la stabilisation des intermédiaires de réaction, sont importants pour comprendre la différence de réactivité entre les hydrures de Zr sur silice et ceux sur alumine.

6. Réactivité des complexes de tungstène greffés

6.1. Métathèse du propane sur (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂

La métathèse du propane, bien que moins efficace sur $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ que sur les hydrures de tungstène greffés, est possible sur ce catalyseur. On propose ici quelques éléments de modélisation de cette réaction à partir du modèle développé au § 4. L'idée maîtresse qui ressort de l'étude expérimentale est que la réaction forme transitoirement des alcènes sur lesquels se produit une métathèse de liaison π , les alcènes résultants pouvant être ensuite hydrogénés.

6.1.1. Fixation du propane

La première étape de la réaction passe par la fixation du propane sur le catalyseur. L'addition oxydante d'une liaison σ du propane est exclue dans la mesure où le tungstène est à son degré d'oxydation stable maximal +VI. L'activation C–C par métathèse de liaison σ est exclue également. Elle a néanmoins été modélisée à titre de comparaison avec les autres réactions : $\Delta E^{\ddagger} \approx 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$, valeur très élevée, conformément à la littérature.¹³ Il reste comme réactions possibles :

- Addition d'une liaison C-C sur le carbyne ;
- Addition d'une liaison C-H sur le carbyne ;
- Métathèse de liaison σ entre C-H et W-C.

À ces réactions s'ajoutent celles qui font intervenir l'isomère bis-carbène du complexe de tungstène. En effet, l'isomérisation carbyne-alkyle/bis-carbène a été reportée dans la littérature pour des complexes analogues.^{16,17} Les résultats ayant trait à cette isomérisation sont reportés sur la figure III-62. On peut envisager l'addition de liaisons C–H et C–C du propane sur le bis-carbène.



Figure III-62 : isomérisation carbyne-alkyle/bis-carbène du complexe greffé 6.

a. Réactions impliquant la liaison C-H

L'addition d'une liaison C–H terminale sur le carbyne est endo-énergétique ($\Delta E = 52 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente une énergie d'activation de 110 kJ.mol⁻¹. La figure III-63 représente les structures impliquées dans la réaction.



Figure III-63 : addition de la liaison C-H terminale du propane sur le carbyne 6.

La réaction de métathèse σ entre les liaisons C–H et W–C est peu endo-énergétique ($\Delta E = 9$ kJ.mol⁻¹). La réaction est assez activée (ΔE^{\ddagger} en d'environ 140 kJ.mol⁻¹). Les structures impliquées dans la réaction sont représentées sur la figure III-64.



Figure III-64 : Métathèse de liaisons σ entre la liaison C–H terminale du propane et une liaison C–W du complexe **6**.

b. Réactions impliquant la liaison C–C

L'addition d'une liaison C–C sur le bis-carbène présente une énergie d'activation de l'ordre de 400 kJ.mol⁻¹. Devant l'ampleur de la barrière, la structure de l'état de transition n'a pas été calculée finement. La réaction d'addition sur le carbyne n'a pas été modélisée.

Il apparaît que toutes les énergies d'activation calculées pour les réactions qui permettent la fixation du propane sur le complexe sont assez élevées et que les différentes formes d'activation C–H (par addition ou métathèse) sont à peu près équivalentes. Les résultats présentés ici soulèvent la question suivante : le propane se fixe-t-il vraiment sur le complexe dans la première phase de la réaction ? On reviendra sur ce point ultérieurement.

6.1.2. Formation d'un alcène coordiné

À partir du propyle-tungstène greffé, on doit former un alcène coordiné pour pouvoir modéliser la métathèse π suggérée par les membres du LCOMS. Plusieurs possibilités se présentent pour cette réaction :

- β-H abstraction à partir d'un mono-aluminoxy, carbène bisalkyle propyle-tungstène donnant lieu à la libération d'un équivalent d'alcane et formation d'un alcène coordiné (figure III-65a).
- β-H abstraction à partir d'un mono-aluminoxy,carbyne,alkyle,propyle-tungstène donnant lieu à la formation d'un carbène et d'un alcène coordiné (figure III-65b).
- β-H élimination à partir d'un propyle-tungstène donnant lieu à la formation d'un hydrure et d'un alcène coordiné (figure III-65c).

La réaction de la figure III-65a est exo-énergétique ($\Delta E = -14 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente une énergie d'activation de 130 kJ.mol⁻¹. Le produit obtenu (**12**, voir figure III-66) est plus proche d'un métallacyclopropane que d'un alcène coordiné : les atomes de carbone sont fortement pyramidalisés et la distance C–C est de 1,47 Å. Ceci tend à montrer que le degré d'oxydation +IV du tungstène n'est pas très favorisé.



Figure III-65 : réactions de formation d'un alcène coordiné à partir d'un propyletungstène.

La réaction de la figure III-65b est presque iso-énergétique ($\Delta E = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et présente une énergie d'activation de 102 kJ.mol⁻¹. Le produit obtenu (**13**) est similaire à celui de la réaction discutée précédemment mais le carbène est tourné de 165° et il est plus stable de 26 kJ.mol⁻¹. Il existe un équilibre entre ces deux carbènes (voir figure III-66).



Figure III-66 : rotation autour de la liaison W=C du produit de β -H-abstraction.

La réaction de la figure III-65c est endo-énergétique ($\Delta E = 54 \text{ kJ.mol}^{-1}$). De plus, son énergie d'activation est d'environ 130 kJ.mol⁻¹ : cette réaction est moins favorisée que les deux autres tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Le propène formé au cours de la réaction ne reste pas coordiné au métal.

On note que, dans tous les cas, la formation d'un métallacyclopropane de tungstène s'accompagne de la formation d'un carbène : tous les éléments sont présents pour l'étape suivante : la formation du métallacyclobutane, intermédiaire de la métathèse de liaison π (on conservera cette appellation malgré le fait que l'alcène coordiné a perdu ses caractéristiques de liaison π en formant un métallacyclopropane).

6.1.3. Métallacylobutane

La formation d'un métallacyclobutane à partir de **12** et **13** donne des métallacyclobutanes substitués *cis* et *trans* respectivement. Le tungstène passe du degré d'oxydation +VI au degré +IV. La réaction est assez fortement endo-énergétique (89 kJ.mol⁻¹ et 83 kJ.mol⁻¹ respectivement) dans les deux cas car, comme on l'a noté au paragraphe précédent, le degré d'oxydation +IV semble être

défavorisé par rapport au degré +VI. Les métallacyclobutanes formés sont stabilisés d'une vingtaine de kilojoules par mole par la coordination d'un groupement hydroxyle de la surface. Le produit *cis* (issu de **12**) est moins stable de 20 kJ.mol⁻¹ par rapport au produit *trans* (issu de **13**). Dans les deux cas, l'énergie d'activation pour la formation du métallacyclobutane est de 130 kJ.mol⁻¹. Les produits de réaction *trans* et *cis* sont représentés sur la figure III-67.



Figure III-67 : métallacyclobutanes. a. trans, issu de 13. b. cis, issu de 12.

Aucun des métallacycles obtenus ne présente d'interaction entre le métal et l'atome de carbone central comme il a été observé avec des complexes de ruthénium par Koga *et al.*²⁰ Ceci peut venir du fait qu'aucun ligand du complexe de tungstène greffé n'abaisse l'énergie des orbitales d du tungstène par rétrodonation : la donation d'électrons des orbitales σ_{C-C} dans les orbitales d vacantes du métal est donc plus difficile que dans le cas du complexe décrit par Koga *et al.* qui comporte une phosphine en *trans* du métallacycle. On peut également formuler une autre hypothèse : l'orbitale p du carbone pointant vers le métal ne peut pas intéragir avec une orbitale vacante de celui-ci puisque l'orbitale du métal position en *trans* du métallacyle est vacante : c'est un doublet électronique qui occupe cette place. Ces hypothèses n'ont pas fait l'objet d'une étude plus approfondie.

Le métallacyle étant un complexe d², on s'est intéressé à son état de spin. L'état triplet s'avère plus stable que le singulet ($\Delta E_{T-S} = -34 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Inversement, pour le complexe de propène coordiné (métallacyclopropane **13**), l'état singulet est le plus stable ($\Delta E_{T-S} = 156 \text{ kJ.mol}^{-1}$) (ce qui confirme qu'on a bien affaire à un complexe de W(VI) avec métallacyclopropane plutôt que W(IV) avec alcène coordiné). Il se produit donc un changement de l'état de spin au cours de la réaction de cyclisation. Ceci rend l'évaluation de la barrière d'activation impossible avec les outils de modélisation disponibles pour cette étude. On peut penser que la barrière est un peu plus faible que celle qui a été calculée avec l'état singulet mais elle reste assez élevée puisque la réaction reste endo-énergétique ($\Delta E = 49 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

Pour stabiliser le métallacyclobutane de W(IV) et abaisser la barrière d'activation pour sa formation le système peut effectuer une oxydation du métal de façon concomitante à la cyclisation. Plusieurs possibilités existent pour ce processus d'oxydation :

- Addition oxydante du groupement hydroxyle voisin avec formation d'un hydrure de W(VI) bis-aluminoxy;
- α-H abstraction à partir du ligand alkyle restant pour donner un hydrure et un carbène de W(VI).

Les deux possibilités ont été testées mais aucun état de transition n'a pu être identifié pour le processus simultané de cyclisation-oxydation. L'oxydation intervient toujours après la formation du métallacycle et ne permet donc pas d'abaisser la barrière de formation de celui-ci.

À partir des métallacylobutanes, on peut reformer un métallacylopropane bisubstitué qui donnera ensuite du butane par une série de réactions inverses de celles présentées aux § 6.1.1 - 6.1.3. La formation de butane à partir de propane par les voies envisagées dans ces quelques paragraphes est reportée de façon résumée sur la figure III-68 (avec le métallacyclobutane dans l'état singulet). La régénération du catalyseur se fait en renouvelant cette série de réactions avec une nouvelle molécule de propane qui formera cette fois de l'éthane pour équilibrer le bilan. Les barrières d'activation sont grandes et ce mécanisme est sujet à caution.



6.1.4. Rôle de la surface

On a vu que les mécanismes envisagés aux § 6.1.1 - 6.1.3 requièrent le passage par des états de très haute énergie ce qui rend ces mécanismes peu satisfaisants vu les résultats expérimentaux encourageants obtenus pour la métathèse des alcanes sur ce catalyseur. De plus, rien ne semble indiquer qu'un tel mécanisme ne pourrait pas s'effectuer sur un complexe analogue greffé sur silice, or on sait que le complexe de tungstène greffé sur silice est inactif : il convient d'approfondir le rôle de la surface dans la catalyse de métathèse des alcanes.

Il a été noté que la surface peut réagir avec les alcanes via les sites acides de Lewis (§ 1.2.6). Le propane peut donc se fixer sur la surface pour donner un propyle-aluminium tel que celui représenté à la figure III-69. La réaction est exo-énergétique ($\Delta E = -127 \text{ kJ.mol}^{-1}$). On a vu que l'énergie d'activation d'un tel processus est faible ($\Delta E^{\ddagger} \sim 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$, § 1.2.6).



