



# THÈSE

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline : *Chimie* Spécialité : *Physico-Chimie Théorique*

---

Présentée et soutenue par *Nicolas Susperregui*

Le 05 Novembre 2010

**ÉTUDE THÉORIQUE DE LA POLYMÉRISATION D'ESTERS PAR VOIE  
ORGANOMÉTALLIQUE ET ORGANIQUE**

---

## JURY

**François Nief**

Directeur de Recherche au C.N.R.S., École Polytechnique, Palaiseau, France (Rapporteur)

**Odile Eisenstein**

Directrice de Recherche au C.N.R.S., Montpellier, France (Rapporteuse)

**Sophie Guillaume**

Chargée de Recherche au C.N.R.S., Rennes, France (Examinatrice)

**Michel Étienne**

Professeur à l'Université Toulouse III, Toulouse, France (Examinateur)

**Christophe Navarro**

Ingénieur de Recherche, Arkema France, Lacq, France (Examinateur)

**Laurent Maron**

Professeur à l'Université Toulouse III, France (Directeur de Thèse)

---

École doctorale : *Sciences de la matière*

Unité de recherche : *LPCNO (UMR 5215)*



*Il faut toujours viser la lune, car même en cas d'échec, on atterrit dans les étoiles.*

Oscar WILDE



# Remerciements

Après ces années qui ont abouti au manuscrit qui suit, il est tout naturel pour moi de remercier les personnes qui m'ont aidé, conseillé, accompagné pour cette aventure.

Mes premiers remerciements sont bien entendu adressés à mon directeur de thèse, Laurent, qui a bien voulu m'accepter en cours de route. Je le remercie pour ses conseils, ses idées, son écoute attentive et aussi sa bonne humeur avec ses petites taquineries concernant mes origines et ma patrie rugbystique (oui je suis basque, biarrot et supporter du Biarritz Olympique et en plus fier de l'être!!). Je le remercie aussi d'avoir pu réunir, avec moi, un bon jury qui a su animer, au cours de ma soutenance, des discussions enrichissantes. Je leur suis reconnaissant d'avoir rapporté, jugé et corrigé mon travail.

Je remercie aussi les autres membres du LPCNO en leur souhaitant bon courage dans leurs travaux. Merci à Romuald, notre directeur de groupe, qui a su animer, former une cohésion dans l'équipe et nous instruire pour notre acquisition de savoir de chercheur grâce à ses nombreux conseils et critiques constructives. Merci à Franck, Lionel et Iann, les autres permanents du groupe, pour leur sympathie et leurs conseils. Une pensée pour les membres du laboratoire que j'ai croisés quelques minutes ou plus. Je pense notamment à Frédérick, notre super secrétaire-gestionnaire (bon courage pour la suite), à Mohammed, notre super réparateur (bonne chance pour ta nouvelle aventure), à Xavier, notre co-directeur de laboratoire, et à Michèle et Valérie, les secrétaires de département. Une pensée aussi pour les thésards et post-docs des autres équipes : Étienne (ça sent toujours l'azote ?), Éric, Régis, Valérie, Thomas, Arnaud, Lise-Marie, Maria, Damien (LHFA). Bon courage pour la suite.

Je n'oublie pas non plus ceux qui m'ont amené là où je suis désormais, mes formateurs de Bordeaux. Un grand merci au Professeur Jean-Claude Rayez, mais aussi Cédric Crespos, Pascal Larregaray, Frédéric Castet, Alain Fritsch, Daniel Liotard, Ludovic Martin-Gondre, Grégoire Guillon pour m'avoir donné le goût de la chimie théorique. Bon courage dans vos entreprises personnelles.

Je tiens à remercier mes collègues qui sont devenus pour certains de bons amis : Iker (Ikerebenço), Maxime (Max), Noémi (Nonoémi), Chiara, Amalia, Thomas (le vrai-faux breton), Ahmed, Ludovic et Tao. Mais aussi Émilie (Maman la Tueuse) et le petit Diego, Guillaume (Gui-gui) et Damien, pour les super soirées que l'on a passées ensemble. Un merci tout particulier à ma collègue qui me suit (ou que je suis) depuis un petit moment déjà : Léa (Léa-chan ou Dr Zoïdeberg au choix). Une pensée pour mes amis de Bordeaux qui m'ont soutenu malgré les kilomètres : Laure (ma petite sœur), Clarisse (ma binôme), Xavier (M. Monceyle), Arnaud (M. NaOH), Laëtitia (Latitia ou Lascarde, au choix aussi), Élodie, Philippe (mon beau-frère du coup), Maud (Mô), Aurélie et Philippe (nos chers amis Belges). Merci d'avoir été présents avec moi.

Enfin, ma dernière pensée est adressée aux personnes les plus chères à mes yeux : mes parents et mes frères, ma famille proche. Merci pour votre soutien de tous les instants durant ses huit années loin de ma maison.

Nicolas



# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>I État de l'art : de la polymérisation classique vers la polymérisation par ouverture de cycle</b>	<b>3</b>
<b>1 La polymérisation</b>	<b>7</b>
1.1 Généralités . . . . .	7
1.2 Les différentes étapes lors de la polymérisation en chaîne . . . . .	9
1.3 Les différents types de polymérisation en chaîne . . . . .	10
1.3.1 Polymérisation radicalaire . . . . .	11
1.3.2 Polymérisation anionique . . . . .	12
1.3.3 Polymérisation cationique . . . . .	13
1.3.4 Polymérisation par complexe de coordination . . . . .	14
1.4 Conclusion . . . . .	15
<b>2 La polymérisation des esters</b>	<b>17</b>
2.1 La polymérisation des esters linéaires . . . . .	17
2.2 La polymérisation par ouverture de cycle . . . . .	18
<b>3 Les polyesters étudiés</b>	<b>21</b>
3.1 La polycaprolactone PCL . . . . .	21
3.1.1 Les catalyseurs métalliques . . . . .	22
3.1.2 Les catalyseurs organiques et les systèmes enzymatiques . . . . .	23
3.2 L'acide polylactique PLA . . . . .	23
3.3 Le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA . . . . .	24
<b>II Méthodologie</b>	<b>27</b>
<b>1 Outils théoriques</b>	<b>31</b>
1.1 Bases de la Chimie quantique . . . . .	31
1.1.1 Opérateur Hamiltonien et équation de Schrödinger . . . . .	31
1.1.2 Approximation Born-Oppenheimer . . . . .	32
1.1.3 Principe variationnel . . . . .	32
1.1.4 Approximation orbitalaire . . . . .	33
1.1.5 Méthode Hartree-Fock . . . . .	34
1.1.6 Approximation LCAO ( <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> ) . . . . .	35

1.1.7	Bases d'orbitales atomiques . . . . .	36
1.2	La DFT : Théorie de la Fonctionnelle Densité . . . . .	37
1.2.1	Origines de la DFT . . . . .	38
1.2.2	Théorèmes fondamentaux . . . . .	39
1.2.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) . . . . .	39
1.2.2.2	Méthode de Kohn et Sham (1965) . . . . .	40
1.2.3	Approximations . . . . .	42
1.2.3.1	Approximation de densité locale ( <i>Local Density Approximation - LDA</i> ) . . . . .	42
1.2.3.2	Approximation des Gradients Généralisée ( <i>Generalized Gradient Approximation - GGA</i> ) . . . . .	43
1.2.3.3	Au-delà de GGA : les Fonctionnelles hybrides . . . . .	43
1.3	Relativité et pseudopotentiels . . . . .	44
1.3.1	Équation de Dirac . . . . .	44
1.3.2	Effets relativistes scalaires . . . . .	45
1.3.3	Potentiels effectifs atomiques . . . . .	45
1.3.3.1	Approximation à cœur gelé . . . . .	45
1.3.3.2	Potentiels modèles . . . . .	46
1.3.3.3	Pseudopotentiels . . . . .	46
<b>2</b>	<b>Outils théoriques d'analyse</b> . . . . .	<b>47</b>
2.1	Calculs de Thermochimie : méthode . . . . .	47
2.1.1	Composante translationnelle . . . . .	48
2.1.2	Composante électronique . . . . .	48
2.1.3	Composante rotationnelle . . . . .	49
2.1.4	Composante vibrationnelle . . . . .	49
2.2	Étude sur la densité électronique . . . . .	50
2.3	Choix de la méthode de calcul employée . . . . .	51
2.3.1	Traitement général . . . . .	51
2.3.2	Cas des lanthanides . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Données générales pour les réactions</b> . . . . .	<b>53</b>
<b>III</b>	<b>Polymérisation organométallique</b> . . . . .	<b>57</b>
<b>1</b>	<b>Polymérisation de l' <math>\epsilon</math>-caprolactone</b> . . . . .	<b>61</b>
1.1	Polymérisation avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$ . . . . .	61
1.1.1	Le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$ . . . . .	61
1.1.2	Profil réactionnel . . . . .	62
1.1.3	Insertion - Attaque nucléophile - Piégeage . . . . .	64
1.1.4	Ouverture - Second transfert . . . . .	65
1.2	Polymérisation avec le catalyseur $CH(PPPh_2NSiMe_3)_2Y(BH_4^-)_2$ . . . . .	66
1.2.1	Contexte de l'étude . . . . .	66
1.2.2	Article . . . . .	67
1.2.3	Discussion et profil réactionnel . . . . .	78
1.2.3.1	Attaque nucléophile et piégeage . . . . .	79

1.2.3.2	Ouverture de cycle et second transfert d'hydrogène . . . . .	79
1.3	Conclusion comparative . . . . .	80
<b>2</b>	<b>Polymérisation d'autres monomères</b>	<b>81</b>
2.1	Polymérisation du lactide avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$ . . . . .	81
2.1.1	Contexte de l'étude . . . . .	81
2.1.2	Article . . . . .	82
2.1.3	Discussion et profil réactionnel . . . . .	103
2.1.3.1	Voie classique menant à la terminaison Alcool . . . . .	104
2.1.3.2	Seconde voie Alcool en deux étapes . . . . .	104
2.1.3.3	Voie menant à la terminaison Aldéhyde . . . . .	105
2.2	Polymérisation du lactide avec le catalyseur biphosphinimino . . . . .	106
2.2.1	Profil réactionnel . . . . .	107
2.2.2	Attaque nucléophile - Piégeage . . . . .	107
2.2.3	Ouverture de cycle et transfert d'hydrogène en deux étapes . . . . .	109
2.2.4	Ouverture de cycle et transfert d'hydrogène simultané . . . . .	111
2.3	Polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$ . . . . .	112
2.3.1	Contexte de l'étude . . . . .	112
2.3.2	Article . . . . .	113
2.3.3	Discussion et profil réactionnel . . . . .	132
2.3.3.1	Attaque nucléophile . . . . .	133
2.3.3.2	Piégeage du $BH_3$ et formation de l'énolate . . . . .	134
2.3.3.3	Formation de l'espèce propageante cétoénolate . . . . .	134
2.3.3.4	Quelques remarques . . . . .	134
2.4	Polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le catalyseur biphosphinimino . . . . .	135
2.4.1	Profil réactionnel . . . . .	135
2.4.2	Insertion - Attaque nucléophile . . . . .	135
2.4.3	Piégeage - Formation de l'énolate . . . . .	137
2.4.4	Seconde insertion - Formation du cétoénolate . . . . .	139
2.5	Conclusion comparative . . . . .	140
<b>IV</b>	<b>Polymérisation organique</b>	<b>145</b>
<b>1</b>	<b>Polymérisation par des acides sulfoniques</b>	<b>149</b>
1.1	Les acides sulfoniques utilisés . . . . .	149
1.2	Contexte de l'étude . . . . .	149
1.3	Article . . . . .	150
1.4	Discussion et profils réactionnels . . . . .	158
1.4.1	Réaction avec l'acide trifluorométhanesulfonique . . . . .	158
1.4.1.1	Attaque nucléophile . . . . .	158
1.4.1.2	Ouverture de cycle . . . . .	159
1.4.2	Réaction avec l'acide méthylsulfonique . . . . .	159
1.4.2.1	Attaque nucléophile . . . . .	159
1.4.2.2	Ouverture de cycle . . . . .	160
1.5	Conclusion . . . . .	161

---

<b>2 Polymérisation par un acide phosphorique</b>	<b>163</b>
2.1 L'acide phosphorique utilisé ( $PhO$ ) <sub>2</sub> $PO_2H$ . . . . .	163
2.2 Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone . . . . .	163
2.2.1 Profil réactionnel . . . . .	163
2.2.2 Transfert d'hydrogène et addition nucléophile . . . . .	164
2.2.3 Ouverture . . . . .	167
2.3 Conclusion . . . . .	168
<b>3 Polymérisation par le phosphoramidate</b>	<b>171</b>
3.1 L'acide phosphoramidate utilisé . . . . .	171
3.2 Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone . . . . .	171
3.2.1 Profil réactionnel . . . . .	171
3.2.2 Transfert d'hydrogène et addition nucléophile . . . . .	172
3.2.3 Ouverture . . . . .	175
3.3 Conclusion . . . . .	176
<b>Conclusion Générale</b>	<b>181</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>183</b>

# Introduction Générale

De tout temps, l'Homme a toujours cherché à comprendre son environnement et à essayer de le maîtriser. Et ceci dans tous les domaines. Sur l'énergie, il est passé de la découverte du feu à la maîtrise de l'énergie nucléaire. Sur la santé, de l'application d'onguents de plantes à des vaccins très spécifiques. Dans les transports, de l'invention de la roue au transport spatial. Et tout ceci en quelques milliers d'années. Autant l'Homme a évolué rapidement en référence à l'échelle de temps de la Terre, autant celle-ci n'a pas pu s'adapter, ce qui rend notre planète fragile et précieuse.

Depuis quelques années maintenant, la défense de l'environnement est une problématique majeure pour l'humanité. Malgré les échecs des conférences mondiales sur l'environnement et le climat (Conférences Of the Parties : COP-3 Kyoto 1997, COP-15 Copenhague 2009), nous pouvons tout de même voir une volonté de nos gouvernants d'essayer de préserver ce qu'il reste de notre planète. Bien que cela soit une affaire hautement politique et sans doute financière, la Science n'est pas en reste dans ce domaine. Nombreux scientifiques de terrain (océanographes, climatologues, toxicologues, géologues) veillent, analysent, alertent mais ils ne sont pas seuls. Le reste de la communauté scientifique est aussi impliquée, de près ou de loin, dans ces questions et ces problématiques. Aussi bien la biologie, la physique ou la chimie et d'autres sciences qui en découlent, interviennent dans ces recherches. Mais sur quoi au juste ces recherches ?

Sur l'énergie, pour des sources plus propres, plus respectueuses. Sur la santé, pour vivre plus longtemps, d'une meilleure façon. Sur les transports, pour aller plus vite, plus loin, plus longtemps, sans abîmer, détruire, polluer. Finalement on revient encore une fois sur les principaux domaines que l'Homme a toujours voulu maîtriser et c'est ainsi qu'on fixe nos axes de recherche.

En ce qui concerne l'axe de recherche de ma thèse, il est du ressort de la chimie, plus particulièrement de la chimie théorique ou aussi appelée chimie physique. Spécifiquement, j'ai choisi d'étudier des réactions impliquant des molécules qui portent un intérêt biologique et bio-environnemental pouvant être utilisées pour former des matériaux biodégradables et biocompatibles. Ces réactions portent le nom de polymérisation, -mère (-mérie, -mérisation) du grec *meros* partie et *pollus* plusieurs. Donc des réactions qui créent un élément, le polymère, contenant plusieurs parties, généralement identiques. Ces polymères forment de longues chaînes qui, assemblées, peuvent donner des matériaux ayant des propriétés spécifiques suivant le monomère de base utilisé. Une évolution conséquente au cours du siècle dernier rend le polymère incontournable dans notre vie quotidienne sous les divers acronymes et noms : PET (poly(éthylène téréphtalate)), PVC (polyvinylchlorure ou poly(chlorure de vinyle)), PE (polyéthylène), PTFE (polytétrafluoroéthylène ou téflon), polyesters... et dans divers secteurs : emballage, bâtiment et travaux publics, transports, sport et loisirs, médical... Les polymères synthétiques sont les matériaux les plus produits industriellement de nos jours, devant assez largement les aciers, l'aluminium et le caoutchouc naturel. De plus, chaque polymère possède ses propres caractéristiques

physiques (élasticité, conducteur ou isolant...) ou chimiques suivant les éléments qui le composent. Étant donné leur grande diversité, les polymères offrent un terrain de recherche assez vaste car ils demeurent néanmoins mal connus.

Cependant, la plupart de ces polymères sont issus du pétrole et les inquiétudes concernant sa disparition se font de plus en plus précises. De plus, ils sont inappropriés dans des applications à court terme du fait de leur faible dégradabilité. Cela ne laisse donc pas un bel avenir pour les polymères provenant de l'industrie pétrochimique à cause des questions énergétiques et environnementales. Pour résoudre ces problèmes, il est devenu incontournable de créer de nouveaux matériaux biodégradables qui garderaient certaines propriétés des polymères du pétrole tout en disparaissant facilement dans l'environnement ou par traitement humain. D'un point de vue chimique, ces polymères se "biodégraderaient" par hydrolyse de certaines liaisons. Nous pensons notamment aux amines, urées, carbonates ou encore esters, dont la famille des polymères est largement étudiée. Ces polyesters sont aussi très développés tant dans le domaine biomédical pour des applications telles que les sutures ou broches osseuses, totalement intégrées et détruites par l'organisme, que dans le domaine pharmaceutique comme implants ou véhicules pour le contrôle de délivrance médicamenteuse (on pense déjà à un traitement plus efficace des maladies).

Cette thèse n'a pas la prétention de trouver *le* matériau polymère idéal. D'une part, il s'agit d'une thèse théorique : mon but sera de donner des réponses les plus claires possibles aux expérimentateurs concernant les mécanismes qu'ils mettent en place. De plus, l'expérience est toujours la meilleure confirmation du modèle théorique, elle est donc nécessaire et complémentaire à l'étude théorique. Nous ne traiterons dans cette thèse que d'une seule famille chimique en ne choisissant que quelques réactions parmi la multitude de protocoles expérimentaux que l'on peut mettre en place. D'autre part, étudier tous les polymères susceptibles d'être biodégradables devrait consacrer plusieurs années de recherche. Et il faudrait cibler les propriétés physiques et chimiques que l'on attendrait d'un tel polymère. Donc cela suppose de nombreuses combinaisons de fonctions chimiques pour spécialiser un matériau.

Mon étude sera articulée en plusieurs parties. La première fera le point sur la polymérisation et donnera un ensemble non-exhaustif des différents mécanismes réactionnels. S'en suivra une partie dans laquelle je décrirai la méthodologie employée pendant ma thèse pour traiter de façon théorique tous les mécanismes d'études. Je présenterai mes résultats sur une troisième et quatrième partie concernant la polymérisation par voie organométallique et par voie organique. Enfin, nous verrons par la suite que ces études amèneront à de nouvelles pistes d'études.

## Première partie

# État de l'art : de la polymérisation classique vers la polymérisation par ouverture de cycle



# Introduction

Depuis plus d'un siècle, les polymères naturels (caoutchouc, cellulose...) font partie intégrante de nos vies et ont connu un essor industriel important. Durant le XX<sup>ème</sup> siècle, une grande révolution intervint dans le domaine des polymères : l'apparition des polymères de synthèse avec le Nylon<sup>®</sup> vers la fin des années 1930, le polyéthylène et les caoutchoucs synthétiques avec la Seconde Guerre Mondiale. Par la suite, les grands polymères connus apparurent : le polystyrène, le poly(téréphtalate d'éthylène glycol), le polypropylène, les différents polyesters... Le développement des polymères est le résultat de nombreuses recherches portées sur l'amélioration des conditions de synthèse et aussi sur de nouveaux composés aux multiples propriétés répondant à la demande des marchés. C'est ainsi que les polymères, appelés de façon commune "plastiques", sont entrés dans notre vie courante dans des secteurs tels que les vêtements, l'emballage, l'isolation ...

À la suite du premier choc pétrolier survenu au début des années 1970 qui a conduit à l'augmentation du prix des matières transformées telles l'acier, les polymères ont étendu leur domaine d'action. Il a fallu envisager des gains d'énergie mais aussi de poids (sur les véhicules de transport notamment). Ainsi les polymères font-ils de bons candidats comme matériaux de substitution aux métaux. Par conséquent, pour respecter certaines contraintes et cahiers des charges, une amélioration des propriétés des polymères déjà existants et la recherche de nouvelles structures chimiques furent nécessaires. Cela impliquait une grande activité de recherche sur les propriétés et leurs relations avec la structure chimique de ces composés (lien entre propriétés mécaniques et organisation de la structure par exemple).

Pour bien mesurer l'impact des polymères dans notre vie et notre économie, il est intéressant d'observer quelques statistiques. En 2003, la production mondiale de polymères a été d'environ 190 millions de tonnes comparé à 965 millions de tonnes pour la production d'acier. Cependant, on peut remarquer deux données. La première est que la masse volumique des polymères, évaluée à 1100 kg.m<sup>-3</sup> est inférieure à celle de l'acier à 7900 kg.m<sup>-3</sup>. Ainsi, le volume de polymère est plus important que celui de l'acier : 173 millions de m<sup>3</sup> de polymères contre 122 millions de m<sup>3</sup> pour l'acier. La deuxième donnée est l'effet "matériaux jeunes" : leur production s'est accrue d'un facteur 3,6 contre 1,4 pour l'acier au cours de ces trente dernières années. En France, la production de polymères a atteint un niveau de 7,5 millions de tonnes, pour un chiffre d'affaires de 8,4 milliards d'euros. La répartition des polymères dans les domaines d'activité est la suivante : 34,5% pour l'emballage, 22,1% pour les transports (notamment dans les pneumatiques), 20,8% pour le bâtiment et les travaux publics, 4,9% pour le sport et les loisirs. Le reste se répartit dans des domaines où les polymères à "propriétés avancées" sont recommandés : électricité, électronique, ingénierie aéronautique et spatiale, domaine médical...

Cependant, depuis quelques années maintenant, les recherches sur les polymères ne se limitent pas seulement à des essais expérimentaux. Un travail théorique, approfondi et conséquent, intervient de plus en plus, en amont des expérimentations. Le développement intense des méthodes de calculs au cours de ce siècle permet aujourd'hui de donner quelques éléments, comme la densité électronique ou l'énergie d'activation, qui permettent de comprendre les mécanismes-clés de la synthèse des polymères.

---

Il s'agit du but de ma thèse, encadrée par le Pr. Laurent Maron avec lequel nous avons pu déterminer certains mécanismes réactionnels concernant une famille de polymères.

Dans cette partie, nous traiterons de la polymérisation d'une manière tout à fait généraliste. Puis nous parlerons de la polymérisation des esters en décrivant les mécanismes réactionnels dans lesquels ils sont impliqués. Enfin, nous donnerons quelques informations utiles pour bien comprendre cette thèse lors des parties suivantes. De nombreux ouvrages traitent de la polymérisation. Pour cette partie, je me suis largement inspiré de trois livres qui traitent de la polymérisation :

- *De la macromolécule au matériau polymère* ; J.-L. Halary et F. Lauprêtre ; Collection ÉCHELLES, Éditions Belin, 2006
- *Polymer Chemistry, an introduction Third Edition* ; M.P. Stevens ; Oxford University Press, 1999
- *Polymer Chemistry, Seventh Edition* ; C. E. Carraher, Jr ; CRC Press, 2008

# Chapitre 1

## La polymérisation

### 1.1 Généralités

Les polymères sont de grosses molécules fabriquées à partir de molécules plus petites, des unités, qui se répètent. Le nom de polymère est dérivé du grec *poly* et *meros* signifiant respectivement *plusieurs* et *parties*. Quelquefois, il est possible de trouver *macromolécule* comme synonyme de polymère. Les polymères sont synthétisés à partir de molécules simples, les *monomères* par le processus de polymérisation. Étant donné le nombre important de monomères qui se succèdent pour un polymère (de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités), il est impossible de donner une structure précise et définie du polymère. À la place, on utilise la formule du monomère entre crochets ou parenthèses [figure 1.1].

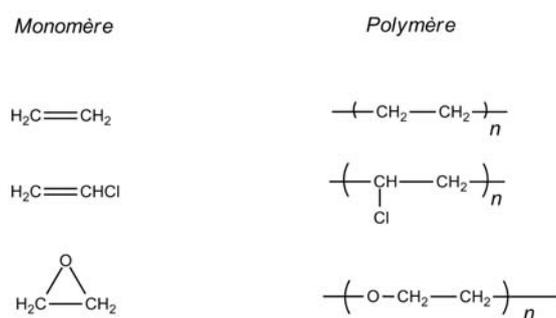


Fig. 1.1: Quelques exemples de représentations de monomères et de polymères

Deux types de polymérisation sont prises en compte : la polymérisation par étapes et la polymérisation en chaîne. La polymérisation par étapes fait intervenir le plus souvent deux types de monomères différents pour former un nouvel enchaînement, tels que présentés dans le tableau [tableau 1.1]. Pour ce type de réaction, en général, cela suppose la déshydrogénation d'un ou des deux monomères pour permettre l'enchaînement des monomères.

Monomère A	Monomère B	Enchaînement
Acide carboxylique R-COOH	Alcool R-OH	Ester -CO-O-
Acide carboxylique R-COOH	Amine R-NH <sub>2</sub>	Amide -CO-NH-
Alcool R-OH ou Ar-OH	Phosgène COCl <sub>2</sub>	Carbonate -O-CO-O-
Alcool R-OH ou Ar-OH	Isocyanate R-N=C=O	Uréthane -O-CO-NH-
Alcool R-OH ou Ar-OH	Aldéhyde R-CHO	Acétal -O-CHR-O-
Amine R-NH <sub>2</sub>	Anhydride R-CO-O-CO-R'	Imide -CO-NR-CO-
Phénol Ar-OH	Méthanal CH <sub>2</sub> O	Phénolique -Ar-O-CH <sub>2</sub> -
Époxyde	Amine R-NH <sub>2</sub> ou R-NH-	Époxy -CHOH-CH <sub>2</sub> -NR-
Alcool R-OH ou Ar-OH	Alcool R-OH ou Ar-OH	Éther -C-O-C-
Silanol R <sub>3</sub> -Si-OH	Silanol R <sub>3</sub> -Si-OH	Siloxane -Si-O-Si-

Tab. 1.1: Quelques réactions de polymérisation par étapes

La polymérisation en chaîne, quant à elle, concerne des monomères qui possèdent au moins une insaturation. Il s'agit le plus généralement d'une liaison double  $C = C$  ou d'un cycle contenant une liaison carbone-hétéroatome  $C - X$ . La polymérisation en chaîne se produit par une rupture de cette liaison  $C - X$  ou de la liaison double  $C = C$  pour propager le processus [figure 1.2].

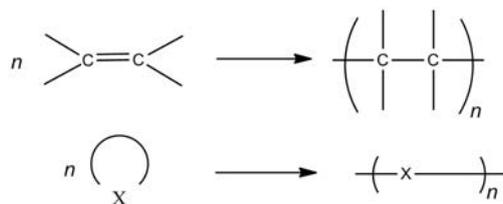


Fig. 1.2: Exemples de polymérisation en chaîne

Les molécules susceptibles d'effectuer une polymérisation en chaîne sont par exemple : l'éthène (ou éthylène donnant le polyéthylène PE), le propène (ou propylène donnant le polypropylène PP), le chlorure de vinyle (PVC), le styrène (polystyrène PS), le méthacrylate de méthyle (PMMA), l'oxirane (ou époxyde donnant le poly(oxyde d'éthylène) PEO), l' $\epsilon$ -caprolactone (polycaprolactone PCL)...

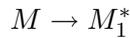
Dans le cas des molécules ayant au moins une liaison double  $C = C$ , il existe le cas particulier des diènes. En effet en prenant l'exemple du butadiène, les deux doubles liaisons peuvent participer à la polymérisation ou bien une seule, laissant la seconde en groupement pendant, disponible pour la réticulation. De plus, toujours parmi les molécules ayant une liaison double, les effets d'existence de deux stéréoisomères *cis* (*Z*) et *trans* (*E*) peuvent entraîner des propriétés physiques intéressantes. L'exemple le plus connu est celui du caoutchouc : la forme *cis* présente dans le caoutchouc naturel provenant de l'hévéa est utilisée dans les pneumatiques alors que la forme *trans* donne la gutta percha, substance dure et rigide à température ambiante.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des molécules portant une insaturation : des monomères cycliques et des monomères possédant une liaison double. Par conséquent, l'essentiel des réactions étudiées seront des réactions de polymérisation en chaîne. C'est pourquoi nous allons décrire les différentes phases de cette sorte de polymérisation.

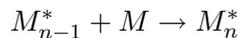
## 1.2 Les différentes étapes lors de la polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne passe par trois étapes importantes :

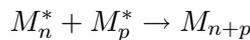
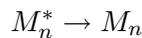
- l'amorçage qui consiste en l'activation du monomère qui conduit à la formation du centre actif ou espèce propageante



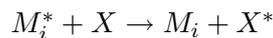
- la propagation durant laquelle les réactions successives avec les monomères suivants font accroître la chaîne polymérique



- la terminaison qui désactive la chaîne en croissance avec la fin de l'espèce propageante



Les terminaisons peuvent être spontanées (cela dépend de la nature des centres actifs et du mode de polymérisation considéré).



Cependant, des réactions de transfert peuvent intervenir au cours de la polymérisation. Une molécule  $X$  (solvant, monomère, agent de transfert ajouté dans le milieu) récupère le centre actif. Le processus de polymérisation est alors arrêté au  $i$ ème monomère. Ce transfert peut aussi se produire sur le polymère : soit sur une liaison appartenant à la chaîne polymérique (réaction intramoléculaire), soit sur une liaison appartenant à une autre chaîne polymérique déjà désactivée (réaction intermoléculaire). Un point de ramification est alors créé et la polymérisation peut reprendre.

Lors du processus, de façon générale, on suppose que les constantes de vitesse des réactions successives ne varient pas : ainsi il est admis que l'arrivée du monomère  $i$  est aussi aisée que celle du monomère  $i-1$  ou  $i+1$ . Par conséquent, l'étape principale et donc déterminante pour le processus sera l'amorçage : si celle-ci est favorable, i.e. on observe un gain d'énergie après la formation de l'espèce propageante, l'insertion du deuxième monomère sera aussi favorable et gagnera ainsi en énergie [figure 1.3]. Ceci se produit tout au long du processus de propagation. La terminaison peut intervenir au final en désactivant le dernier monomère. De plus, des interactions stériques dans la chaîne, au bout d'un certain nombre de monomères, peuvent ralentir le processus jusqu'à la désactivation du centre actif.

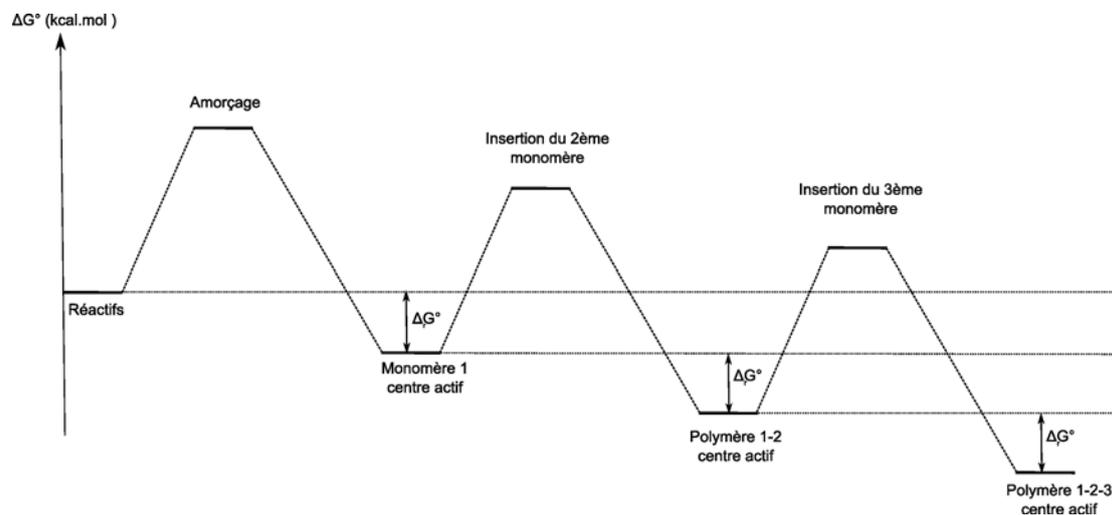


Fig. 1.3: Visualisation du gain d'énergie

### 1.3 Les différents types de polymérisation en chaîne

L'étape d'amorçage est l'étape la plus importante dans le processus de la polymérisation : c'est bien elle qui va déterminer si la polymérisation aura lieu ou pas. C'est donc sur elle que nous allons nous focaliser au cours de cette thèse. Il existe plusieurs moyens d'amorcer la polymérisation en chaîne qui dépendent non seulement de la nature du monomère mais aussi de la nature du centre actif :

- la polymérisation radicalaire. Le centre actif est un radical  $M_i^\bullet$ .
- la polymérisation anionique. Le centre actif est un carbanion  $M_i^-$ .
- la polymérisation cationique. Le centre actif est un carbocation  $M_i^+$ .
- la polymérisation par complexe de coordination. Le centre actif a une géométrie contrôlée.

Dans les polymérisations ioniques, un contre-ion est associé au centre actif chargé. Le type de polymérisation est déterminé par la structure chimique du monomère selon la règle qui dicte de privilégier l'état le plus stable du centre actif.

Prenons le cas d'un monomère  $CH_2 = CHR$  : cette stabilité peut se décliner de quatre façons.

Premièrement, le centre actif est de la forme  $-CH_2 - CHR^*$ . Les monomères successifs auront tendance à se fixer sur la chaîne polymérique par un enchaînement de type "tête-queue" [figure 1.4]. La présence d'enchaînement de type "tête-tête" de manière importante suppose que les caractéristiques de la liaison  $C - R$  sont peu différentes de celles de la liaison  $C - H$ . Bien évidemment, un défaut "tête-tête" entraîne l'existence d'un défaut "queue-queue".

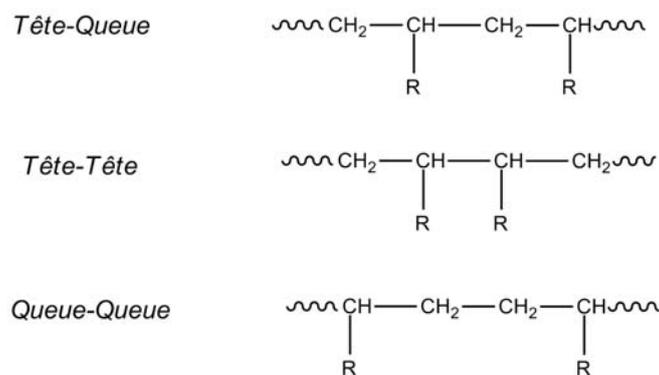


Fig. 1.4: Formes des enchaînements

Deuxièmement, le substituant  $R$  est attracteur d'électrons. Alors, le carbone secondaire présente une déficience électronique ce qui provoque l'apparition d'un amorceur anionique. C'est notamment le cas pour les substituants  $R : -C \equiv N$  ou  $R : -COOCH_3$ .