L'obtention de propène à partir de propane sur alumine a été observée expérimentalement sur les sites acides de Lewis de zéolithes ¹⁸ et une telle réaction a été modélisée par Farcasiu *et al.*¹⁵ avec formation de dihydrogène. On l'envisage ici avec rétention de H₂ sur le site acide de Lewis de la surface puisque l'adsorption dissociative de H₂ se fait dans les conditions de l'expérience. La réaction, représentée sur la figure III-70, s'apparente à une β -H élimination sur l'aluminium. Elle est endoénergétique ($\Delta E = 127 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ce qui rend iso-énergétique le processus global de formation du propène à partir du propane. De fait, la β -élimination aura une énergie d'activation plus élevée que 130 kJ.mol⁻¹, ce qui rend ce processus aussi probable que ceux envisagé précédemment.



Figure III-70 : β-H élimination à partir d'un alkyle-aluminium

La formation du propène peut être envisagée directement à partir de propane physisorbé via un état de transition à six centres tel que celui représenté sur la figure III-71. La réaction (iso-énergétique comme on l'a déjà noté) présente une énergie d'activation d'environ 152 kJ.mol⁻¹. Cette valeur, assez élevée, reste de l'ordre de celles observées pour les mécanismes présentés précédemment ce qui fait de ce processus une réaction au moins aussi peu probable que les précédentes.

On note que la liaison Al–H est presque formée dans l'état de transition ($d_{Al-H} = 1,65$ Å, contre 1,58 Å dans l'hydrure d'aluminium stable). La liaison C^{...}H^{δ -} dans l'état de transition est de 1,72 Å et le carbone n'est presque pas pyramidalisé : il s'agit d'un carbocation. On peut donc penser que la barrière sera un peu plus faible si le carbone duquel on extrait l'hydrure est le carbone central du propane : le carbocation sera plus stable.



Figure III-71 : déshydrogénation du propane sur l'alumine.

L'alcène formé de la sorte peut ensuite, via la phase gazeuse, rejoindre un complexe de tungstène (Al_sO)W(CtBu)(CH₂tBu)₂. La métathèse π avec l'alcène est envisageable avec l'isomère biscarbène de ce complexe (voir § 6.1.1). La réaction, représentée sur la figure III-72, est exo-énergétique ($\Delta E = -5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et donne lieu à un métallacyclobutane de W(VI) sans avoir à envisager d'addition oxydante comme dans les cas présentés au § 6.1.3. Comme on pouvait s'y attendre d'après les résultats précédents, le métallacycle de W(VI) est moins instable que les métallacycles de W(IV) (seulement 18 kJ.mol⁻¹ au dessus des réactifs pour W(VI) contre une centaine pour W(IV)). La barrière d'activation pour la formation du métallacycle de W(VI) est d'environ 38 kJ.mol⁻¹. Cette barrière est essentiellement due à une modification de la conformation du biscarbène : la cyclisation apparaît comme un phénomène de relaxation une fois que les deux carbènes sont dans le même plan. La réaction est aisée comparée aux autres processus envisagés précédemment.



Figure III-72 : métathèse π entre le propène et l'isomère biscarbène du catalyseur 6 : cyclisation

Une fois que le métallacycle de W(VI) est obtenu, la réaction inverse peut se produire pour former du butène qui s'hydrogène en butane sur l'hydrure d'aluminium préalablement formé (réaction inverse de la déshydrogénation explicitée dans le cas du propane). Le complexe de tungstène restant est un biscarbène présentant au moins un CH_2 qui peut être mis en jeu dans une nouvelle métathèse avec le propène pour obtenir de l'éthylène qui sera hydrogéné. Le cycle complet est représenté sur la figure III-73.



Figure III-73 : cycle catalytique pour la métathèse du propane par deshydrogénation sur l'alumine.

6.1.5. Bilan de la réaction de métathèse du propane

Les mécanismes de métathèse du propane présentés ici ont des barrières d'activation du même ordre mais le plus haut état de transition dans le cas du mécanisme faisant intervenir la déshydrogénation sur la surface est 152 kJ.mol⁻¹ au dessus des réactifs de départ alors que dans le cas du mécanisme ne faisant intervenir que le complexe, l'état de transition le plus haut est plus de 210 kJ.mol⁻¹ plus haut que les réactifs. Ceci tend à montrer que le mécanisme faisant intervenir la surface est plus probable. De plus, les mécanismes ne faisant pas intervenir la surface requièrent le passage de barrières nombreuses de haute énergie alors qu'il n'y que la barrière а de déshydrogénation/hydrogénation qui soit haute dans le mécanisme faisant intervenir la surface. Là encore, on peut penser que le mécanisme faisant intervenir la surface est plus probable.

De plus, les produits primaires observés expérimentalement sont des oléfines dont on peut expliquer la formation par la réactivité de la surface, ce qui est un indice supplémentaire en faveur du mécanisme impliquant la déshydrogénation sur l'alumine. Enfin, ces résultats sont cohérents avec l'observation expérimentale suivante : le même complexe greffé sur silice n'est pas actif en métathèse des alcanes. La surface joue un rôle crucial dans le mécanisme.

Les observations faites dans le cadre de cette étude tendent à montrer le caractère bifonctionnel du catalyseur. On retrouve les caractéristiques des systèmes catalytiques hétérogènes plus classiques tels que les oxydes de tungstène, catalyseurs de métathèse π , combinés aux alliages Pt/Re/Li, systèmes déshydrogénants/hydrogénants déposés sur alumine. Toutefois, à la différence de ces systèmes complexes, le catalyseur présenté ici est bien défini.

6.2. Hydrures de tungstène greffés

Les hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma s'avèrent être de bien meilleurs catalyseurs de métathèse des alcanes que les perhydrocarbyles-tungstène dont la réactivité a été explorée au § 6.1. On s'est donc penché sur la modélisation de ces hydrures de tungstène pour progresser dans la compréhension du mécanisme de métathèse.

Peu de données expérimentales sont disponibles pour ces hydrures : seul le spectre infrarouge est connu. Il présente deux bandes, séparées de 100 cm⁻¹, dont la plus haute est confondue avec une bande caractéristique des vibrations d'élongation Al–H à 1900 cm⁻¹ (voir figure I-12).

La littérature concernant la modélisation des hydrures de tungstène est assez pauvre et montre que la modélisation des propriétés de la liaison W–H est peu aisée. Notamment, il apparaît que les fréquences de vibration d'élongation W–H sont rarement bien reproduites : le calcul, indépendamment des fonctionnelles et des bases, présente un résultat décalé d'environ 100 cm⁻¹ vers les hautes fréquences pour ces vibrations.¹⁹ Les seuls éléments dont on dispose pour identifier la structure des hydrures de tungstène sont donc :

- La stabilité des différentes espèces calculées ;
- La capacité des structures modèles à reproduire l'écart en fréquence observé entre les deux bandes expérimentales (la valeur absolue de la fréquence W-H ne pourra être un critère d'identification pertinent).

6.2.1. Stabilité relative des hydrures de tungstène

Devant le manque d'informations expérimentales, un certain nombre de structures a été envisagé de façon systématique en conservant les liaisons Al_{IV} –O–W puisque l'hydrure provient du complexe mono-aluminoxy **6**. Dans la mesure où les hydrures de tantale peuvent donner lieu à des complexes d², cette possibilité a été envisagée avec les hydrures de tungstène.

On peut classer les hydrures de tungstène calculés en cinq catégories :

- bishydrures de W(IV)
- bishydrures de W(VI)
- trishydrures de W(IV)
- trishydrures de W(VI)
- tetrakishydrure de W(VI)

Les deux dernières catégories sont susceptibles de donner lieu à plus de deux bandes infrarouge de vibration d'élongation W–H : ces espèces ont été calculées à titre de comparaison. Toutes les structures calculées sont schématisées en vue de dessus sur la figure III-74. La figure III-75 donne l'énergie relative de ces structures avec le nombre de molécules de H₂ *ad hoc* pour conserver le nombre d'atomes total.



Figure III-74 : structures des hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma. a. bishydrures de W(IV) ; b. bishydrures de W(VI) ; c. trishydrures de W(VI) ; d. trishydrures de W(VI) ; e. tetrakishydrure de W(VI).



Figure III-75 : énergies relatives des hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma.

On remarque que les hydrures de W(IV) sont hauts en énergie par rapport aux hydrures de W(VI) (avec une seule exception pour le composé **23** qui impose une forte distorsion autour de l'atome d'aluminium tétraédrique). Les bishydrures de W(IV) ont donc peu de chance d'exister en présence de H₂ puisqu'ils peuvent donner, par addition oxydante, des tetrakishydrures de W(VI). Un trishydrure de W(VI) se distingue des autres par sa très grande stabilité relative : c'est le composé **21** dont une représentation est donnée sur la figure III-76.



Figure III-76 : hydrure de tungstène le plus stable (21).

Le complexe **21** présente une interaction entre l'hydrogène d'un groupement hydroxyle de la surface et l'un des hydrures $(d(H^{\delta^-}-H^{\delta^+}) = 2,02 \text{ Å})$ qui allonge un peu la liaison W-H.²¹ Cette interaction existe dans d'autres hydrures (**15**, **17**, **20**, **25**) et peut être responsable d'un partie de la grande stabilité de **21** puisqu'on voit qu'une telle interaction stabilise **25** de 22 kJ.mol⁻¹ par rapport à **24** qui présente la même structure sans l'interaction en question. On reviendra sur cette interaction au § 6.2.2.

La grande stabilité de **21** peut aussi s'expliquer par le fait que le tungstène est en interaction avec un pont aluminoxane (ligand L) en plus de ses interactions avec trois ligands aluminoxy (ligands X). On remarque d'ailleurs que l'espèce étant assez symétrique, ce ligand L et l'un des ligands X qui est aussi un pont aluminoxane ne sont pas différentiables : le caractère X et L se partage pour moitié entre les deux ponts aluminoxane et la charge est délocalisée. Du fait de cette symétrie, le tungstène se trouve pratiquement en position d'un site d'aluminium octaédrique du réseau de l'alumine ; ceci peut contribuer également à la stabilité de ce complexe puisqu'il ne requiert que peu de déformation de l'environnement surfacique.
Le complexe **21** ne présente pas d'interaction des hydrures avec des atomes d'aluminium voisins du fait de la position très contrainte de l'atome de tungstène. On voit néanmoins que ce type d'interaction peut exister (complexes **16** et **26**) mais elle n'est jamais stabilisante : **16** est moins stable que **14** ($\Delta E = 6$ kJ.mol⁻¹) et **26** est moins stable que **24** ($\Delta E = 22$ kJ.mol⁻¹). Tous les tests visant à former des hydrures d'aluminium à partir d'hydrures de tungstène avec séparation de charge (comme il a été observé pour le zirconium, § 5.1) ont conduit soit à des espèces très hautes en énergie (> 300 kJ.mol⁻¹ par rapport à l'hydrure le plus stable), soit à un retour à l'espèce neutre au cours des optimisations de géométrie : la formation d'hydrure d'aluminium par ce moyen a été exclu. Ceci est cohérent avec ce qui a été noté précédemment sur la tendance des complexes de tungstène à rester neutres alors que les complexes de zirconium sont favorisés sous leur forme cationique. Il en résulte que les hydrures d'aluminium observés expérimentalement sont donc dus exclusivement à la réactivité de H₂ avec l'alumine.

Pour les complexes de W(IV), l'état de spin peut influer sur la stabilité : le complexe **16** a été ré-optimisé dans l'état triplet. L'état triplet est un peu moins stable sque l'état singulet ($\Delta E_{T-S} = 3$ kJ.mol⁻¹). Ainsi, le changement d'état de spin ne suffit pas à stabiliser les complexes de W(IV) au niveau de ceux de W(VI).

L'idée que le complexe doit posséder deux hydrures du fait des observations expérimentales (spectroscopie infrarouge) en combinaison avec les remarques précédentes a conduit à la recherche d'un complexe bishydrure de W(VI) occupant une position proche de celle d'un aluminium du réseau d'alumine, lié à un aluminoxy présentant un atome d'aluminium tétraédrique : la géométrie se distord systématiquement au cours des optimisations de géométrie pour aboutir sur les complexes **18** et **19**, peu stables.

Devant l'impossibilité de trouver un bishydrure stable, on a envisagé la possibilité que les trishydrures donnent des bandes proches en spectroscopie infrarouge, proximité qui les rendrait indiscernables, d'où seulement deux bandes observées.

6.2.2. Propriétés spectroscopiques des hydrures de tungstène

Une des premières idées que l'on peut avoir pour expliquer la présence de deux bandes W–H avec un trishydrure est la dégénérescence de deux modes de vibration d'élongation W–H que l'on peut obtenir si la structure du trishydrure est localement $C_{3\nu}$. Les optimisations de géométrie de telles structures ont toutes conduit à des trishydrures plans comme **21** ou **22**.

Le calcul des modes de vibration a été effectué sur la plupart des complexes présentés précédemment pour essayer de comprendre quels facteurs affectent la position des bandes visibles en spectroscopie infrarouge. Les résultats sont reportés dans le tableau III-16.

On note que l'interaction d'un hydrure avec un atome d'aluminium abaisse de façon très importante la fréquence v_{W-H} pour la porter dans des zones du spectre où rien n'est observé (complexes **16**, **20**, **26**) : l'étude spectroscopique complète l'étude thermodynamique précédente pour écarter l'hypothèse d'une telle interaction. Le deuxième constat est que l'interaction entre un hydrure et l'atome d'hydrogène d'un hydroxyle voisin sur la surface abaisse la fréquence v_{W-H} d'une centaine de cm⁻¹. Cet écart est effectivement observé expérimentalement et on a vu au § 6.2.1 que cette interaction est stabilisante. On peut donc en conclure que l'hydrure de tungstène observé expérimentalement présente très probablement une telle interaction. On remarque enfin que les fréquences de vibration d'élongation W–H des tris- et tetrakishydrures sont bien séparées ce qui rend difficile le recouvrement des bandes correspondantes dans le spectre infrarouge.

Hydrure de tungstène		$v_{W-H} (cm^{-1})$
bishydrure de W(IV)	14	2010; 1973
	15	2004 ; 1906 ^a
	16	1974 ; 1734 ^b
bishydrure de W(VI)	18	1996 ; 1971
trishydrure de W(IV)	20	1957 ; 1872 ^a ; 1727 ^b
trishydrure de W(IV)	21	2036 ; 1994 ; 1933 ^a
	22	2017 ; 2002 ; 1969
tetrakishydrure de W(VI)	24	2016; 1989;
		1964 ; 1951
	25	2014;1978;
		1966 ; 1847 ^a
	26	2016;2000;
		1952 ; 1667 ^b

Tableau III-16 : fréquences de vibration d'élongation W-H dans différents hydrures de tungstène.

a. hydrure en interaction avec un hydroxyle.b. hydrure en interaction avec un atome d'aluminium

À partir des fréquences calculées pour le complexe **21**, on peut tenter de reproduire par un modèle le spectre expérimental. Une méthode qualitative a été employée : à chaque fréquence calculée, on associe une gaussienne dont on ajuste la largeur et la hauteur pour reproduire la forme du spectre expérimental. Le modèle est basé sur cinq gaussiennes : une pour chaque vibration W–H, une pour la vibration d'élongation Al–H et une pour la déviation de la ligne de base. La figure III-77 reproduit le spectre expérimental aux côtés du spectre modèle. On notera bien que le décalage systématique des fréquences de vibration d'élongation W–H vers les hautes fréquences a été corrigé pour reproduire l'écart entre la fréquence de vibration d'élongation Al–H et la plus haute bande W–H.



Figure III-77 : modélisation du spectre infrarouge de l'hydrure de tungstène greffé. a. spectre expérimental ; b. spectre modèle ; c. décomposition du spectre modèle en somme de gaussiennes.

On peut montrer que deux bandes W-H séparées de 100 cm⁻¹ et une bande Al-H permettrait également de reproduire un tel spectre : il ne s'agit pas de prouver par ce modèle très simple que le spectre observé est celui d'un trishydrure de façon certaine, mais plutôt de montrer que le trishydrure

peut avoir un spectre similaire. C'est la combinaison de l'étude thermodynamique et la modélisation des propriétés spectroscopiques des hydrures qui tend à montrer que le trishydrure de W(VI) **21** est une espèce susceptible de représenter correctement le produit d'hydrogénation du complexe $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$.

6.2.3. Un pas vers la cinétique de formation des hydrures de tungstène

L'obtention du trishydrure de W(VI) **21** par hydrogénation de $(Al_sO)W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ n'a pas fait l'objet d'une étude complète mais quelques éléments ont été mis en évidence. L'hydrogénation peut débuter par deux processus concurrents :

- Métathèse de liaisons σ entre H₂ et une liaison W–C d'un ligand néopentyle ;
- Addition de H₂ sur le carbyne.

La molécule de H₂ peut se coordiner sur le complexe de tungstène préalablement aux réactions énoncée ci-dessus. La stabilisation apportée par cette coordination est de 11 kJ.mol⁻¹. Le complexe obtenu, représenté sur la figure III-78, présente une distance H–H de 0,87 Å. Les distances W–H sont de 1,87 Å et 1,91 Å. Ces distances sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par diffraction de neutrons sur des complexes polyhydrures de tungstène et avec des calculs effectués par diverses méthodes.^{22,23}

La réaction de métathèse à partir de H₂ coordiné sur le complexe de tungstène est exoénergétique ($\Delta E = -15 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et assez peu activée ($\Delta E^{\ddagger} = 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les structures impliquées dans la réaction sont représentées sur la figure III-78.



Figure III-78 : formation d'un hydrure de tungstène par métathèse de liaisons σ H–H/W–C

La réaction d'addition sur le carbyne à partir de H₂ coordiné sur le complexe de tungstène est exo-énergétique ($\Delta E = -42 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Sa barrière d'activation, d'environ 5 kJ.mol⁻¹ n'a pas été déterminée précisément. Le produit obtenu est un carbène présentant une liaison α - agostique (figure III-79). On en conclut donc que cette réaction est plus aisée que la métathèse décrite précédemment.



Figure III-79 : produit de l'addition de H₂ sur le carbyne de (Al_sO)W(CCH₃)(CH₃)₂.

De fait, on peut raisonnablement penser que l'obtention de l'hydrure de tungstène passe par une hydrogénation préalable du carbyne, qui, une fois hydrogéné n'est plus une gêne à la formation d'un complexe poly-aluminoxy (voir § 4.2) : la métathèse de liaisons σ entre les liaisons W–C et O–H peut s'effectuer pour conduire au trishydrure de W(VI) et libérer des alcanes. Comme le complexe obtenu est un catalyseur de métathèse et d'hydrogénolyse, les molécules de néopentane libérées sont transformées en alcanes plus légers (éthane et méthane).

6.3. Bilan de la réactivité des complexes de tungstène greffés

Quelques éléments notoires de la réactivité des complexes de tungstène mis en évidence au cours de cette étude sont rassemblés ci-dessous :

- Bons catalyseurs de métathèse π dans le cas du W(VI) ;
- Faible capacité déshydrogénante du complexe carbyne-tungstène greffé ;
- Faible réactivité du carbyne face aux réactifs autres que H₂ ;
- Instabilité des intermédiaires W(IV) ;
- Tendance à former des liaisons peu ioniques avec O, C et H.

Le lien surface/complexe semble peu évoluer au cours de la réaction du catalyseur avec les alcanes. En revanche, ce lien est fortement affecté par la réaction avec H_2 : la destruction du carbyne par addition de H_2 engendre une flexibilité plus grande du complexe qui peut alors se fondre dans la surface en position cristalline d'un atome d'aluminium pour former un polyhydrure de tungstène. Cette flexibilité accrue pourrait être une des raisons de plusieurs phénomènes observés expérimentalement même si ce lien flexibilité/réactivité reste à approfondir :

- Plus grande réactivité de l'hydrure de tungstène sur alumine en métathèse des alcanes ;
- Frittage du catalyseur en présence de H₂ dans le cas des complexes supportés sur silice.

Le mécanisme de métathèse des alcanes sur les hydrures de tungstène n'a pas été abordé dans le temps imparti à cette étude mais quelques commentaires sur ce mécanisme peuvent déjà être formulés :

Le mécanisme de métathèse du propane faisant intervenir la déshydrogénation sur la surface a été identifié comme le plus probable dans le cas du complexe perhydrocarbyle-tungstène. L'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme étant la déshydrogénation sur l'alumine, on est en droit de penser qu'un autre mécanisme entre en jeu dans le cas de la métathèse des alcanes catalysée par l'hydrure de tungstène, sinon, l'accroissement considérable de la vitesse de réaction ne s'explique pas quand on passe d'un catalyseur à l'autre. Ceci vient appuyer l'hypothèse émise ci-dessus concernant le lien flexibilité/réactivité même si ce n'est pas une preuve. Au-delà de ces considérations, cela signifierait que l'hydrure de tungstène se comporte assez différemment des catalyseurs classiques bifonctionnels : le(s) mécanisme(s) de la métathèse des alcanes sur l'hydrure de tungstène est (sont) probablement assez différent(s) de ce qui a été exploré ici, même si les mécanismes de cette étude doivent se produire en parallèle à un rythme plus lent.

Annexe A : Modélisation d'une expérience de désorption à température programmée

Dans la mesure où le modèle cinétique proposé au § 1.2.2 fait intervenir un paramètre dans l'expression des constantes de vitesse de désorption/adsorption d'eau sur une surface d'alumine gamma, on peut chercher à s'affranchir de la dimension temporelle du phénomène en le ramenant à une expérience de désorption à température programmée avec les vitesses de chauffage variables. Des vitesses de chauffage très élevées, mêmes si elles ne sont pas physiquement acceptables, permettent de faire disparaître le paramètre "surface accessible à l'état de transition" pour une désorption rapide. Des vitesses de chauffage lentes donnent des résultats correspondant à la thermodynamique du système puisqu'il n'y a pas de blocage cinétique possible.

Les résultats expérimentaux existants sur la désorption à température programmée d'eau depuis des surfaces d'alumine gamma sont rares. D'après les recherches bibliographiques effectuées, seul l'article suivant fait apparaître de tels résultats : Men, Y. ; Gnaser, H. ; Ziegler, C. *Anal. Bioanal. Chem.* 375 (2003) 912. C'est à cet article qu'il est fait référence lorsque des données expérimentales sont discutées.

Les expériences usuelles de désorption à température programmée utilisent des rampes de température pour les phases de chauffe. Pour des raisons de commodité de calcul, la désorption à température programmée de l'eau a été simulée en utilisant le modèle cinétique du § 1.2.2 au cours de plateaux de température de différentes durées τ (pour différentes vitesses de chauffe), les proportions des différentes surfaces **sN** à la fin d'un plateau étant utilisées comme conditions initiales pour le plateau suivant. La différence de température entre deux plateau est de 1 K (à vitesse de chauffe constante, on peut utiliser des plateaux plus courts avec une différence de température plus faible. Des tests ont été effectués avec une différence de température de 0,1 K et des plateaux dix fois plus courts : les résultats ne sont pas affectés). Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure III-A-1.