Troisièmement, à l'inverse, le substituant  $R$  est donneur d'électrons. Cette fois, le carbone secondaire montre une densité électronique augmentée ce qui provoque l'apparition d'un amorceur cationique. Ce type de polymérisation intervient dans les cas où  $R : -OCH_3$  ou  $R : -CH_3$ .

Enfin, la stabilité est accrue si le monomère présente des formes mésomères. C'est le cas des substituants aromatiques, notamment le styrène qui possède des formes mésomériques radicalaire, anionique ou cationique.

On peut noter tout de même que les molécules comportant une fonction carbonyles (cétones, aldéhydes, éthers, lactones, lactames...) ne peuvent polymériser de façon radicalaire du fait de l'importante polarisation de la liaison  $C = O$  et donc des créations de charges qui en découlent.

### 1.3.1 Polymérisation radicalaire

Le rôle d'un amorceur de polymérisation radicalaire est de générer des radicaux libres capables de réagir avec le monomère. Il existe plusieurs façons de créer des radicaux :

- radicaux à décomposition thermique comme le peroxyde de benzoyle ( $Ph - C(O) - O - O - C(O) - Ph$ ) ou l'AIBN (N,N'-azo-bis(isobutyronitrile)) ( $(CH_3)_2C(CN) - N \equiv N - (CN)C(CH_3)_2$ ). Ces composés présentent une liaison covalente instable (une énergie de dissociation de l'ordre de 20 à 35 kcal.mol<sup>-1</sup>) qui se rompt facilement par chauffage à température modérée.

- radicaux rédox comme les systèmes Fe(II) / peroxyde d'hydrogène ou Fe(II) / hydroperoxyde. Ils sont utilisés en milieu aqueux et pour des réactions à basse température.

- radicaux par irradiation photochimique comme la benzoïne ( $Ph - CH(OH) - C(O) - Ph$ ) ou la benzophénone ( $Ph - C(O) - Ph$ ). On réalise une irradiation directe par la longueur d'onde appropriée.

Seulement, tous les radicaux libres formés ne réagissent pas sur le monomère en raison de leur participation à des réactions secondaires [figure 1.5]. On détermine alors un facteur d'efficacité de l'amorceur radicalaire,  $f_\alpha$ , inférieur à 1 qui détermine la probabilité pour le radical de réagir avec un monomère et de conduire à la chaîne polymérique.

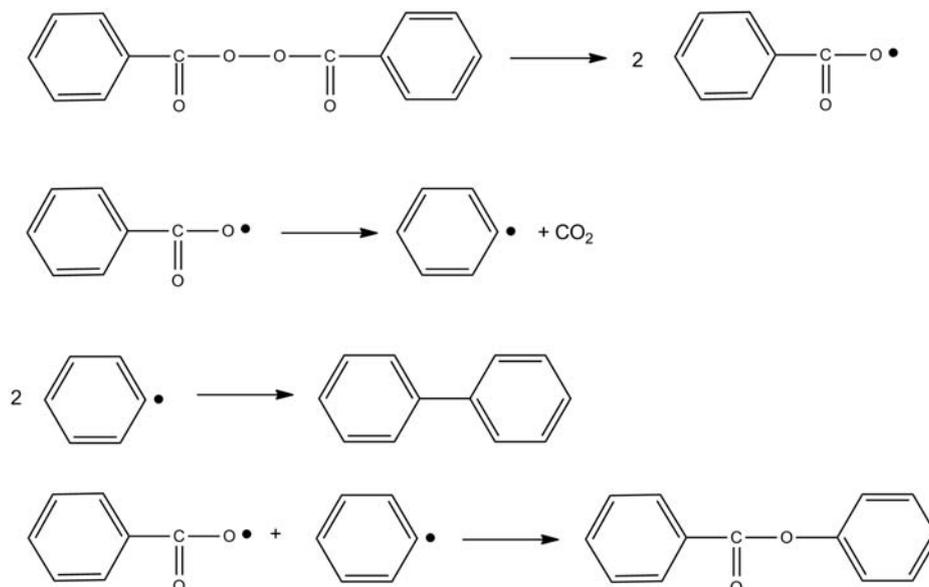


Fig. 1.5: Décompositions possibles du peroxyde de benzoyle

En ce qui concerne la terminaison et étant donné l'aptitude des radicaux à se combiner entre eux, la recombinaison de deux macroradicaux semble évidente. Cependant, il peut y avoir aussi une réaction de dismutation entre les deux radicaux [figure 1.6]. La dismutation est favorisée à haute température ou lorsque les macroradicaux ont une extrémité encombrée (cas du PMMA par exemple).

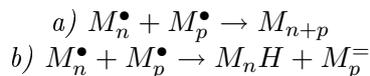


Fig. 1.6: Terminaisons radicalaires par recombinaison (a) et de dismutation (b)

La forte réactivité des radicaux laisse à penser à une grande quantité de réactions de transferts possibles. Leur probabilité relative de se produire dépend essentiellement de la nature chimique des espèces en présence. Par exemple, le peroxyde de benzoyle aura tendance à effectuer un transfert à l'amorceur, ce qui n'est pas le cas de l'AIBN. De plus, le transfert au solvant ne se produit que pour des solvants halogénés ou aromatiques (pièges à radicaux). Pour limiter le degré d'avancement des polymérisations et l'ampleur des réactions secondaires, on utilise les mercaptans qui sont de bons agents de transfert.

Pour terminer, il est important de retenir que lors de la polymérisation radicalaire, le milieu est constitué de monomères qui n'ont pas encore été activés et de chaînes de polymères désactivées. Cela est dû au fait que la réaction d'amorçage reste une étape lente devant les étapes de propagation, de transfert et de terminaison.

### 1.3.2 Polymérisation anionique

Le rôle d'un amorceur en polymérisation anionique est de fournir des anions fortement nucléophiles capables d'activer le monomère  $M$  en monomère  $M_1^-$ . On y retrouve principalement les bases fortes (hydroxydes, amidures, alcoxydes), les amorceurs organométalliques ou bifonctionnels (avec des métaux alcalins principalement). L'avantage des polymérisations ioniques, et anioniques en particulier, est que les vitesses de polymérisations sont plus élevées qu'en polymérisation radicalaire. Cela est surtout dû

au fait que les centres actifs sont plus nombreux car les amorceurs sont plus présents. Trois paramètres gouvernent les réactions de polymérisation anionique : la température de réaction, la nature du solvant et celle du contre-ion. Les réactions se produisent sous atmosphère contrôlée (sèche et inerte) et le plus généralement dans des solvants aprotiques (pour éviter de neutraliser les amorceurs) à basse température. Cependant, la polarité du solvant et la nature du contre-ion ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) peuvent affecter l'arrangement des centres actifs et donc influencer sur l'arrangement du polymère [tableau 1.2].

Contre-ion	Solvant	% cis-1,4	% trans-1,4	% 1,2	% 3,4
$K^+$	hydrocarbure	0	53	9	38
$Na^+$	hydrocarbure	0	49	7	44
$Li^+$	hydrocarbure	94	0	0	6
$Li^+$	diphényl éther	82	0	0	18
$Li^+$	<i>n</i> -pentyl éther	0	49	5	46
$Li^+$	diméthoxy méthane	0	33	16	51

**Tab. 1.2:** Influence du solvant et du contre-ion lors de la polymérisation du 1,3-isoprène

En polymérisation anionique, on ne peut pas trouver de processus de terminaison analogues entre deux centres actifs comme pour la polymérisation radicalaire. Les centres actifs se repousseraient par interaction électrostatique de charges. Et lorsqu'il n'y a pas de réaction de transfert, les macro-anions formés n'évoluent plus : dans ce cas, tous les monomères sont consommés et restent stables chimiquement. Si l'on rajoute des monomères, ces macro-anions sont capables de reprendre les réactions de propagation : on parle alors de *polymérisation vivante*. Pour "tuer" ces macro-anions, il suffit de rajouter une faible quantité d'espèces réactives telles qu'un solvant protique. Toutes les réactions anioniques ne sont toutefois pas des polymérisations vivantes. Il arrive que des réactions de transfert se produisent avec le solvant ou avec l'eau qui est produite par la réaction du solvant avec l'amorceur.

### 1.3.3 Polymérisation cationique

Le rôle d'un amorceur de polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables d'activer le monomère  $M$  en monomère  $M_1^+$ . On y retrouve principalement les acides forts (sulfurique, perchlorique, fluorométhanoïque...), les acides de Lewis (dérivés du bore et de l'aluminium...) et les générateurs de carbocations (tertiophényles...). Les acides forts suffisent à amorcer la polymérisation des hétérocycles comme les époxydes, les oxydes ou le tétrahydrofurane. Les acides de Lewis et les générateurs de carbocations sont utilisés dans le cas des monomères vinyliques, connus pour leur réactivité moindre, en particulier dans la production industrielle de l'isobutène.

La particularité essentielle des centres actifs en polymérisation cationique est leur très grande réactivité : de nombreuses réactions de transfert et de terminaison peuvent alors se produire. Une terminaison classique résulte de l'action d'un contre-ion sur le carbocation pour former une liaison stable. L'eau, utilisée comme co-amorceur, peut permettre une terminaison en fonction hydroxyle et la neutralisation du contre-ion par un proton.

Un cas particulier des réactions de transfert pour les hétérocycles est la dépolymérisation : la ramification attendue après un transfert n'a pas lieu et un cycle ou plusieurs cycles renfermant deux hétéroatomes sont formés. Ce phénomène a été surtout étudié dans le cas des hétérocycles oxygénés.

### 1.3.4 Polymérisation par complexe de coordination

La fonction principale des complexes de coordination est d'obtenir des états intermédiaires dont la géométrie et l'encombrement sont définis. En effet, G. Natta fut le premier en prendre conscience clairement de la microstructure des polymères ayant comme motif de répétition un groupement de type éthylénique, i.e.  $(CH_2 - CHR)_n$  ou  $(CH_2 - CRR')_n$ . Avec la présence d'un carbone asymétrique  $C^*$ , chaque motif de répétition à l'intérieur de la chaîne polymérique peut présenter deux arrangements configurationnels distincts, stéréoisomères, qu'il est possible d'interchanger par rotation autour des liaisons. Il existe donc deux formes stéréoisomériques limites pour le polymère, qui est appelée *tacticité* du polymère [figure 1.7] :

- la *forme isotactique*, dans laquelle chaque  $C^*$  de chaque motif de répétition a la même configuration absolue (R ou S) que le  $C^*$  du motif précédent.

- la *forme syndiotactique*, dans laquelle chaque  $C^*$  de chaque motif de répétition est de configuration opposée à celle du  $C^*$  du motif précédent.

Lorsque l'enchaînement des configurations R ou S des  $C^*$  est aléatoire, on parle alors de polymère *atactique*.

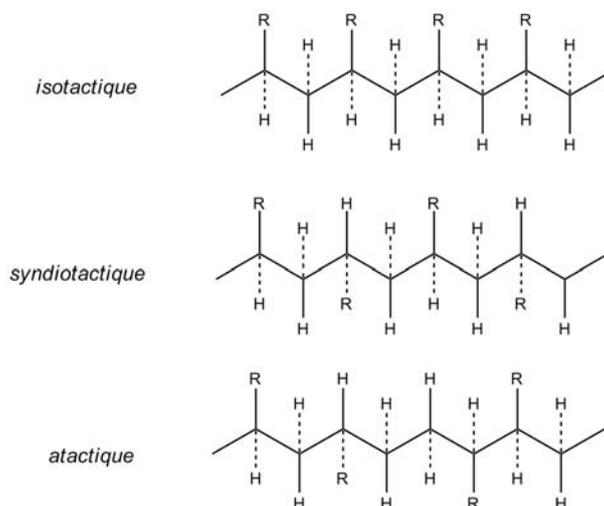
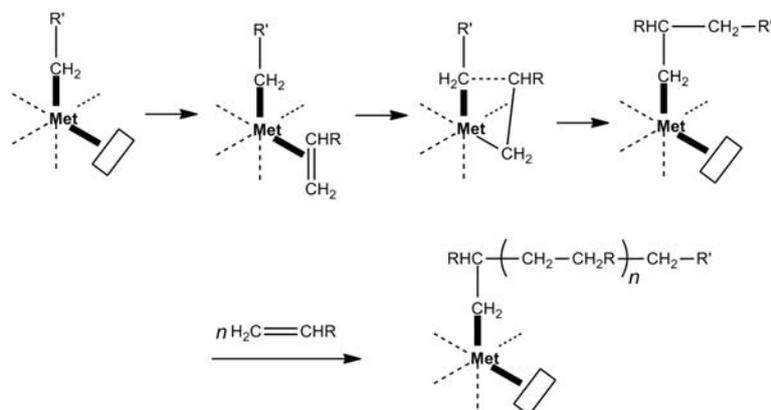


Fig. 1.7: Tacticité des polymères

La tacticité des chaînes polymériques possède une importante influence sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères. Un des exemples les plus parlants est celui du polypropylène. Les polypropylènes isotactiques ou syndiotactiques sont des matériaux souples et résistants à température ambiante du fait de leur caractère semi-cristallin. En revanche, le polypropylène atactique se présente sous la forme d'un liquide visqueux à température ambiante également. Le cas du méthacrylate de méthyle est aussi remarquable : alors que les poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) syndiotactique et atactique se rompent à une élévation assez faible, le PMMA isotactique est doté d'une déformabilité plus importante. La tacticité influence la température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères. Par exemple, pour le PMMA, avec une statistique de triades syndiotactiques de 75%, la température de transition vitreuse est autour de 140°C. Elle est de 100°C pour un PMMA atactique (triades syndiotactiques à 50%). Enfin,  $T_g$  est à 40°C pour un PMMA isotactique. C'est pourquoi il est important dans certains cas de pouvoir contrôler la stéréospécificité des réactions : on utilise pour cela les complexes de coordination.

Les composants indispensables pour la polymérisation par complexe de coordination sont le métal de transition  $Met$ , la lacune électronique et la liaison  $Met - CH_2$  [figure 1.8]

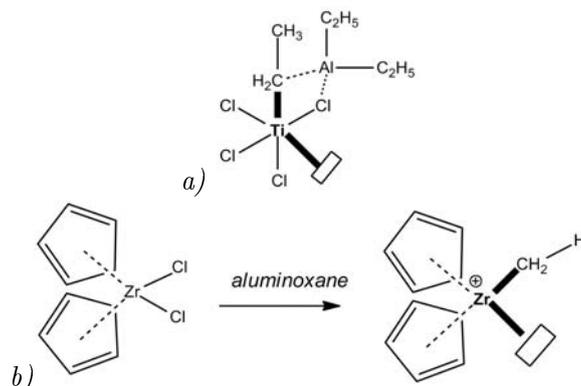


**Fig. 1.8:** Schéma de principe d'une polymérisation stéréospécifique

Deux types d'amorçage sont couramment utilisés :

- le catalyseur Ziegler-Natta [figure 1.9 a)], constitué d'un halogénure de titane accompagné du triéthyl aluminium. Il a servi dans les années 1950 à la production industrielle du polypropylène isotactique.

- les systèmes métallocènes [figure 1.9 b)], associant un halogénure de zirconium pris "en sandwich" entre deux systèmes  $\pi$  (cyclopentadiènes  $Cp$ ) et un polymère de type aluminoxane ( $R - Al - O$ ) $_n$ . Le polymère aluminoxane permet d'échanger un méthyle avec un chlorure du métallocène et de récupérer le deuxième chlorure laissant le zirconium avec une lacune électronique.



**Fig. 1.9:** Systèmes amorceurs pour la polymérisation par complexe de coordination : a) catalyseur Ziegler-Natta ; b) système métallocène de Zirconium (schémas simplifiés)

L'avantage des systèmes métallocènes par rapport au catalyseur Ziegler-Natta est qu'ils peuvent aussi bien polymériser les oléfines que les monomères polaires tels que le méthacrylate de méthyle et les esters.

## 1.4 Conclusion

Nous pouvons voir aujourd'hui que les polymères de type éthylénique sont à la base de toute nouvelle espèce chimique étudiée pour la polymérisation, et ceci grâce à leur "simplicité" de réactions et leur utilisation très demandée à travers le monde. Dans ce chapitre, nous avons pu dresser les différentes sortes de polymérisation et voir les différents mécanismes mis en jeu. La polymérisation en chaîne est une réaction qu'il est intéressant de pouvoir étudier plus en détails au niveau de la théorie car elle

se produit par un ensemble de combinaisons de création/rupture de liaisons ou d'insaturation. Dans les différentes méthodes pour amorcer la polymérisation en chaîne (radical, anion, cation ou complexe de coordination), la polymérisation utilisant des complexes subit un développement très récent. Peu d'études sont encore consacrées à ces complexes, autant sur le plan expérimental que théorique. Enfin, outre l'utilisation des polymères de type éthylénique, une autre famille de polymères possède de grands enjeux humains sur le plan environnemental ou médical : les esters. Ce sont ces polymères dont nous allons étudier les processus de polymérisation mis en jeu.

## Chapitre 2

# La polymérisation des esters

Les polyesters font partie des polymères synthétiques les plus répandus dans notre vie courante : textile, plastiques, emballages. Les manières les plus communes de créer des polyesters sont aussi celles qui créent les esters : l'estérification directe, la transestérification, la réaction des alcools avec des chlorures d'acyles ou des anhydrides. Les mécanismes de ces réactions sont bien connus. Nous pouvons y voir une addition nucléophile sur le groupe carbonyle qui est facilitée par la forte polarisabilité de la liaison  $C = O$  (capacité de l'oxygène à présenter une charge négative) et par la configuration planaire du carbone trivalent (hybridation  $sp^2$  à l'équilibre), minimisant ainsi les effets stériques.

Des méthodes moins traditionnelles sont apparues et utilisées dans l'industrie de production des polyesters. Parmi elles, nous trouvons l'acidolyse (une variante de la transestérification pour former des polyesters aromatiques), la réaction des acides carboxyliques avec des époxydes, l'échange nucléophile et l'ouverture de cycle pour les esters cycliques.