Figure III-A-1 : Modèle de désorption à température programmée d'eau sur une surface (110) de γ -Al₂O₃ pour différentes valeurs τ de la durée des plateaux de température. r: vitesse de désorption (nombre de molécules désorbées par unité de température)

Pour des vitesses de chauffe assez lentes (grandes valeurs de τ), l'équilibre thermodynamique est atteint au cours de chaque plateau : le spectre de désorption à température programmée reste inchangé pour τ entre 10^2 s et 10^{-2} s. Pour ces valeurs de vitesse de chauffe (10^{-2} to 10^2 K.s⁻¹), la désorption immédiate de deux molécules d'eau à T =300 K conduit à un grand pic de désorption (r \approx 3

 K^{-1}) qui a été supprimé sur le graphe pour plus de clarté. Ce pic est reporté partiellement pour $\tau = 10^{-2}$ s qui est la limite pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint au cours d'un plateau : pour des vitesses de chauffe plus rapides, les molécules d'eau n'ont pas le temps de toutes désorber et certaines restent sur la surface à haute température. Tous les spectres de désorption présentent une structure de pics qui est l'image de la structure discrète du modèle de surface avec des énergies d'adsorption très différentes selon les sites. Cette structure est déplacée vers les hautes températures dans le cas des faibles valeurs de τ (grandes vitesses de chauffe).

On peut se demander si le pic large correspondant à la désorption immédiate de molécules d'eau à 300 K est visible expérimentalement : ces molécules se désorbent probablement pendant la phase d'initiation de l'expérience quand le flux gazeux commence et fait décroître la pression partielle d'eau avant le début de la mesure. La surface d'alumine réellement sondée par désorption à température programmée serait en fait une surface partiellement hydratée résultant de la décroissance de la pression partielle d'eau depuis la valeur atmosphérique jusqu'à celle de l'expérience.

Lorsque t diminue, les pics sont retardés et élargis. Pour les faibles valeurs de t (grandes vitesses de chauffe), les premiers pics (à basse température) correspondent à la désorption de trois molécules d'eau simultanément. À la fin du programme de température (T = 900 K), certaines molécules d'eau restent sur la surface.

La comparaison entre la désorption à température programmée expérimentale et la simulation est toutefois difficile à cause de la distribution discrète des énergies d'adsorption dans le modèle. Le spectre expérimental ne présente pas de structure de pics dans la mesure où la distribution réelle d'énergie d'adsorption doit être à peu près continue du fait de l'inhomogénéité de la surface (qui n'apparaît forcément pas dans le modèle périodique). Toutefois, les tendances sont bien reproduites : pour des valeurs intermédiaires de τ , on observe un large pic, plus grand que les autres pour T entre 300 K et 400 K. Les pics suivants, avec des vitesses de désorption plus faibles, peuvent être associés à la lente décroissance observée sur le spectre expérimental après le pic principal.

Comme la non continuité de la désorption est due à un manque de niveaux d'énergie intermédiaires autorisés pour le système, des tests ont été envisagés en incluant des états intermédiaires entre les surfaces sN le long du chemin de désorption. Cette modification du modèle a pour effet d'élargir les pics de désorption mais les résultats sont assez peu affectés : la désorption continue observée expérimentalement ne peut pas être reproduite avec des cellules unités aussi petites que celles dont il a été fait usage ici. De plus, le modèle ne reproduit pas les effets de bord qui existent sur la surface réelle. L'hydratation par zone de la surface peut conduire à une distribution d'énergies d'adsorption plus continue que celle donnée par le modèle périodique.

Conclusion

Une modélisation de la désorption à température programmée hors conditions thermodynamiques a été proposée sur la base d'un modèle cinétique de la désorption d'eau depuis des surfaces hydratées d'alumine gamma. De telles expériences hors conditions thermodynamiques n'ont malheureusement jamais été publiées à notre connaissance. Elles seraient d'un grand intérêt pour valider le modèle et pour apporter un regard nouveau sur le comportement dynamique des surfaces d'alumine hydratées.

Annexe B : Modélisation du greffage de divers complexes

La connaissance de la réactivité de la surface d'alumine gamma vis-à-vis des complexes $Zr(CH_2tBu)_4$ et $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ et vis-à-vis des alcanes nous a permis de sonder plus rapidement la thermodynamique du greffage d'autres complexes sur cette surface. Quelques tests ont été effectués sur des exemples pour lesquels des résultats expérimentaux sont déjà publiés pour éprouver le modèle, et d'autres, à la demande de membres du LCOMS en vue d'interprétation de résultats expérimentaux. Les résultats de modélisation présentés ici ne forment pas un tout cohérent mais constitue une première approche d'une problématique qui est exposée dans chacun des cas.

1. Greffage de Zr(Cp*)(CH₃)₃

La modélisation du greffage de $Zr(Cp^*)(CH_3)_3$ nous a paru intéressante pour éprouver le modèle. Des données expérimentales sont disponibles dans un article de Jezequel *et al.*²⁴

Le but de la modélisation est ici de reproduire et de tenter de comprendre des données expérimentales bien établies. Le complexe réel a été modélisé par $Zr(Cp)(CH_3)_3$ afin de pouvoir travailler avec une cellule unité de surface comme pour $Zr(CH_3)_4$. Seule une étude thermodynamique des produits du greffage a été effectuée. Nous avons essayé de comprendre pourquoi le greffage de $Zr(Cp^*)(CH_3)_3$ ne libère qu'un équivalent de méthane alors que le complexe de $Zr(CH_2tBu)_4$ libère deux équivalents de néopentane.

Les structures des complexes modélisés sont reportées sur la figure III-B-1. Elles se séparent en deux catégories :

- Complexes mono-aluminoxy neutre et cationique ;
- Complexes bis-aluminoxy neutre et cationique.

On trouve, comme dans le cas du greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$, que la structure la plus stable, quelle que soit l'hapticité de la surface, est un complexe à caratère cationique, un des ligands méthyle pontant un atome d'aluminium voisin du complexe greffé ; ce sont les complexes **28** et **31** (figure III-B-1). Les complexes neutres **27** et **30** sont moins stables de 19 kJ.mol⁻¹ et 69 kJ.mol⁻¹ que **28** et **31** respectivement. Le complexe cationique **29**, issus comme **28** de la formation d'un pont Zr–CH₃–Al mais en utilisant l'autre ligand méthyle, est moins stable que **28** ($\Delta E_{29-28} = 32$ kJ.mol⁻¹).

Le complexe **28** présente une coordination η^2 du ligand cyclopentadiényle et l'atome de carbone opposé à la liaison coordinée est en interaction avec un hydroxyle voisin (d_{C-H} = 1,93 Å). Les autres complexes présentent une coordination η^5 du ligand cyclopentadiényle.



Figure III-B-1 : complexes issus du greffage de Zr(Cp)(CH₃)₃. Énergies relatives entre parenthèses en kJ.mol⁻¹.

La réaction de formation du complexe bis-aluminoxy **31** à partir du complexe neutre **27**, via **30**, est fortement exo-énergétique ($\Delta E = -212 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Elle n'est pas envisageable directement à partir du complexe cationique **28**, espèce la plus stable parmi les complexes mono-aluminoxy, pour des raisons de positionnement des ligands par rapport au groupement hydroxyle combiné à une rigidité importante de la structure : aucune autre conformation n'est accessible du fait de la présence du ligand pontant et de la coordination additionnelle d'un ligand hydroxyle.

Partant du produit primaire de greffage, le complexe 27, on peut donc envisager la formation de 30 avec élimination de méthane, ou l'isomérisation en 28. L'isomérisation en 29 est peu probable dans la mesure où 29 est moins stable que 27. On a vu dans le cadre de l'étude des complexes modèles $(Al_sO)Zr(CH_3)_3$ que l'isomérisation est très peu activée comparée à l'élimination de méthane. On peut donc penser que le système évolue préférentiellement dans le sens de l'isomérisation pour des raisons cinétiques, et ceci en contradiction avec la thermodynamique plus favorable à l'élimination de méthane. Une fois la structure 28 atteinte, l'élimination ne peut plus se produire du fait de l'orientation du complexe vis-à-vis des hydroxyles restant : on obtient le produit cinétique. Ceci justifie l'observation expérimentale du dégagement d'un seul équivalent de méthane par complexe de zirconium greffé.

Comme le spectre RMN ¹³C ne présente qu'un seul signal pour les atomes de carbone du cycle coordiné, on peut se demander si la structure η^2 du complexe **28** peut vraiment convenir. Pour répondre complètement, il faudrait obtenir la barrière de rotation du cycle qui, si elle est suffisamment faible pour autoriser la rotation à température ambiante, justifie la présence d'un seul signal.

Pour conclure complètement sur cette étude, quelques expériences supplémentaires pourraient être intéressantes :

- RMN ${}^{13}C$ à basse température pour voir si on sépare les signaux des différents atomes de carbone du cycle η^2 ;
- Greffage du complexe à plus haute température pour établir un équilibre entre les structures neutres 27 et cationiques 28 de (Al_sO)Zr(Cp*)(CH₃)₂ et déplacer la réaction vers la formation de 30 puis de 31, complexe le plus stable.

2. Greffage de $Cr(CH_2tBu)_4$

La modélisation du greffage de $Cr(CH_2tBu)_4$ a été effectuée pour répondre à une question de J. M. Basset : Le greffage de $Cr(CH_2tBu)_4$ qui libère un équivalent de néopentane donne-t-il lieu à la formation d'un complexe neutre ou cationique ?

Les structures obtenues dans le cas des complexes de zirconium sur des mailles de surface 2x2 avec les ligands réels ont été mises à profit et ré-optimisées dans le cas du chrome. L'état de spin a été l'objet de notre attention. Trois structures ont été optimisées dans l'état de spin singulet et l'état de spin triplet puisque le complexe est d². Les structures des complexes dans l'état triplet sont représentées sur la figure III-B-2. Le tableau III-B-1 rassemble les énergies relatives des différents complexes.



 $\label{eq:Figure III-B-2: complexes (Al_sO)_xCr(CH_2 tBu)_3 \ dans \ l'état \ triplet. \ a. \ complexes \ neutre \ ; \ b. \ complexes \ cationiques.$

Tableau III-B-1 : énergies relatives des complexes de chrome greffés.

Complexe greffé	énergie relative (kJ.mol ⁻¹)		
	S = 0	S = 1	
32	94	0	
33	258	167	
34	174	77	

Ces complexes sont toujours plus stables dans l'état triplet que dans l'état singulet. Contrairement au cas du zirconium, la coordination additionnelle d'un pont aluminoxane sur les complexes cationiques ne se fait pas : la présence des électrons dans les orbitales d du métal est peutêtre responsable d'une répulsion avec le doublet de l'oxygène dans le cas des complexes de chrome. Le complexe **33** dérivé de la structure du complexe de zirconium équivalent est le moins stable car cette structure est très distordue et ne présente pas la stabilisation par la coordination additionnelle de la surface. De fait, la géométrie tétraédrique du complexe cationique **34** est favorisée. Toutefois, on note que le complexe neutre **32** reste le plus stable, ce qui répond à la question posée : le complexe de chrome greffé tend à rester neutre.

Une question demeure : pourquoi le complexe ne subit-il pas une seconde élimination de néopentane ?