En ce qui concerne leur utilisation, elles sont nombreuses et variées. Nous pouvons retenir que les esters aromatiques sont utilisés dans l'ingénierie plastique, exceptés le poly(triméthylène téréphtalate) et le poly(éthylène téréphtalate) qui sont utilisés dans le textile pour les deux et aussi dans le plastique pour le dernier.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les mécanismes qui ont été découverts concernant la polymérisation des esters. Nous allons séparer les esters en deux sous-familles distinctes : les esters linéaires et les esters cycliques.

### 2.1 La polymérisation des esters linéaires

Les esters linéaires sont généralement préparés par l'estérification directe d'un acide carboxylique avec un alcool ou par transestérification. C'est le cas notamment pour le processus de synthèse du poly(éthylène téréphtalate) à partir du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène glycol [figure 2.1]. Cela conduit à un mélange d'oligomères et de téréphtalates bis(hydroxyéthyles) qui subissent ensuite une transestérification avec suppression de l'excès d'éthylène glycol pour former le polymère.

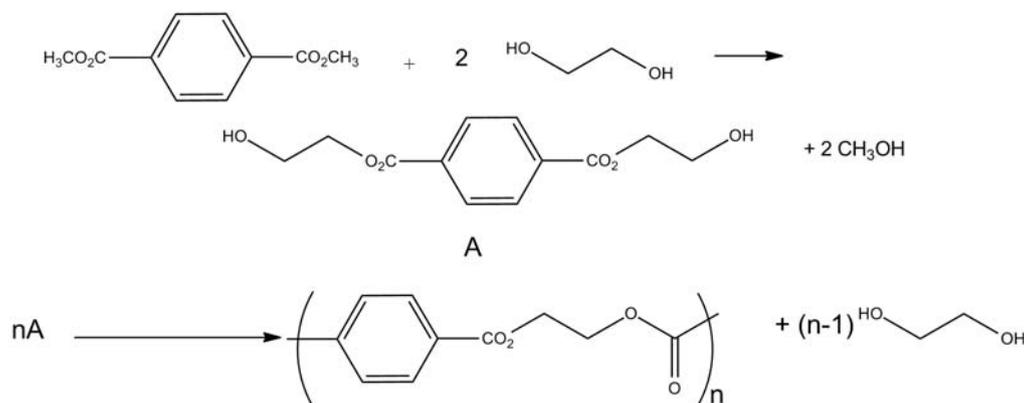


Fig. 2.1: Synthèse du poly(éthylène téréphtalate)

Une façon moins commune de créer des polyesters est le déplacement nucléophile, principalement dû à la faible nucléophilie de l'ion carboxylate. La formation du poly(glycol acide) suit ce mécanisme : on fait agir l'acide bromoacétique avec du triéthylamine dans un solvant à température ambiante.

Les anhydrides peuvent aussi être utilisés comme monomères pour les polyesters. L'anhydride succinique et l'éthylène glycol réagissent ensemble pour former l'hydroxyacide qui mène par estérification à la formation du poly(éthylène succinate).

Enfin, les réactions d'additions nucléophiles sur les esters déjà formés est une manière aussi de les polymériser : cela induit la formation d'un carbanion qui va ensuite jouer le rôle du nucléophile sur le prochain monomère. On peut prendre l'exemple de la réaction de Michaël qui consiste en l'addition nucléophile sur un composé carbonyle  $\alpha, \beta$  insaturé : c'est applicable pour le méthacrylate de méthyle [figure 2.2].

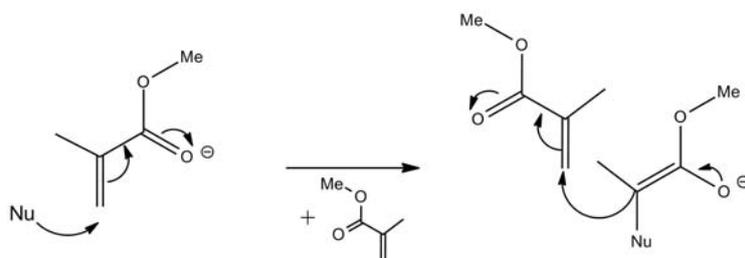


Fig. 2.2: Réaction de Michaël (schéma de principe)

## 2.2 La polymérisation par ouverture de cycle (*Ring Opening Polymerization, ROP*) des esters cycliques

Les esters cycliques (la fonction ester est engagée dans un cycle) se polymérisent par ouverture de cycle (ROP). Ce mécanisme peut se produire grâce à des amorceurs cationiques, anioniques ou complexes de coordination. Le principe de la ROP est de venir rompre la liaison carbone(cétone)-hétéroatome ( $C - O$ ) pour permettre au cycle de se déployer.

Le mécanisme de la polymérisation par voie cationique fait intervenir, dans la plupart des cas, la formation de l'ion acylium ( $R - (O)C^+$ ) et la rupture de la liaison carbone(cétone)-oxygène à chaque insertion. Une exception apparaît toutefois dans le cas de la  $\beta, \beta$ -diméthyl -  $\beta$ -propiolactone où la rupture de liaison se produit entre le carbone(alkyle) et l'oxygène [figure 2.3].

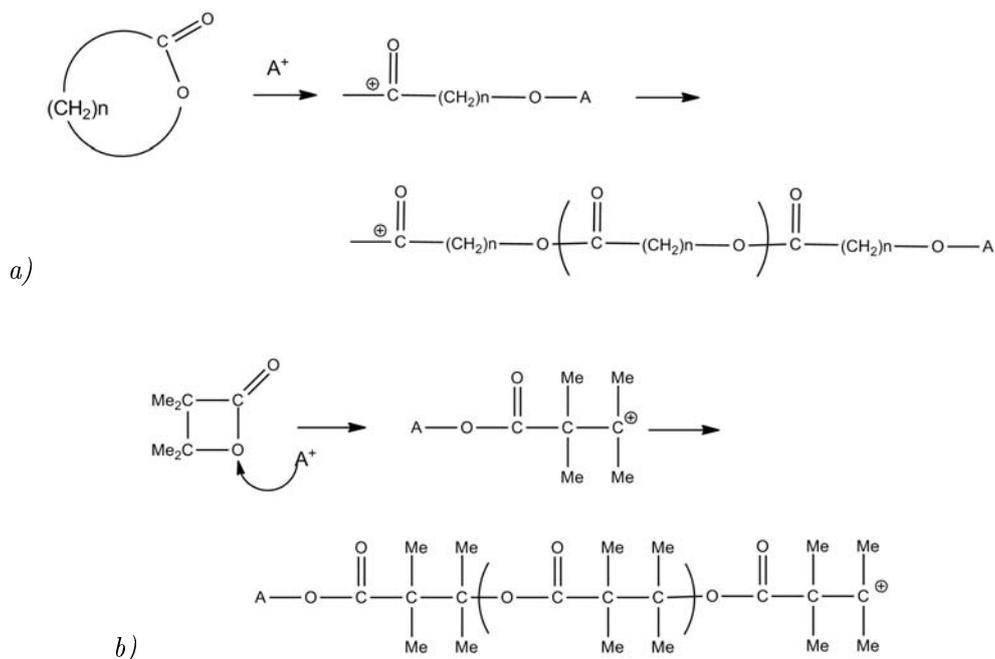


Fig. 2.3: Mécanisme ROP cationique : a) classique b) cas de la  $\beta, \beta$ -diméthyl -  $\beta$ -propiolactone

Le mécanisme par voie anionique fait intervenir une addition nucléophile sur le groupe carbonyle suivie par la rupture de la liaison acyle-oxygène. La propagation se poursuit par une chaîne ionique alkoxyde. Une autre voie consiste en l'attaque nucléophile du carbone alkyle adjacent à l'oxygène dans le cycle. On fait alors propager une groupe carboxylate en bout de chaîne. C'est le cas notamment pour la  $\beta$ -propiolactone [figure 2.4].

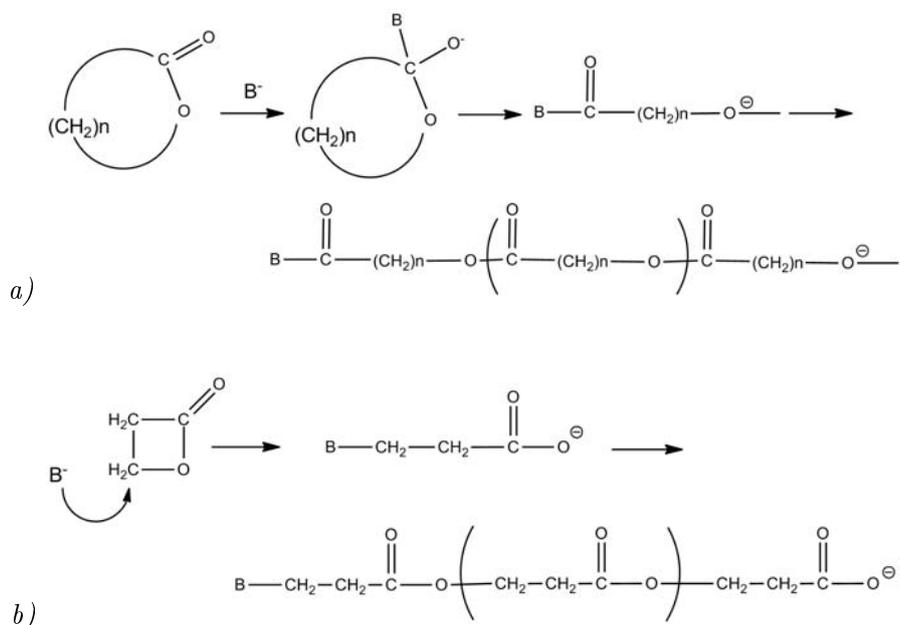
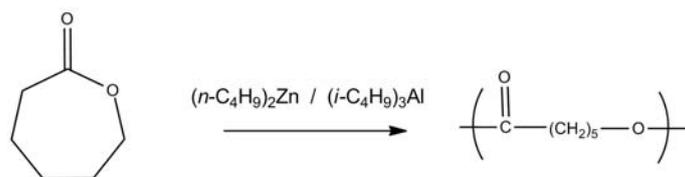


Fig. 2.4: Mécanisme ROP anionique : a) classique b) cas de la  $\beta$ -propiolactone

La polymérisation par ouverture de cycle peut aussi se dérouler en utilisant des complexes de coordination. L'ouverture de cycle se produit généralement au niveau de la liaison acyle-oxygène. C'est

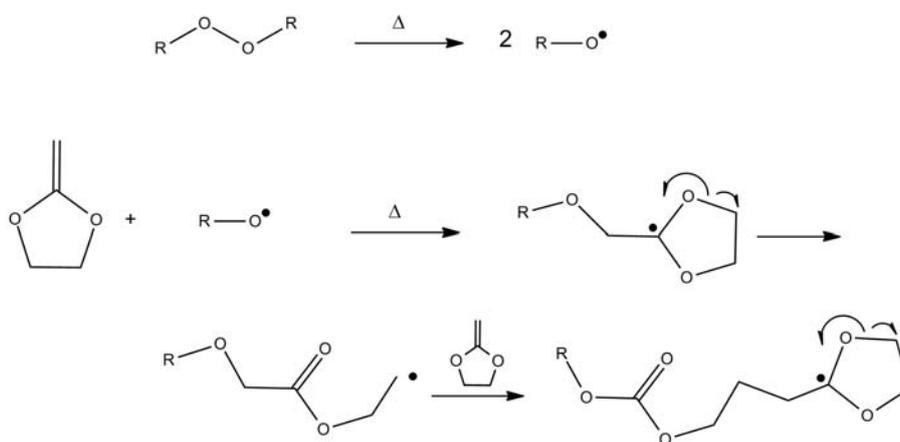
ainsi que l' $\epsilon$ -caprolactone est polymérisée en utilisant les systèmes dibutylzinc ou triisobutylaluminium [figure 2.5].



**Fig. 2.5:** Mécanisme ROP complexe de coordination

Il est possible aussi d'utiliser des acides de Lewis pour engendrer des polyesters en ouvrant les cycles. Le glycolide et le lactide, deux diesters cycliques, sont notamment polymérisés par cette voie.

Toutefois, il est aussi envisageable de créer des polyesters en ouvrant des cycles qui n'ont pas une fonction ester déjà déterminée. On peut prendre ainsi le cas des cétènes acétals. Ce sont des molécules cycliques comprenant deux oxygènes dans le cycle et une liaison double extracyclique. Ces composés se polymérisent dans des conditions cationiques ou radicalaires. En amorçant la réaction avec un peroxyde, le mécanisme radicalaire se poursuit et permet la formation de polyesters [figure 2.6].



**Fig. 2.6:** Mécanisme radicalaire de la polymérisation d'un cétène acétal amorcée par un peroxyde

Au cours de cette thèse, nous allons étudier les réactions de formation de la polycaprolactone (PCL), de l'acide polylactique (PLA) et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Le méthacrylate de méthyle, monomère correspondant au PMMA, est un ester linéaire dont la double liaison (insaturation) se situe au niveau du carbone  $\alpha$  : on rentre donc dans le cas de la réaction de Michaël. Quant à l' $\epsilon$ -caprolactone et au lactide, motifs de départ pour la PCL et le PLA et esters cycliques, nous verrons plusieurs modes de réactions de polymérisation par ouverture de cycle.

# Chapitre 3

## Les polyesters étudiés

Pour ce chapitre, nous allons faire une présentation des monomères utilisés au cours de ma thèse : l' $\epsilon$ -caprolactone, le lactide et le méthacrylate de méthyle. Nous dresserons une liste non-exhaustive des différentes études menées concernant la polymérisation de ces monomères. La polycaprolactone étant le polymère le plus étudié, sa présentation sera plus détaillée que celle des autres polymères.

### 3.1 La polycaprolactone PCL

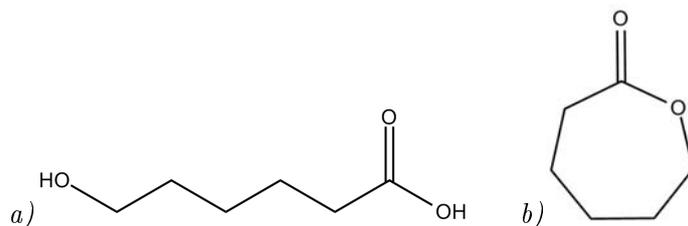
La polycaprolactone est un polyester constitué d'enchaînements d'hexanoates. C'est un polymère semi-cristallin avec un degré de cristallinité pouvant atteindre 69%<sup>1</sup>. La PCL se solubilise très facilement dans des solvants tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le benzène mais reste insoluble dans les alcools, les éthers de pétrole ou l'eau<sup>2</sup>. La PCL peut aussi se mélanger avec d'autres polymères comme le polychlorure de vinyle (PVC) ou des polycarbonates<sup>3</sup>.

Suivant son poids moléculaire, son degré de cristallinité et les conditions extérieures, la PCL se dégrade entre quelques mois et quelques années. De plus, de nombreux organismes microscopiques sont capables de dégrader biologiquement la PCL<sup>2,4-11</sup>. La dégradation intervient premièrement au niveau de la phase amorphe du polymère, ce qui induit une augmentation du caractère cristallin alors que le poids moléculaire reste constant<sup>6</sup>. La rupture des liaisons esters entraîne la perte en masse<sup>2,11</sup>. Toutefois, la dégradation du polymère permet la formation d'acides carboxyliques qui, une fois libérés par hydrolyse, catalysent la réaction : on observe alors une autocatalyse<sup>2</sup>. La PCL peut aussi être attaquée par voie enzymatique dans l'environnement<sup>8</sup> mais pas dans un organisme<sup>5</sup>.

La polycaprolactone est utilisée dans de nombreux domaines : le textile<sup>6,11-13</sup>, le médical<sup>2,5,7,8</sup>, la microélectronique<sup>14</sup>, les adhésifs<sup>10</sup> et les emballages<sup>5</sup>. La PCL possède une grande gamme d'applications avec des propriétés intéressantes que l'on peut contrôler et étendre. Ainsi, de nombreuses études ont été menées afin de pouvoir créer ce polymère et ce, pour permettre un éventail plus grand de propriétés requises dans les cahiers des charges des marchés actuels.

Au niveau des monomères correspondants, i.e. l'acide 6-hydroxyhexanoïque [figure 3.1 *a*)] et l' $\epsilon$ -caprolactone [figure 3.1 *b*)], ceux-ci peuvent être créés industriellement par l'oxydation du cyclohexanone par l'acide peracétique<sup>15</sup>. Lors de l'oxydation du cyclohexanol en acide adipique par des micro-organismes, les monomères sont des intermédiaires réactionnels<sup>16</sup>.

En ce qui concerne le processus de polymérisation en tant que tel, la PCL est produite suivant deux méthodes : la polycondensation de l'acide 6-hydroxyhexanoïque, appelé aussi acide 6-hydroxycaproïque, ou la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' $\epsilon$ -caprolactone. Des études, dont certaines ont débouché sur un brevet, décrivent la formation de polyesters à partir d'acides hydroxycarboxy-



**Fig. 3.1:** Représentations de l'acide 6-hydroxyhexanoïque a) et de l' $\epsilon$ -caprolactone b)

liques<sup>17-22</sup>. On peut aussi polymériser la PCL à partir de l'acide 6-hydroxyhexanoïque et en utilisant des enzymes telles les lipases<sup>23,24</sup>. Peu d'articles décrivent la polymérisation de la PCL par polycondensation en détails. Cela s'explique par le fait que la polymérisation par ouverture de cycle permet d'obtenir un polymère aux propriétés mieux contrôlées. C'est pourquoi la plupart des études se sont portées sur ce dernier type de polymérisation et c'est aussi la polymérisation que je traiterai durant ma thèse. Comme décrit plus en amont, la polycaprolactone peut subir différentes ouvertures de cycles : la ROP anionique, cationique, par complexe de coordination, par voie radicalaire ou par activation de monomère.

La polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone est généralement catalysée par différents systèmes d'amorçage. On y retrouve les catalyseurs à base de métaux, les catalyseurs organiques et les systèmes enzymatiques. Il est d'usage d'employer le terme catalyseur pour ce type de réaction bien que quelquefois le système amorceur ne soit pas régénéré en fin de réaction. Cependant, il permet de rendre la polymérisation encore active. C'est pourquoi les termes catalyseurs ou amorceurs seront employés de façon courante.

### 3.1.1 Les catalyseurs métalliques

Dans la famille des métaux utilisés, on retrouve les alcalins et les alcalino-terreux. Des études ont été menées sur les catalyseurs à base de lithium<sup>25,26</sup>, sodium<sup>27</sup> et potassium<sup>28</sup> dans différents solvants. Pour les alcalino-terreux, les études se sont portées principalement sur les amorceurs à base de calcium<sup>29-31</sup> et de magnésium<sup>32-35</sup> pour leur faible toxicité et leur forte activité catalytique. Les réactions sont réalisables par un mécanisme anionique mais offrent une dispersité de polymères assez importante : il s'agit d'un signe d'un grand nombre de transesterifications<sup>36</sup> en simultané avec la polymérisation. Du coup, les propriétés de la PCL sont moins bien contrôlées.

Par la suite, de nombreux catalyseurs métalliques contiennent des métaux dits "pauvres", plus particulièrement les métaux tels que l'Aluminium et l'Étain. Les catalyseurs d'aluminiums les plus connus et les plus utilisés sont sans doute les alkoxydes d'aluminium : alkoxyde de diéthylaluminium<sup>37</sup>, méthoxyde de diéthylaluminium<sup>38</sup> isopropoxyde d'aluminium III<sup>25,28,39-48</sup>. Des études sur les complexes d'aluminium ont aussi été menées<sup>49-51</sup>, tout comme sur les composés alkyles d'aluminium<sup>52</sup>. Les composés à base d'étain ne sont pas en reste pour autant : le composé le plus utilisé est l'éthylhexanoate stanneux<sup>25,53-59</sup>. L'avantage de ces catalyseurs est de former des polymères ayant un grand poids moléculaire, donc de longues chaînes et une vitesse de réaction assez rapide.

Les métaux de transition (exceptés le Scandium, l'Yttrium et la Lanthane, considérés comme des terres rares) forment des complexes avec lesquels la polymérisation de la PCL est réalisable. Les métaux les plus utilisés sont le Titane<sup>36,60,61</sup> le Zirconium<sup>36,62,63</sup> et le Zinc. Les complexes de zinc, notamment oxydes, sont renommés pour être plus stables et ayant une activité supérieure aux analogues magnésiens<sup>64-66</sup>. D'autres métaux ont aussi fait l'objet de publications : le Fer III<sup>67</sup>, le Molybdène<sup>68</sup>

et le Vanadium<sup>68</sup>. Cependant, une réaction d'oxydo-réduction peut intervenir et entraîner l'inactivité du complexe.

Enfin, la dernière famille des métaux utilisés est celle des terres rares<sup>69,70</sup>, incluant aussi le Scandium, l'Yttrium et le Lanthane. La littérature est très riche concernant l'utilisation de l'Yttrium pour la polymérisation de la PCL : on y trouve des études impliquant des triflates d'yttrium<sup>71</sup>, alkoxydes d'yttrium<sup>44,72-74</sup>, phényles d'yttrium<sup>26</sup> ou encore amides d'yttrium<sup>75,76</sup>. Nous retrouvons tout de même d'autres métaux de terres rares comme le Scandium<sup>53,77</sup>, le Lanthane<sup>78</sup>, l'Europium<sup>71</sup>, le Gadolinium<sup>71</sup>, le Néodyme<sup>71</sup>, l'Ytterbium<sup>79</sup>, le Lutétium<sup>71</sup> ou encore le Samarium<sup>26,80,81</sup>. Ces composés sont de bons catalyseurs grâce à leur acidité modérée<sup>36</sup>. Toutefois, et malgré leur bonne réactivité, leur toxicité est encore méconnue<sup>82</sup>.

Les composés métalliques sont à l'heure actuelle les amorceurs les plus utilisés et les plus étudiés pour la réaction de polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone. Pour autant, d'autres composés font l'objet de sujets d'études : les composés organiques et les enzymes.

### 3.1.2 Les catalyseurs organiques et les systèmes enzymatiques

La polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone peut aussi se produire dans des conditions ne faisant intervenir aucun métal<sup>83-87</sup>. Dans la plupart des réactions organiques, un catalyseur est impliqué dans une activation de monomère avec l'assistance d'une molécule tierce, le plus souvent un alcool. Ainsi, des travaux ont été publiés sur l'utilisation de composés azotés<sup>88,89</sup>, assistés par la thiourée. Les phosphazènes<sup>90</sup>, les acides carboxyliques ou encore les acides aminés<sup>91,92</sup> ont montré leurs efficacités en polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone. Les catalyseurs organiques sont récupérés après précipitation du polymère dans de l'alcool, suivie d'une filtration et d'une évaporation du solvant. L'utilisation d'acides forts a aussi été étudiée : la polymérisation par l'acide chlorhydrique<sup>93</sup> ou par les acides sulfoniques<sup>94</sup>. Les acides trifluorométhanesulfonique et méthylsulfonique feront d'ailleurs l'objet d'une étude théorique lors de cette thèse pour vérifier leurs efficacités respectives.

Au-delà des systèmes de taille moyenne, une autre voie de catalyseurs s'est ouverte : la voie enzymatique. La réaction est du même type qu'en voie organique : activation du monomère puis réaction avec l'alcool présent. Les enzymes utilisées sont généralement des lipases mises dans différentes conditions expérimentales dont le solvant est un élément déterminant pour la polymérisation<sup>95-104</sup>.

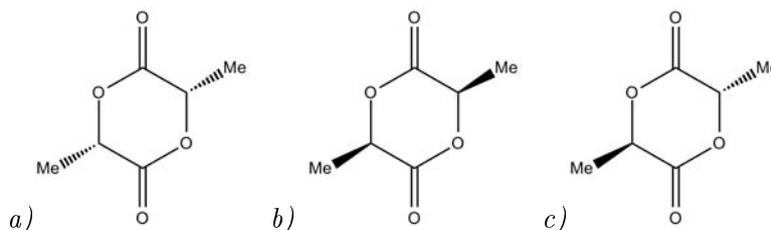
## 3.2 L'acide polylactique PLA

L'acide polylactique PLA est le résultat de la polymérisation de l'acide lactique  $Me - CH(OH) - COOH$ . Seulement, la polymérisation en PLA n'est pas directement effectuée à partir de l'acide lactique. En effet, la polycondensation de cet acide génère de l'eau qui dégrade immédiatement le polymère et entraîne sa dimérisation en lactide :



Le lactide ( $C_6H_8O_4$ ) [figure 3.2] est un di-ester cyclique à 6 chaînons : il comprend deux oxygènes intracycliques, deux fonctions carbonyles et est substitué par deux groupements méthyles. En ne tenant pas compte des méthyles, la molécule possède un centre de symétrie placé au milieu du cycle. Toutefois, les groupes méthyles sont importants car ils rendent les deux carbones du cycle asymétriques. Ainsi, en combinant les formes R et S pour ces deux carbones, trois formes apparaissent : S,S-lactide qui est

le L-lactide, R,R-lactide qui est le R-lactide et enfin (R,S) ou (S,R)-lactide qui est le rac-lactide ou méso-lactide.



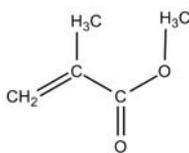
**Fig. 3.2:** Lactides : a) L-Lactide ; b) R-Lactide ; c) rac-lactide

Le PLA est utilisé dans de nombreux domaines, quasiment identiques à ceux dans lesquels est utilisée la PCL : textile, emballage ou encore applications biomédicales<sup>105</sup>. C'est un matériau transparent. Les propriétés peuvent cependant varier du fait du caractère stéréoisomère des carbones du lactide.

Le PLA est essentiellement formé lors de polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Et nous retrouvons les mêmes types d'amorceurs comme pour l'ouverture de l' $\epsilon$ -caprolactone. Les plus nombreux restent les complexes organométalliques<sup>106</sup>. De façon moins détaillée, on peut former la même liste d'exemples de catalyseurs à base d'alcalino-terreux (le Calcium et le Magnésium<sup>107-109</sup>), de métaux pauvres comme l'Aluminium<sup>110-115</sup> ou de métaux *d* ou *p* comme le Zinc, l'Étain, le Fer, l'Argent ou le Zirconium<sup>109,115-122</sup>. Des études ont aussi été menées sur les complexes de terres rares<sup>123-126</sup>. Enfin, les catalyseurs organiques ne sont pas délaissés pour autant : on retrouve les amides<sup>127,128</sup>, les composés du soufre<sup>113,129-133</sup>, les guanidines<sup>134</sup> et les phosphazènes et les phosphines<sup>135,136</sup>.

### 3.3 Le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA

Le méthacrylate de méthyle ( $C_5H_8O_2$ ) est bien connu dans le domaine des plastiques du fait de sa polymérisation assez aisée. Cette molécule est constituée d'une fonction ester associée à une liaison double et un groupement méthyle [figure 3.3].



**Fig. 3.3:** Méthacrylate de méthyle

La formation du MMA peut se réaliser au moyen de plusieurs réactions comme par exemple par la formation d'un intermédiaire de cyanhydrine qui produit le MMA en présence d' $H_2SO_4$ , la cyanhydrine étant le résultat de la réaction entre l'acétone et le cyanure d'hydrogène. Une autre réaction consiste à faire réagir de l'éthylène, du monoxyde de carbone et du méthanol par catalyse avec des complexes de palladium ou des phosphines. Le propionate de méthyle est alors créé et produit le MMA en réagissant avec du formaldéhyde. Il existe bien entendu d'autres réactions, notamment une à partir de l'isobutylène. Le méthacrylate de méthyle est utilisé pour la production du co-polymères du méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS), utilisé comme modificateur du poly(chlorure de vinyle) (PVC).

La polymérisation du MMA donne le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). C'est un polymère amorphe, transparent à la lumière (92%) principalement utilisé sous forme de plaques. Étant donné la

présence de groupements méthyles qui restreignent la mobilité de la chaîne polymérique, le PMMA est moins flexible que ses analogues des poly(alkyl acrylates). Toutefois, la présence du groupe  $\alpha$ -méthyle permet au PMMA de ne pas subir la dégradation chimique et photochimique. Le PMMA est utilisé pour la fabrication de verres transparents et de plastiques (Plexiglas®), Lucite®), Perspex®), Altuglas®). Les polymères du méthacrylate de méthyle et les co-polymères sont utilisés pour fabriquer des peintures à l'eau ils servent également à la formulation d'adhésifs. Une application récente est l'utilisation de films qui empêchent la lumière des écrans à cristaux liquides (LCD) d'ordinateurs et de téléviseurs de diffuser de manière non directionnelle.

Dans la littérature, il est possible de retrouver le même genre de catalyseurs que pour les autres esters, notamment quelques études faisant intervenir les métaux tels l'Aluminium, le Fer ou le Zinc<sup>137-139</sup>. Les complexes de terres rares ont aussi été sollicités dans des études : les complexes à base de Samarium<sup>140-142</sup>, Néodyme et Gadolinium<sup>143</sup>, Ytterbium<sup>144</sup>, Erbium<sup>145</sup>. On trouve aussi une riche littérature concernant les catalyseurs organolithiens, notamment par les travaux de P. Teyssié, ou A.H.E. Muller<sup>146-160</sup>. Des études organiques ont aussi été menées comme cette réaction de polymérisation catalysée par un acide en présence de silice<sup>161</sup>.



Deuxième partie

Méthodologie



# Introduction

Le XXème siècle a été le siècle-témoin des grandes révolutions scientifiques qui ont marqué un tournant dans l'Histoire de l'Humanité. De l'invention de la dynamite à l'arme nucléaire, depuis les modèles de l'atome à la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN) utilisant les noyaux et jusqu'à l'exploration spatiale et les découvertes galactiques, l'Homme a su repousser les limites de sa propre connaissance de l'Univers pour essayer au mieux de le comprendre et avec l'ambition de pouvoir le contrôler. La chimie n'est pas en reste. Elle aussi a su avancer et développer des lois et des hypothèses sur les réactions qui nous entourent. Elle a permis de mieux comprendre certains procédés comme les réactions d'oxydation-réduction (les lois de Nernst par exemple) ou les réactions catalytiques, comme l'action des enzymes dans l'organisme. Une grande partie de ces découvertes n'aurait pu être établie sans l'apport de la théorie, de la réflexion. Et pour cela, ce domaine de la chimie a bien évolué au cours de ce siècle, en partie grâce au développement impressionnant d'outils et de machines de calculs.

Le but de cette partie n'est pas de démontrer toute la démarche qui a poussé les chimistes théoriciens à développer les méthodes au fil des années, mais plutôt d'expliquer les étapes importantes qui ont permis d'arriver aux outils d'aujourd'hui, outils qui m'ont permis de réaliser ces travaux. Ainsi, je traiterai cette partie de façon descriptive et explicative, sans entrer dans des détails mathématiques complexes, pour montrer quels outils j'ai utilisés au cours de ma thèse. Je passerai donc en revue les bases de la chimie quantique pour arriver à la méthode de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT pour Density Functionnal Theory), méthode avec laquelle j'ai tenté d'expliquer et de donner des mécanismes aux réactions qui m'ont intéressé pendant ces années. Je parlerai enfin de quelques outils qui décrivent les liaisons et les densités de charges pour chaque point stationnaire des mécanismes.



# Chapitre 1

## Outils théoriques

Dans ce chapitre, je vais traiter des évolutions de la chimie quantique au cours du siècle dernier qui ont amené la DFT. Puis un paragraphe sera consacré à la DFT, son origine, son développement et ses limites. Enfin, je parlerai d'un rajout relativiste à la méthode DFT pour rendre les effets de la relativité dans les métaux lourds pour les réactions organométalliques.

### 1.1 Bases de la Chimie quantique

La mécanique quantique est arrivée au début des années 1900. En effet, Max Planck a proposé une avancée majeure avec les radiations du corps noir émises par des particules microscopiques qui sont limitées à certaines valeurs discrètes : on parle alors de quantification de l'énergie. Cela a permis de réconcilier les différences entre les prédictions faites par les modèles de mécanique classique et les expériences réalisées. Au cours du XXème siècle, il est devenu clair que la quantification de l'énergie n'était pas une propriété uniquement pour la lumière mais aussi pour les particules fondamentales qui forment la matière. Par exemple, les électrons sont clairement des particules quantiques limitées à des niveaux d'énergie que l'on peut sonder par spectroscopie ultraviolet-visible. Ce phénomène n'a pas d'explication provenant de la mécanique classique ou Newtonienne vu que l'énergie varie de façon continue. On a dû réinventer tout un ensemble de lois et postulats pour la mécanique quantique.

Un des postulats fondamentaux de la mécanique quantique est qu'il existe une fonction d'onde  $\Psi$  pour tout système chimique et que des opérateurs agissant sur la fonction d'onde retournent une propriété observable du système. Une des grandes propriétés de la fonction d'onde  $\Psi$  est qu'il s'agit d'un outil mathématique dont seul le carré  $|\Psi|^2 = |\Psi^*\Psi|$  est interprétable et correspond à la densité de probabilité de présence de la particule associée. L'intégration du carré de la fonction d'onde sur un espace donne la probabilité de présence de la particule dans cet espace.

#### 1.1.1 Opérateur Hamiltonien et équation de Schrödinger

L'opérateur d'énergie qui agit sur la fonction d'onde  $\Psi(\{R\}, \{r\})$  et qui renvoie l'énergie du système associé est appelé opérateur Hamiltonien ou Hamiltonien et est noté  $H$  tel que :  $H\Psi = E\Psi$ . La grandeur  $R$  décrit la position d'un noyau et la grandeur  $r$  celle d'un électron. Cet opérateur renvoie donc l'énergie du système,  $E$  qui est une valeur propre de l'opérateur. L'équation  $H\Psi = E\Psi$  est communément appelée *équation de Schrödinger*, indépendante du temps<sup>162</sup>. Cet opérateur prend en compte 5 interactions : l'énergie cinétique des noyaux  $T_N$ , l'énergie cinétique des électrons  $T_e$ , la répulsion électrostatique internucléaire  $V_{NN}$  et interélectronique  $V_{ee}$  et enfin, l'attraction des électrons vers les noyaux  $V_{Ne}$ . On peut développer l'Hamiltonien selon cette équation :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (1.1)$$

ce qui donne avec son expression analytique

$$H = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{\|R_k - R_l\|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{\|r_i - r_j\|} + \sum_k \sum_i \frac{e^2 Z_k}{\|R_k - r_i\|} \quad (1.2)$$

Les indices  $i$  et  $j$  font référence aux électrons,  $k$  et  $l$  aux noyaux. Les  $Z_{k,l}$  sont les charges nucléaires et  $e$  est la charge élémentaire, donc charge électronique.

L'équation de Schrödinger n'a de solution analytique exacte que pour les atomes hydrogénoïdes, c'est-à-dire pour les atomes n'ayant qu'un seul électron. Dans tous les autres cas, il sera nécessaire d'effectuer quelques approximations sur la nature de la fonction d'onde  $\Psi$ .

Une des spécificités de la fonction d'onde quelconque  $\Psi$  est qu'elle doit être orthonormale. L'intégration de son produit conjugué vaut l'unité et les produits croisés sont nuls.  $\int \Psi_j^* \Psi_i dr = \delta_{ij}$  où  $\delta_{ij}$ , symbole de Kronecker, vaut 1 pour  $i = j$  et 0 pour  $i \neq j$ . Ainsi on peut faire intervenir l'Hamiltonien dans cette équation :

$$\int \Psi_j^* H \Psi_i dr = \int \Psi_j^* E_i \Psi_i dr \quad (1.3)$$

$$\int \Psi_j^* H \Psi_i dr = E_i \delta_{ij} \quad (1.4)$$

Étant donné que  $E_i$  est un scalaire, on peut sortir ce terme de l'intégrale.

### 1.1.2 Approximation Born-Oppenheimer

Il s'agit de la première approximation de la chimie quantique<sup>163</sup>. Elle est basée sur le fait de l'énorme différence de masse entre noyaux et électrons. En effet, les noyaux sont environ 2000 fois plus lourds que les électrons. Par conséquent, on peut considérer qu'ils vont rester immobiles par rapport aux électrons (ce qui nous intéresse car ce sont les électrons qui participent à la liaison chimique). Ainsi, le terme d'énergie cinétique des noyaux  $T_N$  peut être négligé, les positions des noyaux deviennent finalement des paramètres de l'équation de Schrödinger dont l'Hamiltonien peut être divisé en deux termes :  $H = H_e + V_{NN}$  où  $H_e = T_e + V_{ee} + V_{Ne}$  est appelé Hamiltonien électronique et où  $V_{NN}$ , la répulsion électrostatique internucléaire, est une constante. Par voie de conséquence, résoudre l'équation de Schrödinger revient à chercher les fonctions d'ondes électroniques  $\phi(\{r\})$  qui ne dépendront que des positions des électrons et qui seront solutions de l'équation de Schrödinger électronique :  $H_e \phi(\{r\}) = E_e \phi(\{r\})$ .

L'énergie totale  $E$  du système considéré sera donc la somme de l'énergie électronique  $E_e$  et du potentiel d'interaction électrostatique internucléaire  $V_{NN}$ .

### 1.1.3 Principe variationnel

Un des soucis de la chimie quantique est de trouver la fonction d'onde adéquate pour décrire le système. Pour cela, on se propose d'utiliser une fonction d'onde  $\Psi$  qui serait adaptée à l'Hamiltonien électronique et qui serait une combinaison d'un ensemble de fonctions d'ondes  $\phi_i$ , toutes orthonormées.

On écrira ainsi  $\Psi$  comme une combinaison linéaire de  $\phi_i$  :  $\Psi = \sum_i c_i \phi_i$  avec un ensemble complet (dans l'idéal infini) de fonctions  $\phi_i$ . Nous ne savons rien sur ces orbitales  $\phi_i$  et encore moins les coefficients  $c_i$ , seulement que  $\Psi$  est orthonormée. Ainsi :

$$\int \Psi^2 dr = 1$$

$$\int \sum_i c_i \phi_i \sum_j c_j \phi_j dr = \sum_{ij} c_i c_j \int \phi_i \phi_j dr = 1$$

$$\sum_{ij} c_i c_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^2 = 1 \quad (1.5)$$

De plus, si l'on fait intervenir l'opérateur Hamiltonien sur la fonction d'onde  $\Psi$  et par le même raisonnement, on peut obtenir :

$$\int \Psi H \Psi dr = \sum_i c_i^2 E_i \quad (1.6)$$

Par cette équation, on voit que l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi$  est une somme des énergies associées aux fonctions d'ondes  $\phi_i$ , pondérées par les coefficients  $c_i$  respectifs. De plus, l'énergie est quantifiée, ce qui signifie que parmi les valeurs de  $E_i$ , il existe une valeur qui est la plus basse parmi toute. On peut attribuer cette énergie à l'état fondamental, état où rien ne s'est produit et qui reste stable. On la notera  $E_0$ .

En combinant tout ce que l'on vient de voir :

$$\int \Psi H \Psi dr - E_0 \int \Psi^2 dr = \sum_i c_i^2 (E_i - E_0) \quad (1.7)$$

Dans cette équation, le membre de droite est considéré positif : somme du résultat d'un produit d'un carré avec un terme positif,  $E_0$  état considérée comme la plus basse des énergies. Par conséquent, on peut en déduire :

$$\int \Psi H \Psi dr - E_0 \int \Psi^2 dr \geq 0$$

$$\frac{\int \Psi H \Psi dr}{\int \Psi^2 dr} \geq E_0 \quad (1.8)$$

Dans notre cas, le dénominateur est égale à 1 vu que  $\Psi$  est orthonormée.

Cette assertion est en fait le *principe variationnel*. Toutes les énergies que l'on trouvera avec des fonctions d'ondes "aléatoires" seront toujours supérieures à l'énergie de l'état fondamental. Ainsi, plus l'énergie est basse et plus l'on se rapproche de l'état fondamental du système, état à partir duquel le système évoluera.

### 1.1.4 Approximation orbitale

Comme l'équation de Schrödinger peut être résolue de manière exacte uniquement pour les atomes hydrogénoïdes, il faudrait ramener l'équation de Schrödinger électronique à un système d'équations monoélectroniques. Il s'agit de la méthode Hartree-Fock. Pour cela, nous allons décrire chacun des électrons par une spin-orbitale monoélectronique : il s'agit d'une fonction d'onde qui a une partie

spatiale et angulaire correspondant à une orbitale de l'atome (couche et sous-couche de remplissage d'un atome) mêlée à une variable de spin. La spin-orbitale de l'électron  $i$  sera notée  $\chi_i(r_i, \omega_i)$  avec  $r_i$  décrivant la position de l'électron dans l'espace et  $\omega_i$  la fonction de spin. Ces spin-orbitales vont servir de base pour construire la fonction d'onde électronique à  $n$  particules  $\Psi$ . On effectuera alors un produit de Hartree pour construire cette fonction d'onde<sup>164</sup> :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \chi_1(r_1, \omega_1) \cdot \chi_2(r_2, \omega_2) \cdot \dots \cdot \chi_n(r_n, \omega_n) \quad (1.9)$$

Il faut qu'elle respecte le principe de Pauli<sup>165</sup> pour que cette fonction d'onde soit acceptable. Les électrons doivent être indiscernables et la fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Nous allons écrire la fonction d'onde comme un déterminant de Slater des  $n$  spin-orbitales :

$$\Psi_{HF}(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1, \omega_1) & \chi_2(r_1, \omega_1) & \cdots & \chi_n(r_1, \omega_1) \\ \chi_1(r_2, \omega_2) & \chi_2(r_2, \omega_2) & \cdots & \chi_n(r_2, \omega_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(r_n, \omega_n) & \chi_2(r_n, \omega_n) & \cdots & \chi_n(r_n, \omega_n) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Le fait d'utiliser un déterminant de Slater permet de respecter les principes de Pauli. L'échange de deux électrons, qui est une permutation de deux lignes, entraîne un changement de signe du déterminant. La normalisation des orbitales est assurée par le terme en  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ . Cependant, il faut noter qu'une partie de l'interaction électronique est négligée en utilisant un tel déterminant : cela fait partie de la limite Hartree-Fock.

### 1.1.5 Méthode Hartree-Fock

En appliquant le principe variationnel à l'équation de Schrödinger électronique et en supposant que la solution peut être construite comme un déterminant de Slater, on peut montrer que pour tout électron  $i = 1, 2, \dots, n$ , les spin-orbitales doivent vérifier<sup>166</sup> :

$$f(i)\chi_a(r_i, \omega_i) = \varepsilon_a \chi_a(r_i, \omega_i) \quad (1.11)$$

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

Avec cette méthode, on se ramène à un système d'équations monoélectroniques qui, une fois résolues, donnent un ensemble  $M$  de spin-orbitales moléculaires  $\chi_a(r_i, \omega_i)$  associées chacune à une énergie orbitale  $\varepsilon_a$ . Pour décrire le système à l'état fondamental, le remplissage des spin-orbitales par les électrons est effectué par ordre d'énergie croissante : les  $n$  premières spin-orbitales sont appelées "spin-orbitales occupées" et les  $M - n$  spin-orbitales restantes sont les "spin-orbitales vacantes". La fonction d'onde du système dans son état fondamental  $\Psi_{HF}$  peut être construite comme un déterminant de Slater des  $n$  spin-orbitales occupées.

L'énergie du système est calculée comme la moyenne de l'Hamiltonien pour la fonction d'onde de l'état fondamental :  $E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle$ . On obtient l'expression pour  $E_{HF}$  suivante :

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^n \left[ \varepsilon_a + \sum_{b>a} (J_{ab} - K_{ab}) \right] \quad (1.12)$$

$J_{ab}$  est l'intégrale coulombienne et  $K_{ab}$  l'intégrale d'échange. L'énergie totale du système n'est pas uniquement la somme des énergies orbitales, mais prend en compte des interactions entre électrons.

Jusqu'à présent, le système était assez généraliste. Dans le cas où tous les électrons sont appariés (système à couches fermées), il n'est pas nécessaire de prendre la fonction de spin, on ne garde que la fonction spatiale comme orbitale. L'équation de Fock devient alors :

$$f(i)\varphi_a(r_i) = \varepsilon_a\varphi_a(r_i) \quad (1.13)$$

Les orbitales  $\varphi_a$  sont des orbitales ne dépendant plus que de la position de l'électron  $i$ . Cette résolution pour une équation uniquement spatiale est une méthode "*Restricted Hartree Fock*" (*RHF*). Le nombre total d'orbitales est divisé par 2. On a donc  $M' = M/2$  orbitales au total où seulement  $n' = n/2$  orbitales occupées.

### 1.1.6 Approximation LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*)

Dans cette approximation, on propose que les atomes gardent partiellement leur identité. Ainsi, on va construire chaque orbitale moléculaire  $\varphi_a$  comme une Combinaison Linéaire d' Orbitales Atomiques (LCAO - CLOA en français)<sup>167</sup> :

$$\varphi_a(r_i) = \sum_{\mu=1}^{\kappa} c_{\mu a} \phi_{\mu}(r_i) \quad (1.14)$$

Les orbitales  $\phi_{\mu}$  sont les orbitales atomiques. Chacune est aussi solution de l'équation de Schrödinger pour un atome donné et centrée sur celui-ci.

Pour le cas des atomes polyélectroniques, ces orbitales sont des fonctions mathématiques que je détaillerai dans le paragraphe suivant. La précision des orbitales LCAO dépendra essentiellement du nombre d'orbitales  $\kappa$  que l'on prendra en compte pour décrire les orbitales  $\{\varphi\}$  mais aussi de la qualité de la base que l'on va utiliser pour le calcul. De plus, qu'importe le choix de la base, l'énergie calculée sera toujours supérieure à l'énergie qui serait obtenue dans le cas idéal d'une base infinie, énergie qu'on note habituellement  $E_{HF}^{\infty}$ .

La méthode LCAO utilise l'équation RHF sous forme matricielle, appelée équation de Roothaan<sup>168</sup> :

$$\mathbf{F}\mathbf{S} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon \quad (1.15)$$

$\mathbf{F}$  est la matrice de Fock. Elle fait intervenir l'opérateur de Fock  $f$  sur l'ensemble de ses termes  $\{F_{\mu\nu}\}$  selon l'équation :

$\{F_{\mu\nu}\}$  avec  $\mu = 1, \dots, \kappa$  et  $\nu = 1, \dots, \kappa$

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* f(i) \phi_{\nu} dr_i$$

$\mathbf{S}$  est la matrice de recouvrement. Comme son nom l'indique, elle va permettre de calculer l'interpénétration entre orbitales  $\{S_{\mu\nu}\}$  suivant l'équation :

$\{S_{\mu\nu}\}$  avec  $\mu = 1, \dots, \kappa$  et  $\nu = 1, \dots, \kappa$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} dr_i$$

Il est à remarquer que dans ce cas, cette matrice n'est pas la matrice identité. En effet, on cherche à combiner des orbitales atomiques et de montrer la contribution de chacune dans l'orbitale LCAO. Par conséquent, les orbitales atomiques ne sont pas orthogonales et les termes extra-diagonaux sont non-nuls.

$\mathbf{C}$  est la matrice des coefficients. Ils dépendent des orbitales LCAO  $\varphi_a$  et des orbitales atomiques  $\phi_\mu$ . Ces coefficients sont définis ainsi :

$$\{C_{\mu a}\} \text{ avec } \mu = 1, \dots, \kappa \text{ et } a = 1, \dots, M'$$

Enfin  $\varepsilon$  est la matrice des énergies. Les éléments diagonaux sont les énergies orbitales  $\varepsilon_a$  avec  $a = 1, \dots, M'$  et les éléments extra-diagonaux sont nuls.

L'équation  $\mathbf{FS} = \mathbf{SC}\varepsilon$  est résolue de manière itérative à partir d'un jeu de coefficients d'essais jusqu'à obtenir l'auto-cohérence. Dans un système à couches ouvertes (un ou plusieurs électrons non-appariés), on utilise le formalisme *UHF* "*Unrestricted Hartree Fock*" qui permet de résoudre des équations de Roothaan indépendantes pour les électrons de spin  $\alpha$  d'un côté et pour les électrons de spin  $\beta$  de l'autre.

### 1.1.7 Bases d'orbitales atomiques

Pour pouvoir mettre en action le modèle LCAO, il est nécessaire de trouver une forme adéquate mathématique aux orbitales atomiques. Dans la gamme des fonctions mathématiques que l'on pourrait utiliser, deux grands types de fonctions sont en pratique employées : les orbitales de Slater et les orbitales gaussiennes.

Les orbitales de Slater<sup>169</sup> sont inspirées des solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes et ont pour forme générale :

$$s_{n,l,m}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.16)$$

$n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques principal, orbitalaire et magnétique,  $Y_{l,m}$  les harmoniques sphériques et  $N$  une constante de normalisation. On peut jouer sur le paramètre  $\zeta$  en fonction du numéro atomique et de l'orbitale considérée, suivant des règles empiriques<sup>169</sup> ou par optimisation de façon à minimiser l'énergie atomique<sup>170</sup>. Ces orbitales, comme les orbitales réelles, présentent une dérivée discontinue en  $r = 0$ . De plus, elles représentent correctement le comportement de l'électron dans la partie externe de l'atome, zone la plus affectée par les liaisons chimiques et donc zone de grand intérêt. Cependant, leur forme mathématique empêche le calcul analytique des intégrales coulombiennes et d'échange multicentriques qui apparaissent dans l'expression de la matrice de Fock  $\mathbf{F}$  dans le cas des systèmes polyatomiques. Il faut réaliser ces calculs de façon numérique, d'où une imprécision accrue et un coût calculatoire supplémentaire.

Pour contourner cette difficulté, on a introduit un autre type d'orbitales : les orbitales gaussiennes<sup>171</sup> dont la forme générale est :

$$g_{n,l,m}(r, \alpha) = Nx^n y^l z^m e^{-\alpha r^2} \quad (1.17)$$

L'utilisation de ces orbitales permet d'effectuer un calcul analytique des intégrales, grâce aux propriétés de multiplication des gaussiennes. Malgré tout, ces orbitales possèdent deux problèmes majeurs par rapport aux orbitales de Slater : une dérivée non-nulle au niveau du noyau et une décroissance plus rapide que les orbitales réelles. Elles ne sont donc pas adaptées pour représenter l'électron dans la région de valence.

Une des stratégies utilisées consistera à remplacer une orbitale de Slater par une combinaison linéaire de plusieurs orbitales gaussiennes, appelées primitives : la fonction  $\phi^{GC}$  est alors appelée “gaussienne contractée” et est de la forme :

$$\phi_{n,l,m}^{GC}(r) = \sum_{p=1}^P d_p g_{n,l,m}(r, \alpha_p) \quad (1.18)$$

Pour chaque gaussienne contractée, les paramètres  $d_p$  et  $\alpha_p$  sont optimisés afin de ressembler au mieux à l’orbitale de Slater que l’on souhaite modéliser. On peut encore améliorer la qualité de la base en représentant chaque orbitale par deux gaussiennes contractées (bases double zêta), voire trois (bases triple zêta).

Plus le nombre d’orbitales atomiques considérées est élevé, plus le modèle LCAO est correct. Ainsi, selon la précision que l’on veut donner au calcul, il est possible d’employer différentes tailles de bases d’orbitales atomiques. Pour un atome donné, le nombre quantique principal de la plus haute orbitale occupée est noté  $n_{max}$  et le nombre quantique orbitalaire maximal  $l_{max} = n_{max} - 1$ . Les bases minimales ne décrivent que les orbitales de cœur et de valence d’un atome donné et ne contiennent donc que des gaussiennes  $\phi_{n,l,m}^{GC}$  avec  $n \leq n_{max}$  et  $l \leq l_{max}$ . C’est le cas notamment pour la base STO-3G<sup>172</sup> dans laquelle chaque orbitale est représentée par une seule gaussienne contractée, ou bien les bases 4-31G<sup>173</sup> et 6-31G<sup>174</sup> (double zêta en valence). Pour tenir compte de la polarisabilité de l’atome, il est nécessaire d’augmenter la flexibilité de la base en rajoutant des orbitales dites de polarisation correspondant à une valeur du nombre quantique orbitalaire  $l = l_{max} + 1$ . C’est ce qu’il se passe lorsqu’on utilise la base 6-31G(d,p)<sup>175</sup>, que j’ai principalement utilisée au cours de cette thèse pour les atomes légers, constituée d’une double zêta de valence augmentée d’une fonction de polarisation de type  $p$  pour l’hydrogène et de type  $d$  pour les atomes de seconde et troisième périodes. Enfin, pour améliorer la représentation des interactions faibles, il est possible de jouer sur l’exposant  $\alpha_p$  : en le diminuant, l’orbitale devient plus diffuse spatialement. On parle alors d’orbitales diffuses.