Références

¹ Digne, M. ; Sautet, P. ; Raybaud, P. ; Euzen, P. ; Toulhoat, H. *J. Catal. 226* (**2004**) 54 ; Digne, M. ; Sautet, P. ; Raybaud, P. ; Euzen, P. ; Toulhoat, H. *J. Catal. 211* (**2002**) 1

² Krokidis, X.; Raybaud, P.; Gobichon, A. E.; Rebours, B.; Euzen, P.; Toulhoat, H. *J; Phys. Chem. B* 105 (2001) 5121

³ a. Beaufils, J. P. ; Barbaux, Y. *J. Chim. Phys.* 78 (1981) 347. b. Nortier, P. ; Fourre, P. ; Mohammed Saad, A. B. ; Saur, O. ; Lavalley, J. C. *Appl. Catal.* 61 (1990) 141.

⁴ Wilson, S. J. J. Solid State Chem. 30 (1979) 247

⁵ Métivier, R. ; Leray, I. ; Roy-Auberger, M. ; Zanier-Szydlowski, N. ; Valeur, B. New J. Chem. 26 (2002) 411

⁶ Diu, B. ; Guthmann, C. ; Lederer, D. ; Roulet, B. *Physique Statistique* ; Ed. Hermann ; ISBN 2 7056 6065 8 (**1997**)

⁷ Pichat, P. ; Mathieu, M. V. ; Imelik, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (**1969**) 2611 ; Layman, K.A. ; Ivey, M.M. ; Hemminger, J.C. *J. Phys. Chem. B* 107 (**2003**) 8538 ; Layman, K.A. ; Hemminger, J.C. *J. Catal* 222 (**2004**) 207

⁸ a. Babushkin, D. E. ; Semikolenova, N. V. ; Zakharov, V. A. ; Talsi, E. P. *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 558. b. Zelta, L. ; Gatti, G. Org. Magn. Res. 4 (1972) 585

⁹ Mehrkhodavandi, P.; Schrock, R. R.; Bonitatebus, P. J. Organometallics 21 (2002) 5785

¹⁰ Churchil, M. R. ; Youngs, W. J. Inorg Chem. 18 (1979) 2454

¹¹ Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruiz-Garcia, M. J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G. P.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J.-P.; Malinge, J.; Basset, J.-M. J. *Am. Chem. Soc. 123* (2001) 3520 ; Howard, W. A.; Parkin, G. *Polyhedron 12* (1993) 1253

¹² Niu, S. Hall, M. B. Chem. Rev. 100 (2000) 353

¹³ Copéret, C. ; Grouiller, A. ; Basset, J. M. ; Chermette, H. Chem. Phys. Chem. 4 (2003) 609

¹⁴ Besedin, D. V.; Ustynyuk, L. Y.; Ustynyuk, Y. A.; Lunin, V. V. Topics in Catal. 32 (2005) 47

¹⁵ Farcasiu, D. ; Lukinskas, P. J. Phys. Chem. A 106 (2002) 1619

¹⁶ Choi, S. H.; Lin, Z.; Xue, Z. Organometallics 18 (1999) 5488

¹⁷ Morton, L. A. ; Zhang, X. H. ; Wang, R. ; Lin, Z. ; Wu, Y. D. ; Xue, Z. L. J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 10208

¹⁸ Narbershuber, T. F.; Brait, T.; Seshan, K.; Lercher, J. A. J. Catal. 172 (1997) 127

¹⁹ Cho, H. G. ; Andrews, L. ; Marsden, C. Inorg. Chem. 44 (2005) 7634

²⁰ Suresh, C. H. ; Koga, N. Organometallics 23 (2004) 76

²¹ Crabtree, R. H. ; Siegbahn, P. E. M. ; Eisenstein, O. ; Rheingold, A. L. ; Koetzle, T. F. Acc. Chem. Res. 29 (1996) 348

²² Bau, R. ; Drabnis, M. H. Inorg. Chim. Acta 259 (1997) 27

²³ Maseras, F. ; Lledos, A. ; Clot, E. ; Eisenstein, O. Chem. Rev. 100 (2000) 601

²⁴ Jezequel, M. ; Dufaud, V. ; Ruiz-Garcia, M. J. ; Carrillo-Hermosilla, F. ; Neugebauer, U. ; Niccolai, G. P. ; Lefebvre, F. ; Bayard, F. ; Corker, J. ; Fiddy, S. ; Evans, J. ; Broyer, J. P. ; Malinge, J. ; Basset, J. M. *J; Am. Chem. Soc. 123*, (2001) 3520

Tableaux et illustrations

Tableau III-1 : Coordonnées cartésiennes des vecteurs de la maille élémentaire modèle de γ -Al ₂ O ₃	-
Tableau III-2 : Coordonnées cartésiennes des atomes de la maille élémentaire modèle de y-Al ₂ O ₃	-
Tableau III-3 : données énergétiques de la réaction test et paramètres géométriques du produit en fonction du	
nombre de couche du feuillet. Les paramètres géométriques sont définis sur la figure III-4.	_
Tableau III-4 : énergie de désorption d'une molécule d'eau depuis diverses surfaces	- '
Tableau III-5 : Récapitulatif des propriétés de la surface (110) tri-hydratée. Les différents types d'hydroxyles de	2
la surface sont représentés sur la figure III-11	-
Tableau III-6 : déplacement chimique calculé de quelques molécules présentant des liaisons Al-C, référencé pa rapport au TMS	r i -
Tableau III-7 : déplacements chimiques ${}^{13}C$ calculés et expérimentaux pour $Zr(CH_2tBu)_4$ et $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$.	-
68 -	
Tableau III-8 : Énergies de réaction pour la formation de (Al _s O)Zr(CH ₃) ₃ 69	' -
Tableau III-9 : barrière conformationnelle pour la rotation de $(Al_sO)Zr(CH_3)_3$ autour de la liaison $Zr-O$ selon	
le site de greffage 70	- 1
Tableau III-10 : Longueurs de liaisons (en $Å$) dans les cycles des états de transition à quatre centres des	
réactions successives lors du greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site $OH-\mu^l-Al_{IV}$ de la surface s3	-
Tableau III-11 : déplacements chimiques en RMN ¹³ C du produit de réaction de $Zr(CH_2tBu)_4$ avec Al_2O_{3-500} 7	'4
- Tableau III-12 : Énergies de réaction de formation de (Al _s O)W(CCH ₃)(CH ₃) ₂	-
Tableau III-13 : énergies d'adsorption de W(CCH ₃)(CH ₃) ₃ sur différents sites de la surface s3 77	· -
Tableau III-14 : Quelques données géométriques pour les états de transitions représentés sur la figure III-41.	
Les distances sont reportées en Å 80	- 1
Tableau III-15 : Déplacements chimiques calculés pour des modèles de complexes de W greffés sur alumine 8	2
- Tableau III-16 : fréquences de vibration d'élongation W–H dans différents hydrures de tungstène 106	-
Tableau III-B-1 : énergies relatives des complexes de chrome greffés 113	-

Figure III-1 : Énergie de la maille élémentaire de γ -Al ₂ O ₃ en fonction de son volume	53 -
Figure III-2 : Maille élémentaire du solide massif de γ -Al ₂ O ₃ (les atomes en bord de maille ont été répétés périodicité sur le bord opposé).	par 54 -
Figure III-3 : réaction test pour l'étude de l'effet du nombre de couche du feuillet sur les propriétés de la s	urface. 55 -
Figure III-4 : définitions des paramètres géométriques tests pour sonder l'effet du nombre de couches du fe sur les propriétés surfaciques.	èuillet 56 -
Figure III-5 : surfaces (110) de γ -Al ₂ O ₃ à divers taux d'hydratation	57 -
Figure III-6 : chemin d'énergie minimum pour la déshydratation de la surface (110) de γ -Al ₂ O ₃	57 -
Figure III-7 : réarrangement de surface préalable à la désorption d'eau.	57 -
Figure III-8 : Composition de la surface (x_N) en fonction du temps	59 -
Figure III-9 : nombre moyen de mailles de type \mathbf{s}_i dans un système macroscopique en fonction de la tempér sous ultra-vide ($P = 10^5$ Torr)	rature 61 -
Figure III-10 : exemple d'adduit acide-base de Lewis entre la surface et la pyridine. $d_{N-H} = 1,85 \text{ Å}$	61 -
Figure III-11 : désignation des différents hydroxyles de la surface tri-hydratée (s3).	62 -
Figure III-12 : produits d'adsorption dissociative de H ₂ sur la surface tri-hydratée. a. dissociation sur Al _V .	<i>b</i> .
dissociation sur Al _{IV} . Les flèches indiquent les atomes d'hydrogène issus de la dissociation	63 -
Figure III-13 : échange H ₂ O/H ₂ sur la surface tri-hydratée	63 -
Figure III-14 : adsorption dissociative de H_2 sur so	64 -
Figure III-15 : Structure des hydrures d'aluminium formés par dissociation de H_2 sur la surface s0 . a. prod dissociation sur Al_{III} ($\Delta E = -163 \text{ kJ.mol}^1$; $v_{Al-H} = 1920 \text{ cm}^{-1}$). b. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -6.5$	duit de 3
$kJ.mol^{-1}$; $v_{Al-H} = 1833 \text{ cm}^{-1}$). c. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -53 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $v_{Al-H} = 1910 \text{ cm}^{-1}$)	64 -
Figure III-16 : adsorption dissociative de CH_4 sur s0	65 -
Figure III-17 : structures des méthyle-aluminium issus de la dissociation de CH_4 sur $s0$. a. produit de	
dissociation sur Al_{III} ($\Delta E = -138 \text{ kJ.mol}^{-1}$). b. produit de dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -47 \text{ kJ.mol}^{-1}$). c. produ	it de
dissociation sur Al_{IV} ($\Delta E = -25 \text{ kJ.mot}^{-1}$)	65 -