Il est à remarquer tout de même que le coût calculatoire d’un calcul Hartree-Fock augmente en  $K^3$ , où  $K$  est le nombre de fonctions de bases. Pour l’étude de grands systèmes, le choix de la base sera donc le résultat d’un compromis entre précision et temps de calcul.

## 1.2 La DFT : Théorie de la Fonctionnelle Densité

Après avoir traité ces différents modèles, nous obtenons de fait un outil qui permet de décrire le système : la fonction d’onde. Cependant, avec la méthode Hartree-Fock, la fonction d’onde est un déterminant de Slater d’orbitales monoélectroniques qui est difficilement interprétable d’un point de vue physique. De plus, les effets de corrélation sont mal interprétés et donc mal décrits. Il faudrait donc travailler avec une observable plus physique qui permettrait de déterminer l’énergie et d’autres propriétés du système étudié et prendre en compte les effets de corrélation électronique. Étant donné que l’Hamiltonien est construit sur les positions et numéros atomiques des noyaux et sur le nombre total d’électrons et que nous travaillons dans l’approximation Born-Oppenheimer, l’observable devra dépendre du nombre total d’électrons. On choisira alors la *densité électronique*  $\rho(r)$  vu que son intégration sur tout l’espace donne le nombre total d’électrons  $N$ .

$$N = \int \rho(r) dr \quad (1.19)$$

C'est sur ce principe que repose la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT pour *Density Functional Theory*). Son objectif principal est donc de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique comme élément de base pour les calculs. On simplifie grandement le nombre de variables vu que l'on passe de  $3N$  variables (avec  $N$  le nombre total de particules) à 3 variables avec la densité : cette quantité est donc plus facile à traiter mathématiquement. En fin de compte, cela consiste à reformuler un problème quantique à  $N$  corps en un problème monocorps avec pour paramètre la densité électronique.

Cette théorie a été développée essentiellement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (nous verrons plus tard qu'une partie relativiste peut y être ajoutée), indépendante du temps (il existe un formalisme pour la dépendance en temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Il est à noter que, près de 70 ans après les premiers modèles développés par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920, la DFT a permis de récompenser Walter Kohn d'un prix Nobel de Chimie en 1998 pour son "développement de la Théorie de la Fonctionnelle Densité".

### 1.2.1 Origines de la DFT

Les prémices de la DFT proviennent du modèle développé par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi en 1927 appelé modèle de Thomas-Fermi<sup>176,177</sup>. Ce modèle repose le principe du gaz uniforme d'électrons.

L'énergie est séparable en composantes potentielles et cinétique. Pour faire intervenir la densité électronique, la plus simple approche a été de considérer le système comme étant classique. Dans un tel cas, les composantes potentielles sont directement déterminées ainsi :

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_k^{\text{noyaux}} \int \frac{Z_k}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (1.20)$$

(attraction noyaux-électrons)

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.21)$$

(répulsion électronique)

En ce qui concerne la partie cinétique, ils ont utilisé la mécanique statistique des fermions afin de déterminer l'énergie :

$$T[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (1.22)$$

Ces trois composantes sont dépendantes de la densité qui elle-même est dépendante de la position  $r$  (3 coordonnées de l'espace). L'énergie est donc fonction d'une fonction : la densité est donc une fonctionnelle. Ces équation de Thomas-Fermi représentent le premier pas effectué en faveur de la DFT. Cependant, ces équations restent inexacts dans la chimie moderne (par exemple, dans ce modèle, les molécules sont instables relativement à leur dissociation en atomes). L'une des plus grands approximations se situe sur la partie potentielle de répulsion électronique. En effet, cette forme de potentiel

ignore totalement les effets d'échange et de corrélation. Une des idées a été de rajouter une fonction trou (hole function) qui représenterait une densité négative. Cela pourrait prendre cette forme :

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i < j}^{\text{électrons}} \frac{1}{r_{ij}} \right| \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h(r_1; r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (1.23)$$

Dans le membre de gauche, on retrouve le terme exact de répulsion électron-électron. À droite, le premier terme potentiel est corrigé par l'apport de la seconde intégrale double qui fait intervenir la fonction trou  $h(r_1; r_2)$  (centrée en  $r_1$ ) associée à la densité  $\rho$ . L'action de la fonction  $h$  se comprend aisément par l'exemple du cas où l'on n'a qu'un seul électron. Dans ce cas, le membre de gauche est nul évidemment : l'électron ne change pas sa place avec lui-même. Mais dans le membre de droite, le premier terme est défini positif puisque le principe-même de la densité est de donner le nombre d'électrons total sur tout l'espace. Par voie de conséquence, le second terme doit annuler le premier et donc doit être négatif : ainsi la fonction trou peut être interprétée comme une fonction de densité négative. Par comparaison avec la méthode HF, cette dernière évite l'erreur d'auto-interaction et évalue exactement l'énergie d'échange et approximativement celle de corrélation. Mais le calcul complet de l'échange est très fastidieux. En 1951, en voulant accélérer le temps de calculs d'énergie d'échange et de corrélation, Slater se rendit compte que les corrections d'échange apportées à la répulsion interélectron étaient significativement plus importantes que celles de la corrélation. Il décida donc de négliger le terme de corrélation pour ne s'intéresser qu'au terme d'échange. Il proposa alors que le trou engendré par l'échange pourrait être approximé à une sphère de potentiel constant de rayon dépendant de la densité à cette position-là. Aussi l'énergie d'échange s'écrirait-elle :

$$E_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (1.24)$$

Le problème se pose sur le paramètre  $\alpha$ . Dans le cas de Slater, cette constante est 1. Des années auparavant, Bloch et Dirac avaient trouvé une expression de ce genre où la constante  $\alpha$  valait  $\frac{2}{3}$ . Avec cette dernière expression, on obtient le modèle de Thomas-Fermi-Dirac mais qui reste trop imprécis pour les calculs de nos jours. De plus au fil du temps, les chimistes théoriciens ont traité la constante  $\alpha$  de façon empirique, comme un paramètre ajustable (on parle de calculs  $X\alpha$  ou Hartree-Fock-Slater dans certains anciens articles). Cette méthodologie était précurseur dans le domaine mais a été abandonnée au profit de développements plus modernes.

### 1.2.2 Théorèmes fondamentaux

Le modèle défini précédemment est un modèle assez simpliste qui demande peu d'efforts de calculs. Bien que pas tout à fait exacte, cette méthodologie est restée dans la communauté des physiciens du solide (étude d'énormes systèmes où il faut en général réutiliser les propriétés de façon récurrente). mais pour la chimie moléculaire, cela reste encore imprécis : pas de principe variationnel respecté, ce qui est une des grands lois de la chimie quantique. Cela a changé lorsque Hohenberg et Kohn (1964), avec la participation de Sham, ont démontré deux théorèmes clés de la DFT, qui ont propulsé celle-ci dans le rang des méthodes de chimie quantiques incontournables.

#### 1.2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964)

Pour ce théorème, Hohenberg et Kohn ont démontré un théorème d'existence<sup>178</sup>. Les électrons interagissent entre eux et avec un potentiel externe. Ce potentiel est uniformément distribué positif

dans le gaz d'électrons et dans le cas d'une molécule, il est déterminé par l'attraction des noyaux. Pour établir une dépendance de l'énergie avec la densité, Hohenberg et Kohn ont employé la densité de l'état fondamental pour déterminer l'opérateur Hamiltonien correspondant. En effet, l'intégration de la densité donne le nombre d'électrons et le potentiel externe dépend des charges et positions des noyaux.

*“The external potential  $V_{ext}(r)$  is (to within a constant) a unique functional of  $\rho(r)$ ; since in turn  $V_{ext}(r)$  fixes the Hamiltonian  $H$  we see that the full many particle ground state is a unique functional  $\rho(r)$ .”*

Par conséquent, connaître la densité de l'état fondamental détermine le potentiel extérieur et de fait l'Hamiltonien et la fonction d'onde correspondants, et ceci de façon unique.

Ce théorème a été complété par un autre théorème reprenant le principe variationnel, principe fondamental en chimie quantique. Ainsi dès que l'on détermine la densité de l'état fondamental, l'énergie associée reste toujours supérieure ou égale à l'énergie réelle. Cependant, la forme même de la fonctionnelle pose problème. Une approche pour traiter cet inconvénient est apparue en 1965 avec la contribution de Sham.

### 1.2.2.2 Méthode de Kohn et Sham (1965)

Nous avons vu que la densité détermine le potentiel extérieur, qui détermine l'Hamiltonien et la fonction d'onde. Avec tous ces éléments, l'énergie est donc calculable. Cependant, nous n'avons pas simplifié le problème de la théorie des Orbitales Moléculaires car au final, il faut résoudre l'équation de Schrödinger ce qui est assez difficile. Pour cela, Kohn et Sham ont imaginé un Hamiltonien correspondant à un système d'électrons indépendants<sup>179</sup>. L'Hamiltonien est donc une somme d'opérateurs monoélectroniques avec des déterminants de Slater des fonctions propres monoélectroniques comme fonctions propres et la somme des valeurs propres monoélectroniques comme valeurs propres. L'intérêt de cette reformulation finalement est que l'on va pouvoir écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui peuvent être résolues analytiquement, contrairement à l'équation de Schrödinger. Ainsi l'énergie s'écrira-t-elle :

$$E[\rho(r)] = T_{ei}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (1.25)$$

avec, dans le membre de droite, l'énergie cinétique des électrons indépendants, l'interaction noyau-électrons, l'interaction électron-électron, la correction à l'énergie cinétique suivant la nature de l'interaction des électrons et enfin les autres corrections au potentiel de répulsion électron-électron.

Par la suite, en introduisant les expressions orbitales pour la densité, on peut réécrire l'énergie ainsi :

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left( \left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{\text{noyaux}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right) + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1.26)$$

avec  $N$  le nombre total d'électrons et la densité pour une fonction d'onde de forme de déterminant de Slater est définie par :

$$\rho = \sum_i^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle$$

On peut remarquer que les termes de corrections  $\Delta T$  et  $\Delta V_{ee}$  ont été regroupés dans un seul terme  $E_{xc}$  qui fait référence à l'énergie d'échange-corrélation. C'est un terme très difficile à comprendre et à calculer car dans ce terme sont inclus non seulement les effets d'échange-corrélation de la mécanique quantique mais aussi, les corrections classiques de l'auto-interaction et la différence d'énergie cinétique entre le modèle fictif d'électrons indépendants et le modèle réel.

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, un opérateur Kohn-Sham  $h_i^{KS}$  a été défini :

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (1.27)$$

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{noyaux}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r_k|} dr' + V_{xc} \quad (1.28)$$

$V_{xc}$  peut être décrit comme l'opérateur monoélectronique qui donne l'énergie d'échange-corrélation une fois associé à une fonction d'onde. Il est défini comme étant la dérivée partielle de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité, soit  $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ . Comme l'énergie que nous tentons de minimiser est exacte, les orbitales  $\chi$  de Kohn-Sham doivent fournir la densité exacte. Elles créent ainsi l'ensemble des fonctions propres de l'Hamiltonien défini comme la somme des opérateurs de Kohn-Sham monoélectroniques :

$$\sum_{i=1}^N h_i^{KS} |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (1.29)$$

On peut ainsi voir une certaine cohérence dans l'approche Kohn-Sham avec le fait d'utiliser un système qui n'a pas d'interactions mais ayant une densité identique au système réel. Par exemple, cela se vérifie par le terme cinétique des électrons indépendants qui possède un grand poids dans l'énergie cinétique du système réel.

Seulement, il faut pouvoir déterminer les orbitales de Kohn-Sham. Pour cela, on reprend le formalisme de la théorie des OM et on procède avec un processus auto-cohérent où l'on va déterminer les coefficients des orbitales qui seront solutions de l'équation séculaire analogue à la théorie HF. Les éléments de la matrice de Fock  $F_{\mu\nu}$  sont remplacés par les éléments de la matrice de Kohn-Sham  $K_{\mu\nu}$  définis comme :

$$K_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_k^{\text{noyaux}} \frac{Z_k}{|r - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (1.30)$$

Dans la mesure où la densité est nécessaire pour calculer les éléments de la matrice séculaire et que la densité est déterminée en utilisant les orbitales solutions de l'équation séculaire, le processus de Kohn-Sham est bien effectué de façon itérative dans la procédure de champ auto-cohérent.

La différence entre HF et DFT est que la DFT ne contient aucune approximation, le calcul est exact si  $E_{xc}$  est exact. On a juste besoin de connaître l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$  dépendante de  $\rho$ . Malheureusement, Hohenberg et Kohn n'ont pas réussi à décrire des guides pour trouver la bonne fonctionnelle de la densité. La plus grosse difficulté revient finalement à approximer au mieux cette énergie d'échange-corrélation. Cela fera l'objet de la section suivante consacrée aux approximations et aux fonctionnelles associées.

### 1.2.3 Approximations

Comme dit précédemment,  $E_{xc}$  ne prend pas en compte uniquement les effets d'échange-corrélation (différence entre mécanique classique et mécanique quantique concernant la répulsion électronique) mais aussi la différence d'énergie cinétique entre le système d'électrons indépendants et le système réel. La plupart des fonctionnelles modernes ne calculent pas ce terme : soit le terme est ignoré, soit la fonctionnelle fait intervenir une fonction trou (comme dans le cas du modèle de Thomas-Fermi) adapté au calcul de l'énergie cinétique. De plus, certaines fonctionnelles font intervenir des paramètres empiriques qui introduisent donc une correction à l'énergie cinétique vu que ces paramètres sont basés sur l'expérience.

Pour le calcul de  $E_{xc}$  dépendante de la densité électronique, on l'exprimera comme une interaction entre la densité électronique  $\rho(r)$  et "une densité énergétique"  $\varepsilon_{xc}$  dépendante de la densité électronique elle-aussi :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad (1.31)$$

La densité énergétique  $\varepsilon_{xc}$  est traitée comme la somme des contributions individuelles d'échange et de corrélation. Cependant, nous avons affaire à deux types de densité :  $\rho(r)$  est une densité par unité de volume alors que  $\varepsilon_{xc}$  est une densité par particule. Par conséquent, si on reprend l'énergie d'échange de Slater, on a bien :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(r) \quad (1.32)$$

D'autres formalismes peuvent être utilisés, par exemple avec des sphères de densité. Enfin, il ne faut pas non plus oublier que les électrons possèdent deux états de spin et que l'on peut introduire la densité de spin dans nos calculs. Pour cela, on utilisera la fonction  $\zeta(r)$  définie comme :

$$\zeta(r) = \frac{\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)}{\rho(r)} \quad (1.33)$$

La densité de spin  $\alpha$  est égale à la moitié du produit de la densité  $\rho(r)$  par la fonction  $(\zeta(r) + 1)$  et on peut en déduire alors la densité de spin  $\beta$ .

#### 1.2.3.1 Approximation de densité locale (*Local Density Approximation - LDA*)

L'approximation de densité locale ou LDA est utilisée pour indiquer toute fonctionnelle de la densité pour laquelle la valeur de  $\varepsilon_{xc}$  à une position  $r$  pouvait être calculée à partir de la densité électronique  $\rho$  à cette position (c'est-à-dire la valeur locale de  $\rho$ ). L'énergie  $\varepsilon_{xc}$  peut être décomposée en deux parties, une d'échange et une de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (1.34)$$

La contribution d'échange est déterminée à partir de la fonctionnelle décrite par Slater avec  $\alpha = \frac{2}{3}$  et devient alors :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r)dr \quad (1.35)$$

Si l'on veut prendre en compte les effets de spin de l'électron pour cette fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Cela sert surtout dans les cas de

systèmes soumis à des champs magnétiques (polarisation des nuages électroniques) ou bien des systèmes où les effets relativistes deviennent importants (on pourra le voir dans la partie concernant les effets relativistes). Aussi, dans l'approximation LSDA, la fonctionnelle devient-elle :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -\sqrt[3]{2} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho_\alpha^{4/3}(r) \rho_\beta^{4/3}(r) dr \quad (1.36)$$

où l'on voit la séparation des termes de spin  $\alpha$  et de spin  $\beta$ .

En ce qui concerne la contribution de corrélation, Ceperley et Adler (1980) ont utilisé des méthodes Monte Carlo pour calculer l'énergie totale d'un gaz uniforme d'électrons avec différentes densités électroniques et une très grande précision numérique. Ainsi, pour chaque cas, ils ont soustrait l'énergie d'échange calculée et ont donc pu déterminer l'énergie de corrélation. Il y a eu aussi les travaux de Vosko, Wilk et Nusair (1980) qui ajustaient les fonctionnelles de densité<sup>180</sup>.

L'approche LDA permet quand même d'obtenir de bons résultats car une compensation des erreurs s'opère. En effet, elle a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange et à surestimer l'énergie de corrélation qui, au final, permet d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'échange-corrélation.

### 1.2.3.2 Approximation des Gradients Généralisée (*Generalized Gradient Approximation - GGA*)

Le grand défaut de la méthode LDA est qu'elle reposait sur le modèle du gaz uniforme d'électrons, donc une densité électronique supposée uniforme. Seulement, la plupart des systèmes atomiques ou moléculaires n'ont pas forcément une distribution homogène de la densité électronique. Cela sous-entend que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes d'approximation des gradients généralisée ou GGA ou encore méthodes non-locales ont été développées afin de rendre compte du caractère inhomogène de la densité électronique et de pouvoir calculer l'énergie d'échange-corrélation en fonction non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient (dérivée première sur l'espace). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation prend la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla \rho_\alpha(r), \nabla \rho_\beta(r)] dr \quad (1.37)$$

Ces fonctionnelles sont construites principalement selon deux types de procédures :

- soit de façon empirique où l'on procède à l'interpolation de résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre d'atomes ou de molécules<sup>181,182</sup> (affinité électronique, potentiel d'ionisation, énergie de dissociation pour des diatomiques simples...)