	"
Figure III-18 : Agregat modele pour le calcul de deplacement chimique.	- 00 -
Figure III-19 : Neopentane dissocie sur la surface s0.	- 00 -
Figure III-20 : Structure des complexes modèles. a. $Zr(CH_3)_4$; b. $W(CCH_3)(CH_3)_3$	67 -
Figure III-21 : données expérimentales pour un complexe carbyne-alkyle de tungstène	67 -
Figure III-22 : densité d'état projetée sur les OA d du métal et les OA p des atomes de carbone des complexe	?S
modèles	- 68 -
Figure III-23 : reaction de formation du complexe de surface $(Al_sO)Zr(CH_3)_3$	- 69 -
Figure III-24 : produit de greffage mono-aluminoxy-zirconium I le plus stable sur la surface s3.	-70 -
Figure III-25 : Structure d'un état précurseur au greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site OH_{μ}^4 - Al_{IV} de la surface s	3
Figure III-26 : complexes de surface poly-aluminoxy. a. $(AlsO)_2Zr(CH_3)_2$ (2). b. $(AlsO)_3ZrCH_3$ (3)	-71 -
Figure III-27 : Complexes cationiques de zirconium sur la surface s3.	-71 -
Figure III-28 : Chemins énergétiques des réactions successives lors du greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site OH-	·µ'-
Al_{IV} de la surface s3.	-72 -
Figure III-29 : États de transition pour les réactions successives lors du greffage de $Zr(CH_3)_4$ sur un site OF	<i>Ι-μ</i> '-
Al_{IV} de la surface s3. Données géométriques reportées dans le tableau III-10	- 72 -
Figure III-30 : structure de 5', complexe cationique de zirconium au voisinage d'un alkyle-aluminium anioni	que.
	- 73 -
Figure III-31 : agrégat modèle pour le calcul de déplacements chimiques du produit de greffage de Zr(CH ₂ ta	Bu)4.
	- 74 -
Figure III-32 : attribution des signaux RMN ¹³ C du spectre du produit de greffage enrichi en ¹³ C sur les grou	upes
méthylènes des ligands néopentyles	- 75 -
Figure III-33 : Bilan de la formation du complexe de surface (Al _s O)W(CCH ₃)(CH ₃) ₂	- 76 -
Figure III-34 : produit de greffage mono-aluminoxy-tungstene le plus stable (6) sur la surface s3.	- 76 -
Figure III-35 : $W(CCH_3)(CH_3)_3$ adsorbé sur $OH-\mu^1$ - Al_{IV} de la surface s3. État précurseur à la formation du	
<i>complexe de surface</i> 6 . $d_{W-O} = 2,88 \text{ Å}$	· 77 -
Figure III-36 : Diagramme d'orbitales des fragments W(CH ₃) ₃ , CCH ₃ et W(CH ₃) ₃ (H ₂ O) et interactions possi	bles
entre ces fragments	- 77 -
Figure III-37 : Complexe résultant de l'optimisation de géométrie d'un complexe cationique de tungstène	
stabilisé par un hydroxyle	- 78 -
Figure III-38 : complexe 7 (Al ₃ O) ₂ W(CCH ₃)(CH ₃)	- 78 -
Figure III-39 : Différents chemins de réaction pour l'obtention d'un complexe (Al _s O)W(CCH ₃)(CH ₃) ₂	- 79 -
Figure III-40 : Chemin énergétique des réactions successives lors du greffage de W(CCH ₃)(CH ₃) ₃ sur un site	2
$OH-\mu^{l}-Al_{IV}$ de la surface s3.	- 79 -
Figure III-41 : États de transition des réactions de métathèse de liaisons σ conduisant à 6 et à 7	- 80 -
Figure III-42 : structure typique du produit de greffage de $W(CtBu)(CH_2tBu)_3$ sur une surface d'alumine gan	пта
prétraitée à 500°C	- 80 -
Figure III-43 : Structure des complexes $W(CtBu)(CH_2tBu)_2$ greffés sur des agrégats modèles de la surface po	our
le calcul de déplacement chimique	- 82 -
Figure III-44 : Interprétation du spectre RMN ¹³ C du produit de greffage sur γ -Al ₂ O _{3.500} de W(CtBu)(CH ₂ tB	$(u)_{3}$
sélectivement enrichi en ${}^{13}C$ sur les carbones liés au métal.	. 83 -
Figure III-45 : Densité d'états projetés sur les atomes Zr et W ainsi que sur les atomes liés à ces métaux dan	s les
complexes $(Al_{\circ}O)Zr(CH_{\circ})_{\circ}$ et $(Al_{\circ}O)W(CCH_{\circ})(CH_{\circ})_{\circ}$	- 84 -
Figure III-46 : Métathèse de liaison σ entre H_2 et le complexe 5	- 86 -
Figure III-47 : Complexe 8 $(Al_{c}O)_{2}ZrH(\mu-H)Al_{c}$	- 86 -
Figure III-48 : isomérisation de surface entre $(Al_{2}O)_{2}ZrH(u-CH_{2})Al_{2}$ et $(Al_{2}O)_{2}ZrH(CH_{2})$. 87 -
Figure III-49 : Chemin d'hydrogénation du complexe 5 jusau'au complexe 8	. 87 -
Figure III-50 \cdot migration d'un hydrogenation au comprete o jusqu'au comprete o	- 88 -
Figure III-51 · échange hydrure/hydroxyle	. 89 -
Figure III-52 : chaîne de H_{2} catalysant le transfert d'hydrure	. 89 -
Figure III-53 : activation du hutane nar le complexe (Al Ω) ₂ <i>T</i> rH(μ -H)Al (8)	. 90 -
Figure III-54 : produits de l'activation d'une ligison $C-H$ terminale du hutane par (Al Ω) ₂ TrH(u-H)Al (R) -	. 91 -
Figure III-55 : produit de l'activation d'une liaison $C-H$ d'un méthylène du butane par (Al O). 7rH(u-H)Al	(8) -
9] -	
Figure III-56 : réaction de Ballevle transfort à partir de l'intermédiaire 0	. 01 -
Figure III-57 : migration cis d'un hydrure sur un éthylène coordiné au cours de l'hydrogénolyse du hydrure	0^{1}
Figure III-58 : substitution nucléonhile d'un groupement éthyle du ligand hutyle par un hydrore, establisée n	72 - ar
in métal	. 97 -
Figure III-50 : a substitution nucléonhile en vour un ligand hubble le suite de réagtions conduisant au mêm	74 -
rigure 111-57. a. substitution nucleophile en y sur un ligand butyle. D. suite de reactions conduisant du mem	e 02
resultat que la substitution nucleophile en y sur un ligana dutyte	y3 -

Figure III-60 produit de la substitution nucléophile en γ sur le ligand butyle de l'intermédiaire 9
Figure III-61 : substitution nucléophile en β sur un ligand butyle.
Figure III-62 : isomérisation carbyne-alkyle/bis-carbène du complexe greffé 6
Figure III-63 : addition de la liaison $C-H$ terminale du propane sur le carbyne 6
Figure III-64 : Métathèse de liaisons σ entre la liaison C-H terminale du propane et une liaison C-W du
complexe 6
Figure III-65 : réactions de formation d'un alcène coordiné à partir d'un propyle-tungstène
Figure III-66 : rotation autour de la liaison $W=C$ du produit de β -H-abstraction
Figure III-67 : métallacyclobutanes. a. trans, issu de 13. b. cis, issu de 12.
Figure III-68 : chemin énergétique pour la métathèse des alcanes sur le catalyseur $(Al_sO)W(C-R)(R')_{2}$ 98 -
Figure III-69 : Propyle-aluminium issu de l'addition d'une liaison $C-H$ sur un Al_{III} de la surface s0
Figure III-70 : β-H élimination à partir d'un alkyle-aluminium99 -
Figure III-71 : déshydrogénation du propane sur l'alumine 100 -
Figure III-72 : métathèse π entre le propène et l'isomère biscarbène du catalyseur 6 : cyclisation 100 -
Figure III-73 : cycle catalytique pour la métathèse du propane par deshydrogénation sur l'alumine 101 -
Figure III-74 : structures des hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma. a. bishydrures de W(IV) ; b.
bishydrures de W(VI); c. trishydrures de W(VI); d. trishydrures de W(VI); e. tetrakishydrure de W(VI) 103 -
Figure III-75 : énergies relatives des hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma 104 -
Figure III-76 : hydrure de tungstène le plus stable (21) 104 -
Figure III-77 : modélisation du spectre infrarouge de l'hydrure de tungstène greffé. a. spectre expérimental ; b.
spectre modèle ; c. décomposition du spectre modèle en somme de gaussiennes 106 -
Figure III-78 : formation d'un hydrure de tungstène par métathèse de liaisons σ H–H/W–C 107 -
Figure III-79 : produit de l'addition de H_2 sur le carbyne de $(Al_sO)W(CCH_3)(CH_3)_2$ 107 -
Figure III-A-1 : Modèle de désorption à température programmée d'eau sur une surface (110) de γ -Al ₂ O ₃ pour
différentes valeurs τ de la durée des plateaux de température. r: vitesse de désorption (nombre de molécules
désorbées par unité de température) 109 -
Figure III-B-1 : complexes issus du greffage de $Zr(Cp)(CH_3)_3$. Énergies relatives entre parenthèses en $kJ.mot^{-1}$
112 -
Figure III-B-2 : complexes $(Al_{Q})_{Cr}(CH_{2}tBu)_{3}$ dans l'état triplet, a. complexe neutre : h. complexes cationiques.

Figure III-B-2 : complexes (Al_sO)_xCr(CH₂tBu)₃ dans l'état triplet. a. complexe neutre ; b. complexes cationiques. - 113 -

Partie IV : Conclusions et perspectives

Sommaire

1. Bilan des apports de l'étude	- 120 -	
1.1. Compréhension des systèmes chimiques étudiés	- 120 -	
1.2. Apports au modèle d'alumine	- 122 -	
1.3. Point de vue général	- 123 -	
2. Pour aller de l'avant	- 125 -	
2.1. d'un point de vue de la modélisation	- 125 -	
2.2. d'un point de vue expérimental	- 126 -	

1. Bilan des apports de l'étude

Les résultats présentés dans la partie III ont apporté des réponses, parfois incomplètes, aux questions posées lors de l'établissement du projet qui a donné lieu à cette thèse et rappelées dans la partie I. Les difficultés rencontrées pour répondre à ces questions (choix des surfaces modèles adaptées, interprétation exhaustive des données expérimentales, valeurs absolues des barrières énergétiques mises en jeu dans les différents processus) ont été l'occasion de "dérives" par rapport à la ligne fixée qui se fondait à l'origine sur le modèle d'alumine de M. Digne et à un travail de réflexion sur la modélisation même des surfaces qui, on l'a vu tout au long de la partie III, a plus qu'un rôle de ligand spectateur dans la chimie organométallique de surface. Les travaux effectués ont donc une portée variable qui touche différents niveaux de la chimie :

- Le niveau très précis et pointu des complexes organométalliques greffés sur l'alumine ;
- Le niveau plus large de la modélisation de l'alumine, catalyseur et support de catalyseur largement répandu au-delà du monde de la chimie organométallique de surface ;
- Le niveau général des concepts acceptables en chimie, les apports à ce niveau restant à la mesure de ce qu'il est faisable en trois années de travail d'un chercheur débutant.

La présentation du bilan de cette étude suivra cette hiérarchisation des niveaux pour rationaliser au mieux l'importance relative des résultats obtenus.

1.1. Compréhension des systèmes chimiques étudiés

Cette étude centrée sur la chimie organométallique de surface a montré que l'on pouvait, grâce à la DFT, améliorer la compréhension globale des phénomènes de greffage de complexes de métaux de transition sur des surfaces d'oxyde plus ou moins hydratées ainsi que de la réactivité de ces complexes, et ce en lien étroit avec l'état d'hydratation de la surface, ce qui est peu courant dans les études existantes à ce jour. La mise en évidence des structures de complexes organométalliques greffés sur l'alumine a été possible en combinant plusieurs approches :

- Étude thermodynamique visant à la comparaison des énergies des structures possibles ;
- Étude cinétique visant à la détermination de chemins de réaction qui a permis d'écarter certaines voies de greffage et d'hydrogénation de complexes ;
- Modélisation des propriétés spectroscopiques des structures envisageables suite aux deux études citées ci-dessus ;
- Comparaison aux résultats expérimentaux.

La mise en œuvre de cette méthodologie en quatre étapes a été l'occasion d'utiliser différents outils de modélisation, différents codes de calcul et a permis une interaction forte avec les personnes impliquées dans la partie expérimentale du projet. L'aboutissement de cette démarche dans le domaine de la chimie organométallique se matérialise ici par les conclusions suivantes.

Les complexes organométalliques ont des comportements différents vis-à-vis des oxydes qui dépendent fortement de l'électronégativité du centre métallique, celui-ci déterminant la capacité du complexe à former des espèces cationiques sur la surface. Les séparations de charges sur les surfaces, bien que pressenties par le passé n'avaient jamais été prouvées de façon probante : c'est ici chose faite puisqu'on a montré que le greffage de $Zr(CH_2tBu)_4$ (présentant un métal peu électronégatif) sur des surfaces d'alumine gamma partiellement hydroxylées donne une séparation de charge sous forme de complexe cationique de zirconium et d'alkyle-aluminium de surface anionique. Ceci a également été

prouvé dans le cas des hydrures de zirconium greffés sur alumine. Un métal plus électronégatif comme le tungstène ne donne pas lieu à ce phénomène de séparation de charge.

Le comportement des complexes organométalliques vis-à-vis des surfaces d'oxyde plus ou moins hydroxylées dépend également fortement de la flexibilité de ces complexes : la surface, d'hapticité variable, peu coordiner plus ou moins le complexe mais elle présente une certaine rigidité. De fait, si le complexe organométallique présente également une rigidité marquée, le caractère polydentate de la surface ne pourra pas s'exprimer facilement et le complexe ne pourra pas former plus d'une liaison avec la surface. C'est le cas du complexe W(CtBu)(CH₂tBu)₃ dont le greffage sur l'alumine gamma partiellement hydroxylée donne lieu à la formation d'un complexe mono-aluminoxy du fait de la présence du ligand carbyne, peu flexible, alors que la disparition de cette contrainte par hydrogénation permet d'augmenter l'hapticité de la surface pour donner un trishydrure de tungstène présentant quatre liaisons avec la surface. De même $Zr(CH_2tBu)_4$, plus flexible, donne un complexe bisaluminoxy. La nature du métal ne semble pas être un facteur pertinent pour commander l'hapticité de la surface.

La modélisation de la spectroscopie (IR et RMN) des complexes greffés a eu deux intérêts majeurs. Le premier réside dans une identification plus formelle des structures de surface en lien avec l'expérience. L'autre concerne l'interprétation de la spectroscopie RMN ¹³C des complexes greffés sur l'alumine ou la silice-alumine. On a en effet montré que la géométrie autour d'un alkyle-aluminium affecte fortement le déplacement chimique du carbone lié à l'aluminium : un alkyle-aluminium avec une géométrie octaédrique ou pyramide à base carrée autour de l'atome d'aluminium donnera un déplacement chimique du ¹³C supérieur à celui d'un alkyle-aluminium avec une géométrie tétraédrique autour de l'atome d'aluminium. L'écart est plus ou moins grand selon le type d'alkyle. On a pu ainsi montrer qu'un néopentyle-aluminium ne donne pas nécessairement un signal entre 30 et 20 ppm, comme il était admis par le passé, puisque des signaux vers 100 ppm peuvent aussi être attribués à ce type d'espèce. À la lumière de cette étude, certaines interprétations de la littérature pourront sans doute être revues et améliorées.

L'obtention de complexes greffés passe essentiellement par des métathèses de liaisons σ dans le cas de complexes ayant initialement des liaisons simples métal-carbone. Ce processus est assez activé lorsque le complexe possède des contraintes géométriques : ligand carbyne peu flexible ou liaison métal-surface imposant des contraintes sur l'approche du complexe face au site de liaison potentiel pour former des complexes bisaluminoxy. La combinaison des deux est un élément important du blocage à la structure mono-aluminoxy lors du greffage de W(CtBu)(CH₂tBu)₃. Ces métathèses de liaisons σ ne sont pas le seul processus pouvant avoir lieu sur les surfaces : un processus moins activé peut affecter la structure finale de la réaction de greffage. C'est le cas pour Zr(CH₂tBu)₄ où les réactions d'isomérisation pour donner des séparations de charge peuvent s'avérer plus rapides que les réactions de métathèse σ . Dans les deux exemples de greffage étudiés, nous avons pu montrer que le produit obtenu est toujours le produit cinétique puisqu'il existe toujours une espèce plus stable dont les caractéristiques spectroscopiques modélisées ne correspondent pas aux résultats expérimentaux.

La réactivité de la fonction carbyne est assez faible : dès qu'elle est impliquée dans une réaction faisant intervenir le recouvrement d'une orbitale p d'un élément de la deuxième période comme O ou C, la réaction est défavorisée. En revanche, sa réactivité avec H_2 est assez élevée. Ceci constitue un élément important dans une stratégie de synthèse : le carbyne est un élément de protection du centre métallique, cette protection pouvant être supprimée par réaction avec le dihydrogène. Il faut tout de même être prudent avec un réactif comme H_2 puisque les ligands que sont les surfaces réagissent également avec ce réactif sur des sites non affectés par la complexation.

La compréhension de la structure des complexes organométalliques greffés est un pas important vers la compréhension de leur réactivité vis-à-vis des alcanes. La notion de catalyse hétérogène mono-site est ici au cœur de la discussion. On a pu voir que les structures greffées présentaient une certaine diversité du fait de l'inhomogénéité de la structure de la surface préalablement au greffage. Cette diversité, qui met en défaut le principe de catalyse mono-site à première vue, n'est pourtant pas un facteur de baisse de sélectivité des réactions catalysées. Elle ne modifie pas drastiquement la structure du complexe greffé au niveau de son site actif. Il en résulte que des sites de surface différents donnent des complexes très similaires ayant la même réactivité, contrairement au cas des différents sites envisageables en catalyse hétérogène classique.

On note tout de même que la notion de catalyse mono-site est mise en défaut dans le cas de l'alumine du fait de la forte réactivité de la surface vis-à-vis des alcanes et de H₂. Ainsi, la réaction de métathèse du propane catalysée par (Al_sO)W(CtBu)(CH₂tBu)₂ est une catalyse bifonctionnelle et bisite, la surface étant un catalyseur de déshydrogénation du propane en propène et le complexe étant un catalyseur de métathèse de l'oléfine formée. Dans le cas de l'hydrure de tungstène, la surface ne doit pas être le catalyseur principal de déshydrogénation car c'est l'étape limitante de la métathèse par le complexe (Al_sO)W(CtBu)(CH₂tBu)₂ et que la catalyse par l'hydrure de tungstène est bien plus efficace. On peut penser que la catalyse de métathèse du propane par les hydrures de tungstène greffés est une catalyse mono-site en terme de précurseur de catalyseur mais qu'il y a une ségrégation des sites en deux familles, l'hydrure se comportant d'un côté en catalyseur de déshydrogénation et de l'autre en catalyseur de métathèse des oléfines : on aurait une catalyse mono-site bifonctionnelle.

Dans le cas de l'hydrogénolyse des alcanes par les hydrures de zirconium, la notion de catalyse mono-site est valable dans un sens plus strict que pour la métathèse du propane sur les complexes de tungstène. De fait, on a pu comprendre pourquoi le changement de ligand surfacique affectait la réactivité : un bishydrure de zirconium sur alumine voit la réactivité de l'un de ses hydrures amoindrie par son interaction avec les atomes d'aluminium de la surface. Ceci n'est pas observé sur la silice qui n'a pas la capacité d'engendrer des séparations de charge en surface comme l'alumine du fait de l'absence de sites acide de Lewis sur la silice et qui donne donc lieu à des complexes greffés plus réactifs.

Dans l'ensemble des réactions traitées, une constante apparaît : la réactivité propre de la surface est un facteur non négligeable et on ne peut pas considérer l'alumine comme un support passif. Des sites acides y côtoient des sites basiques et même si cette remarque peut sembler une évidence, elle est trop souvent mise de côté par souci de simplicité alors que la poly-fonctionnalité de la surface d'alumine est au cœur de sa réactivité. Par la prise de conscience de cet état de fait, une certaine expertise a été acquise sur le greffage de deux complexes organométalliques sur alumine. Elle a été l'occasion de sondages rapides d'autres systèmes. Avec peu de calculs, on est maintenant en mesure d'apporter des éléments de réponse à des questions de structure et de réactivité de divers complexes greffés sur alumine de façon à mieux les comprendre pour aiguiller leur amélioration.

1.2. Apports au modèle d'alumine

L'étude de la réactivité de la surface d'alumine face à des complexes organométalliques a conduit à plusieurs questions concernant la validité du modèle de surface utilisé. La relation univoque entre taux d'hydratation et température de prétraitement de l'alumine a été mise en doute au cours de l'étude. Ceci a donné lieu à l'étude du comportement cinétique de la surface vis-à-vis des réactions d'hydratation/déshydratation. On en conclut que la relation univoque développée par M. Digne reste valable puisque les processus envisagés ne sont pas activés. Ceci accroît la portée du modèle qui a été ainsi complété.

Toutefois, des incohérences subsistant, on a été porté vers un examen de la surface au-delà de la périodicité du modèle qui était commandée par des contingences techniques. La notion de défaut a fait son apparition dans le modèle par deux portes très différentes :

- La thermodynamique statistique ;
- La réactivité face à des molécules sondes.

Si le premier point n'a pas donné tous les résultats escomptés, le deuxième s'est avéré un outil puissant qui, par un dialogue étroit entre modélisation et expérience, a permis la mise en évidence des défauts de la surface : des sites acides de Lewis fort issus d'une inhomogénéité de l'hydratation de la surface qui ne s'explique pas par le modèle thermodynamique de M. Digne, ni par l'extension cinétique qu'on lui a apposé. Il est proposé que la surface présente une faible concentration de défauts d'hydratation. Ces défauts peuvent être associés à une inhomogénéité de structure de l'alumine ou à la difficulté d'obtenir une hydratation complète, les molécules d'eau rentrant en collision principalement avec des zones hydratées en fin de réaction d'hydratation.

La modélisation directe des défauts prouvés ici reste assez difficile : il faudrait calculer une super-cellule d'une trentaine de mailles élémentaires avec un seul défaut par super-cellule pour reproduire les taux de défauts évalués expérimentalement.

1.3. Point de vue général

On a déjà cité le phénomène de séparation de charges sur la surface au § 1.1. Ce processus chimique doit pouvoir s'étendre pour accéder au rang de concept général en chimie. De la même façon qu'on classe les solvants selon leur polarité, leur pouvoir ionisant et leur pouvoir dissociant, on doit pouvoir en faire de même des surfaces. Dans une telle classification, l'alumine gamma se placerait comme surface ionisante et dissociante puisqu'elle dissocie l'eau, H_2 , les alcanes, les liaisons métal-carbone... La dissociation s'accompagne d'une plus ou moins grande ionisation. On peut déjà mettre en regard de l'alumine une surface classique en catalyse : la silice est non ionisante et peu dissociant. On note que le pouvoir dissociant des surfaces ne se compare pas directement au pouvoir dissociant d'un solvant : le pouvoir dissociant du solvant s'accompagne nécessairement d'un fort pouvoir ionisant ce qui n'est pas le cas des surfaces qui peuvent dissocier sans ioniser. La construction d'une échelle classant les différentes surfaces d'intérêt pourrait s'avérer un outil pratique pour le chimiste.

On a pu se rendre compte que le pouvoir ionisant et dissociant de l'alumine était fortement lié à ses défauts. Ces défauts constituent des éléments nouveaux de la chimie puisqu'on ne connaissait jusqu'à présent pas de molécule présentant un atome d'aluminium au degré +III, tricoordiné plan. La chimie de surface est une source de variété dans la chimie en général puisque l'état solide permet la stabilisation d'espèces introuvables en solution et l'isolation des espèces réactives. Les atomes d'aluminium que l'on vient de citer ne sont qu'un des exemples qui ressortent de cette étude : on peut également noter les hydrures de tungstène dont la présence en solution n'est pas envisageable du fait de leur très grande réactivité. D'autres exemples sont à trouver qui placent la chimie de surface au cœur de la chimie en général, comme réservoir potentiel d'une réactivité sans égal dans le reste de la chimie.

Le dernier point notoire de cette conclusion a trait au comportement du chimiste vis-à-vis de l'information dont il dispose. On a noté qu'un spectre RMN ¹³C simple pouvait en fait correspondre à un système très compliqué et une grande variété de structures et inversement, un spectre compliqué peut s'expliquer simplement avec une structure unique. C'est une limitation des spectroscopies qui apparaît là et qui doit alerter le chimiste à une époque où la spectroscopie au sens large est devenu le moyen de prédilection pour l'identification des structures et a tendance à se placer au niveau de la preuve définitive de tout. Sa confrontation à d'autres techniques reste une étape nécessaire qui disparaît malheureusement des publications récentes. Or on a bien vu au cours de cette étude qu'aussi bien la modélisation que le vieux procédé des sondes réactives restent les seuls moyens de connaître finement des systèmes pour lesquels la combinaison des spectroscopies ne suffit pas, voire se trompe. L'utilisation de la modélisation en outil de routine manque encore au chimiste d'aujourd'hui alors que

les moyens dont on dispose à l'heure actuelle en font déjà un outil performant. D'un autre côté, il faut que le monde de la chimie expérimentale accepte que les réponses de la chimie théorique ne soit pas immédiates. Peut-être les chimistes théoriciens n'ont-ils pas encore su vulgariser leurs techniques pour les porter au niveau des techniques plus classiques de la chimie : il faut parler au monde de la chimie expérimentale avec son langage et ne pas rester cloîtré dans le petit monde fermé de la mécanique quantique et de la physique statistique de façon que la chimie théorique acquière ses lettres de noblesse au sein de la science, non pas comme domaine de pointe réservé à une "élite" mais plutôt comme domaine large qui a su apporter à la science ce dont elle avait besoin pour avancer.

Ad augusta per angusta - V. Hugo (1802-1885)

2. Pour aller de l'avant...

Le travail présenté a été l'occasion de la formulation d'hypothèses qu'on se propose de synthétiser ici pour en faire un projet autour de la suite à donner à cette étude. Les idées qui émergent sont classées en deux catégories :

- Études théoriques à mettre en œuvre pour aller plus loin dans la modélisation de l'alumine et des réactions des complexes greffés sur ce support
- Études expérimentales à mettre en œuvre pour valider le modèle proposé ou pour fournir des données nécessaires à l'élaboration d'un modèle de réactivité au-delà de ceux déjà présentés ici.

2.1. d'un point de vue de la modélisation

La conclusion a largement souligné l'importance de l'identification des défauts de la surface comme élément d'avancée à divers niveaux. Il reste cependant un travail important à faire sur ce point puisque l'origine des défauts nous échappe encore. Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'avancer dans ce domaine :

- Le modèle thermodynamique utilisé n'est peut-être pas le plus adapté pour l'étude envisagée et une plus grande expertise en physique statistique serait sans doute un atout de poids pour retravailler sur le modèle proposé.
- Il a été noté que l'entropie configurationnelle qui ressort du modèle de physique statistique développé ici ne suffit pas à compenser les fortes différences d'énergies entre les surfaces à divers taux d'hydratation pour les faire coexister. Peut-être que ces différences d'énergie sont à reconsidérer à la lumière d'une éventuelle reconstruction de la surface : on pourrait envisager que les défauts ne sont présents que sous une forme stabilisée et ne s'expriment que sous l'action d'une molécule réactive. La dynamique *ab initio* constituerait peut-être un outil intéressant pour cette étude.

En lien avec cet affinement de la structure de la surface, on pourra envisager une amélioration du modèle de désorption à température programmée de façon à mieux décrire le caractère continu du phénomène de désorption.

En dehors de ces considérations de chimie de l'alumine, le modèle actuel reste une base acceptable pour une avancée dans le domaine de la chimie organométallique de surface qui pose encore quelques questions.

La réaction de métathèse du propane sur les hydrures de tungstène n'a pas été sondée mais tous les outils sont à présent rassemblés pour mener à bien cette étude. Le caractère mono-site bifonctionnel de la catalyse sera à vérifier et à comparer avec la catalyse bi-site bifonctionnelle mis en évidence pour la métathèse du propane sur les complexes perhydrocarbyle-tungstène.

L'extension de l'étude menée ici à d'autres systèmes organométalliques greffés serait intéressante pour valider complètement les concepts généraux énoncés en conclusion. Cette démarche a déjà été entreprise sur quelques cas mais le support alumine a été une constante de l'étude : la modélisation d'autres support permettrait de mieux comprendre la réactivité de ces systèmes et d'approfondir les aspects développés sur les questions de flexibilité et mobilité des complexes sur les surfaces pour comprendre des phénomènes comme le frittage du tungstène lors de l'hydrogénation du complexe perhydrocarbyle greffé sur silice.

2.2. d'un point de vue expérimental

L'échange modélisation/expérience a été un des points fort des quelques années de travail qui ont préludé à l'élaboration de ce texte. Pour continuer dans l'esprit qui a été le nôtre au cours de cette période, voici quelques propositions du théoricien à l'expérimentateur pour que l'ensemble de l'étude tende vers ce qu'il est possible de faire de mieux.

D'abord, concernant l'étude de la surface, on a pu montrer que le comportement en désorption à température programmée était un moyen de sonder la cinétique et la structure surfacique. À notre connaissance, aucune expérience de désorption n'a été menée autrement qu'en condition thermodynamique avec des vitesses de chauffe assez lentes. Il serait intéressant de réaliser ces expériences hors conditions thermodynamiques pour avoir accès au comportement cinétique de la surface et valider l'approche qui a été proposée. Une meilleure connaissance du "ligand" surface ne pourra qu'être bénéfique dans l'avancée en chimie organométallique de surface.

On a également rencontré quelques soucis de modélisation de la cinétique et de la thermodynamique de désorption d'eau au cours des pré-traitements de la surface dans la mesure où la pression partielle d'eau dans le dispositif expérimental n'est pas connue : la mise en place de protocoles visant à déterminer cette grandeur permettrait une validation définitive du modèle de surface ou pourrait conduire à son amélioration.

Viennent maintenant quelques propositions concernant la chimie organométallique de surface pour finir proprement l'étude présentée ici.

La mobilité des structures de surface a été un argument fort pour interpréter les résultats de la chimie organométallique de surface. Des effets de désordre ont été mis en évidence par le modèle mais leur confirmation expérimentale n'existe pas à ce jour. On peut penser à l'établissement de protocoles mettant en jeu les basses températures pour comprendre si le désordre observé est un désordre structural issu de la nature même de la surface ou si le désordre est un effet de mobilité (migrations de surface, effets conformationnels...) : si le désordre est intrinsèque à la structure, il n'évoluera pas avec la température alors que le désordre issu de la mobilité des espèces de surface pourrait être supprimé à basse température où la cinétique est plus lente.

La caractérisation complète des hydrures de tungstène greffés sur alumine gamma reste à faire : la modélisation a permis de proposer une structure de trishydrure sur la base de la thermodynamique et des propriétés spectroscopiques vibrationnelles des divers complexes envisageables. La RMN ¹H de routine n'a pas permis d'obtenir des renseignements sur la structure de ces hydrures mais la mise en place d'une méthodologie spécifique serait sans doute un moyen de confirmer les résultats de la modélisation.

Concernant la réactivité des complexes greffés, la modélisation a mis le doigt sur l'importance de la surface et de ses défauts : une étude plus poussée de la réactivité de l'alumine vis-à-vis des alcanes permettrait sans doute de mieux comprendre les phénomènes de surface et de les isoler des processus ayant lieu sur les complexes greffés.

L'ensemble de ces propositions théoriques et expérimentales est maintenant aux mains de ceux qui sauront se plonger dans ce domaine qui, par son ampleur, est susceptible d'intéresser tout chimiste. L'esprit de cette étude peut être prolongé si le théoricien garde en tête qu'il doit être à l'écoute des questions pratiques de l'expérimentateur et si l'expérimentateur garde un peu de confiance dans les résultats de la modélisation.

Major e longinquo reverentia – Tacite (ca. 55-120)

Approches Modèles de la Structure, de la Réactivité et de la Spectroscopie de Complexes Organométalliques Greffés sur Alumine Gamma

Les complexes organométalliques greffés sur des oxydes (chimie organométallique de surface) ont une réactivité intéressante vis-à-vis de la métathèse et de l'hydrogénolyse des alcanes. Des questions se posent sur la réaction de greffage d'une part, sur la nature du complexe greffé et ses modes de réaction d'autre part.

La mise en œuvre de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité a permis d'étudier les réactions de greffage de $Zr(Np)_4$ et $W(CtBu)(Np)_3$ sur γ -Al₂O₃. Les structures des complexes greffés modèles ont été mises en évidence sur différents sites de la surface hydratée en tenant compte des défauts de surface. Les énergies de greffage ont été reliées aux propriétés acides et vibrationnelles des hydroxyles de surface ce qui a permis d'accéder à une justification de la régiosélectivité du greffage des complexes organométalliques sur la surface. Les structures modèles des complexes greffés ont été validées par comparaison des propriétés RMN expérimentales et modélisées. L'étude des mécanismes réactionnels conduisant à l'espèce greffée a montré que les chemins de plus basse énergie font intervenir la métathèse de liaisons σ entre une liaison métalcarbone du complexe et une liaison oxygène-hydrogène de la surface. La différence de structure des complexes greffés a été expliquée par des raisons cinétiques.

La réactivité des complexes greffés vis-à-vis de H_2 et des alcanes a été sondée : les structures modèles des hydrures de Zr et W sur alumine ont été comparées aux résultats expérimentaux pour aboutir au meilleur accord. Plusieurs mécanismes ont été envisagés pour l'hydrogénolyse des alcanes catalysée par les hydrures de Zr et pour la métathèse des alcanes catalysée par les perhydrocarbylestungstène. Le rôle de la surface dans ces mécanismes a été mis en évidence.

Ż

Model Approach of Structure, Reactivity and Spectroscopy of Organometallic Complexes Grafted on Gamma Alumina

Organometallic complexes grafted on oxydes (surface organometallic chemistry) present an interesting activity toward alkane metathesis or hydrogenolysis. However, some questions remain unanswered in the field of the nature of the grafting reaction and of the structures of the complexes and their action modes.

Grafting reactions of $Zr(Np)_4$ and $W(CtBu)(Np)_3$ on γ -Al₂O₃ have been studied by calculations performed on the framework of density functional theory. The structures of the grafting complexes have been identified taking into account the defects of the surface. Grafting energies have been correlated with surface hydroxyls acidities and vibration frequencies in order to explain the regioselectivity of the grafting. The model structures of the grafted complexes have been confirmed by the comparison of experimental and model NMR properties. Minimum energy reaction pathways have been identified, showing the importance of σ -bond metathesis between metal-carbon bond and oxygen-hydrogen bond in the grafting process. Differences between metals have been explained by kinetic considerations.

The reactivity of the grafted complexes with H_2 or alkanes has been studied: properties of model metal-hydrides have been compared to experimental data to identify the structures. Several mechanisms have been envisaged for alkanes hydrogenolysis by zirconium hydrides and for alkanes metathesis on perhydrocarbyl-tungsten. The role of the surface has been pointed out in these processes.