- soit en se basant sur les principes de la mécanique quantique, donc des fonctionnelles plus rationnelles.

### 1.2.3.3 Au-delà de GGA : les Fonctionnelles hybrides

Les méthodes GGA améliorent les méthodes LDA dans le sens où elles prennent en compte le caractère inhomogène de la distribution de la densité électronique. Cependant, ces méthodes ne sont pas toujours suffisantes pour bien décrire le système et ses diverses propriétés. Ainsi, plusieurs types de fonctionnelles ont été développées, surtout à partir des travaux de Becke dans les années 1990. Des fonctionnelles appelées meta-GGA (ou m-GGA) font inclure le Laplacien (dérivée seconde) de la densité électronique. Grande précision pour la détermination de propriétés mais instabilité numérique. Une plus grande précision a été atteinte en combinant l'échange et la corrélation d'une méthode GGA avec un pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock : on parle alors de fonctionnelles hybrides. En

utilisant ce type de fonctionnelles, on améliore sensiblement les résultats. Ainsi, elles sont devenues très populaires dans le domaine de la chimie quantique : B3-LYP<sup>181,183</sup> (3 paramètres de Becke, Lee Yang et Parr), B3-PW91<sup>182,183</sup> (Perdew Wang 1991), PBE1-PBE-PBE0, M05 M06 (Truhlar de Minneapolis). Elles offrent tout de même une imprécision d'environ 5 kcal.mol<sup>-1</sup> par rapport aux énergies et aux thermochimies de référence<sup>184,185</sup>.

## 1.3 Relativité et pseudopotentiels

### 1.3.1 Équation de Dirac

Dans les paragraphes précédents, nous avons considéré une fonction d'onde non-relativiste, solution de l'équation de Schrödinger non relativiste, pour décrire notre système. Mais il a été montré que pour les éléments lourds à partir du potassium, les électrons de cœur, très contraints spatialement, atteignent des vitesses proches de celle de la lumière. Par conséquent, il faudra prendre en compte les effets de la relativité dans le calcul d'observables physico-chimiques. On appliquera alors le formalisme de la relativité restreinte. Le système peut être décrit par l'Hamiltonien électronique relativiste :

$$H_{rel}^{el} = \sum_{i=1}^n h_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.38)$$

où  $h_D$  est l'Hamiltonien monoélectronique de Dirac<sup>186</sup> :

$$h_D(i) = -c\alpha(\mathbf{p} - q\mathbf{A}) - \beta mc^2 + q\mathbf{V} \quad (1.39)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les matrices complexes de Pauli,  $c$  la vitesse de la lumière,  $m$  la masse de l'électron,  $\mathbf{p}$  la matrice de quantité de mouvement,  $\mathbf{A}$  matrice du champ électrique créé par les autres particules du système et  $\mathbf{V}$  matrice du potentiel .

Dans le cas de systèmes faiblement relativistes, on peut développer l'Hamiltonien de Dirac au second ordre par rapport au terme  $v/c$  où  $v$  est la vitesse de l'électron<sup>187</sup>. On parle alors de l'Hamiltonien de Pauli :

$$h_P(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{\|r_i - R_A\|} + w_{mv}(i) + w_D(i) + w_{SO}(i) + w_S(i) \quad (1.40)$$

Ainsi on vient de rajouter une série de termes correctifs à l'hamiltonien monoélectronique non-relativiste<sup>188</sup> :

- $w_{mv}$  et  $w_D$  sont les termes de corrections en masse en fonction de la vitesse et terme de Darwin. Ils ont pour effet de modifier les énergies et les formes d'orbitales électroniques données par le calcul non-relativiste. Ce sont des effets relativistes scalaires, prépondérants dans le cœur.

- $w_{SO}$  et  $w_S$  sont les termes de couplage spin-orbite et de couplage spin électronique-champ magnétique extérieur. Ils sont à l'origine de l'éclatement des niveaux électroniques non-relativistes par couplage spin-orbite.

Au cours de cette thèse, les réactions se produisent sans changement de degré d'oxydation. On considèrera donc que les corrections relativistes non-scalaires sont identiques pour tous les points stationnaires de la surface d'énergie potentielle (réactifs, états de transition, adduits, produits) et seront donc négligés par effect de soustraction dans le calcul des grandeurs énergétiques de réaction.

### 1.3.2 Effets relativistes scalaires

Les effets directs de la relativité scalaire s'appliquent principalement sur les électrons situées au cœur de l'atome, surtout sur les électrons 1s. Ils entraînent une stabilisation au niveau énergétique et une contraction spatiale importante des orbitales les plus internes, allant jusqu'à 15% pour les métaux nobles (Cu, Ag, Au)<sup>189,190</sup>. Mais avec des orbitales internes plus contractées, l'écrantage du noyau devient plus important et cela a un effet sur les électrons de valence. Ceux-ci sont moins attirés au noyau : les orbitales  $d$  et  $f$  sont dilatées au profit de la contraction des  $s$  et  $p$ . Cette dilatation peut atteindre 10% en particulier pour les orbitales de type  $f$ . Ces effets peuvent s'étendre au niveau moléculaire sur les longueurs de liaisons et énergies de dissociation et donc influent sur la structure et la réactivité des molécules.

### 1.3.3 Potentiels effectifs atomiques

Le principe des potentiels effectifs atomiques se base sur l'hypothèse que l'on peut séparer énergétiquement et spatialement les électrons de cœur et de valence. Les premiers, enfouis près du noyau et très stabilisés, ne participent donc que très peu aux liaisons chimiques. Et, comme les effets relativistes scalaires s'appliquent directement sur les électrons de cœur, il est raisonnable de vouloir séparer les électrons de valence et les électrons de cœur, soit en gelant ces derniers, soit en les remplaçant par un potentiel effectif limitant le calcul moléculaire à l'optimisation de la configuration électronique de valence. Ainsi, avec cette méthode, les potentiels effectifs incluront les effets relativistes scalaires mais diminueront le nombre d'électrons explicites à traiter. Les calculs seront par conséquent allégés.

#### 1.3.3.1 Approximation à cœur gelé

Dans cette approximation, on fait l'hypothèse que la fonction d'onde du système  $\Phi(r_1, \dots, r_n)$  peut être séparée en une partie de cœur  $\Phi_c(r_1, \dots, r_{n_c})$  et une partie de valence  $\Phi_v(r_{n_c}, \dots, r_n)$ . L'Hamiltonien du système peut alors se décomposer en deux termes  $H_C^{rel}$  et  $H_V^{rel}$  tels que :

$$H_C^{rel} = \sum_{i=1}^{n_c} h_D(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.41)$$

$$H_V^{rel} = \sum_{i=n_c}^n \left[ h_D(i) + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=n_c+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.42)$$

L'énergie de l'atome est la somme des deux énergies de cœur et de valence, telles que  $H_C^{rel}\Phi_c(r_1, \dots, r_{n_c}) = E_C\Phi_c(r_1, \dots, r_{n_c})$  et  $H_V^{rel}\Phi_v(r_{n_c}, \dots, r_n) = E_V\Phi_v(r_{n_c}, \dots, r_n)$ .

Un calcul tous électrons relativiste effectué sur l'atome seul permet de déterminer  $\Phi_c$  et  $E_C$  qui seront ensuite fixés. Il faut ensuite résoudre l'équation de valence. Or l'Hamiltonien de valence  $H_V^{rel}$  contient un terme d'interaction cœur-valence  $\sum_{j=1}^{n_c} \frac{1}{r_{ij}}$  incluant l'interaction coulombienne entre chaque électron de cœur et chaque électron de valence. La résolution de l'équation de valence implique donc le calcul explicite des toutes les interactions biélectroniques cœur-valence. Cette approximation à cœur gelé ne permet pas de réduire l'effort calculatoire. Afin de remédier à ce problème, des potentiels effectifs simulant l'effet des électrons de cœur sur la valence ont été introduits.

### 1.3.3.2 Potentiels modèles

Dans le formalisme des potentiels modèles ab initio (AIMP)<sup>191,192</sup>, on va remplacer l'interaction cœur-valence par un potentiel effectif monoélectronique  $W_{eff}$  :

$$W_{eff}(i) = -\frac{Z - n_c}{r_i} - \sum_I A_I \frac{e^{-\alpha_I r_i^2}}{r_i} + \sum_C B_C |\varphi_C\rangle\langle\varphi_C| \quad (1.43)$$

Le potentiel statique  $\sum_I A_I \frac{e^{-\alpha_I r_i^2}}{r_i}$  permet de simuler la répulsion et l'échange avec les électrons de cœur et le projecteur  $\sum_C B_C |\varphi_C\rangle\langle\varphi_C|$  permet d'éviter l'effondrement des électrons de cœur sur le noyau en assurant l'orthogonalisation des orbitales de cœur  $\varphi_C$  et des orbitales de valence. Les paramètres  $A_I$ ,  $\alpha_I$  et  $B_C$  sont ajustés de manière à retrouver la structure des orbitales de valence en présence du potentiel effectif. La structure des orbitales est alors conservée mais nécessite l'emploi d'une base adaptée au cœur et à la valence.

### 1.3.3.3 Pseudopotentiels

Pour cette méthode, on remplace les orbitales de valence réelles  $\varphi_V$ , déterminées avec un calcul relativiste tous électrons, par des pseudo-orbitales  $\chi_V$  et l'interaction cœur-électron par un potentiel effectif  $W_{PS}$ . Dans ce cas, on parle de pseudopotentiel atomique relativiste de cœur (Relativistic Electron Core Potential RECP)<sup>193</sup>, de la forme :

$$W_{PS}(i) = -\frac{Z - n_c}{r_i} - \sum_{l=0}^{l=l_{max}} W_{PS}^l(i) |l\rangle\langle l| \quad (1.44)$$

avec

$$W_{PS}^l(i) = \sum_k C_{k,l} r_i^{n_{k,l}} e^{-\alpha_{k,l} r_i^2} \quad (1.45)$$

Comme les effets relativistes ne sont pas les mêmes suivant les orbitales, le projecteur  $|l\rangle\langle l|$  assure la dépendance en symétrie du pseudopotentiel.

Dans l'approche "shape-consistent"<sup>194,195</sup>, les pseudo-orbitales reproduisent la structure des orbitales réelles dans la région de valence mais ont une forme polynomiale dans la région de cœur. Le pseudopotentiel est ensuite extrait en minimisant à l'aide des moindres carrés les termes  $\langle\chi_V | V_{eff} | \chi_V\rangle - \epsilon_V$ , où  $\epsilon_V$  est l'énergie de l'orbitale  $\chi_V$ .

Dans l'approche "energy-consistent"<sup>196</sup>, l'information orbitalaire est totalement ignorée. Le pseudopotentiel est extrait en reproduisant des observables telles que l'énergie totale de l'atome, son potentiel d'ionisation, les énergies de transition électroniques... En pratique, ces deux méthodes conduisent souvent à des résultats proches, ce qui permet de confirmer leur validité.

## Chapitre 2

# Outils théoriques d'analyse

Au cours de cette thèse, j'ai dû déterminer des profils réactionnels et m'assurer qu'ils étaient raisonnables et cohérents. Comme nous l'avons vu plus haut, il était important de garder une partie quantique pour les molécules que j'ai traitées tout au long de ces années. Ainsi, j'ai utilisé un programme de chimie quantique très répandu mondialement, *Gaussian03*<sup>197</sup> qui permet de déterminer les valeurs thermodynamiques désirées, essentiellement l'énergie libre de Gibbs  $G$ . Dans cette partie, je vais présenter brièvement la façon qu'a *Gaussian* de calculer les valeurs requises et les outils mis à disposition pour approfondir les résultats. Ainsi, je vais décrire la méthode employée pour les valeurs énergétiques mais aussi des outils qui permettent de "suivre" la densité électronique pour chaque étape de la réaction, la méthode *NPA* (*Natural Population Analysis*) rattachée à la méthode *NBO* (*Natural Bond Orbitals*).

### 2.1 Calculs de Thermochimie : méthode

Dans cette section, je vais simplement faire une explication concernant le calcul des valeurs thermochimiques fait par *Gaussian*. Les équations que je vais développer sont équivalentes et principalement issues des cours de thermochimie que l'on peut trouver dans les livres de cours ou en assistant aux cours durant le cursus universitaire. Pour cette thèse, j'ai repris les principales équations qui sont développées dans le livre *Essentials of Computational Chemistry, Second Edition, Theories and Models*, C.J. Cramer ; Wiley, 2004.

L'une des plus grandes approximations à prendre en compte lors de ce calcul est que toutes les équations partent du principe que le système est idéal, uniforme avec des particules indépendantes. Notre source d'erreurs proviendra essentiellement du fait qu'un système réel n'est jamais idéal, par définition.

Toutes les grandeurs thermodynamiques sont calculées à partir des fonctions de partitions notées  $Q(T, V)$ . Ce sont des fonctions qui dépendent de la température et du volume du système. Dans notre cas, les calculs sont réalisés à température ambiante (298K) et le volume est défini comme étant constant. La fonction de partition totale détermine notamment la contribution entropique  $S$  selon l'équation :

$$S = R \left[ \ln(Q.e) + T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (2.1)$$

où  $Q = Q_t Q_e Q_r Q_v$ , produit des fonctions de partitions translationnelle, électronique, rotationnelle et vibrationnelle.

De plus, la fonction de partition peut permettre de calculer l'énergie interne du système, notée  $E$  suivant :

$$E = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.2)$$

On peut en déduire du coup la capacité calorifique  $C_V$  à partir de  $E$  :

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.3)$$

### 2.1.1 Composante translationnelle

La contribution translationnelle est donnée par la relation de fonction de partition  $Q_t$  suivante, avec sa dérivée partielle associée :

$$Q_t = V \cdot \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\left( \frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right) = \frac{3}{2T}$$

Ainsi, l'énergie interne associée au mouvement de translation,  $E_t$ , ainsi que son entropie équivalente,  $S_t$ , peuvent être calculées. Il manque tout de même l'expression du volume  $V$ . Par la loi des gaz parfaits, dans le cas d'une seule particule,  $V = \frac{k_B T}{P}$  et l'expression de  $Q_t$  devient :

$$Q_t = \frac{k_B T}{P} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.4)$$

Ainsi :

$$S_t = R \left[ \ln(Q_t \cdot e) + T \left( \frac{3}{2T} \right) \right] = R \left( \ln Q_t + \frac{5}{2} \right) \quad (2.5)$$

$$E_t = RT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Composante électronique

On donne généralement la contribution électronique par la fonction de partition  $Q_e$  définie comme :

$$Q_e = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \quad (2.7)$$

où  $\omega_n$  et  $\epsilon_n$  sont respectivement la dégénérescence et l'énergie électronique du niveau  $n$ .

*Gaussian* part du principe que l'énergie électronique du premier et de tous les états excités (donc  $n \geq 1$ ) sont supérieures à  $k_B T$  et que l'énergie du niveau fondamental électronique est nulle.

Par conséquent, l'expression de  $Q_e$  est largement simplifiée en la multiplicité de spin de la molécule :

$$Q_e = \omega_0 \quad (2.8)$$

Aucune dépendance en température pour  $Q_e$  suppose donc une contribution à l'énergie électronique  $E_e$  nulle.

Cependant, la contribution électronique pour l'entropie devient,  $S_e$  :

$$S_e = R \ln Q_e \quad (2.9)$$

### 2.1.3 Composante rotationnelle

Pour la composante rotationnelle, plusieurs cas sont à prendre en compte.

Si la molécule est une diatomique,  $Q_r = 1$ , une constante donc toutes les contributions à l'entropie  $S_r$  et à l'énergie interne  $E_r$  sont nulles.

Si la molécule est linéaire,

$$Q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right) \quad (2.10)$$

avec

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \quad (2.11)$$

$I$  est le moment d'inertie de la molécule et  $\sigma_r$  un facteur de symétrie.

La contribution rotationnelle à l'entropie devient donc :

$$S_r = R (\ln Q_r + 1) \quad (2.12)$$

Et en ce qui concerne la contribution à l'énergie interne :

$$E_r = RT^2 \left( \frac{1}{T} \right) = RT \quad (2.13)$$

Pour le cas général,

$$Q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})^{1/2}} \right) \quad (2.14)$$

où l'on détaille les 3 termes  $\Theta_r$  dans les 3 directions de l'espace.

La contribution rotationnelle à l'entropie devient donc :

$$S_r = R \left( \ln Q_r + \frac{3}{2} \right) \quad (2.15)$$

Et en ce qui concerne la contribution à l'énergie interne :

$$E_r = RT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2} RT \quad (2.16)$$

Ainsi, chaque degré de rotation compte pour  $\frac{RT}{2}$  dans la contribution à l'énergie interne rotationnelle.

### 2.1.4 Composante vibrationnelle

La composante vibrationnelle à l'entropie ou l'énergie interne dépend de tous les modes vibrationnels,  $K$ . Chaque mode possède sa propre température de vibration  $\Theta_{v,K} = \frac{h\nu_K}{k_B}$ . On se place dans l'approximation harmonique où le potentiel internucléaire est une parabole et où chaque niveau vibrationnel est équidistant en énergie.

Pour le calcul de cette composante, il existe deux façons de placer l'origine de l'énergie : soit au fond du puits de la surface d'énergie potentielle internucléaire, soit au niveau du premier état vibrationnel.

*Gaussian* utilise le fond du puits comme zéro de l'énergie et le premier état vibrationnel est l'état de niveau 0. Tous les mouvements vibrationnels ( $3n - 6$  mouvements en général,  $3n - 5$  pour une molécule linéaire) et leurs fréquences associées pourront être déterminés.

Chaque niveau  $K$  a une fonction de partition

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (2.17)$$

La fonction de partition totale est donc :

$$Q_v = \prod_K^{3n-6} q_{v,K} = \prod_K^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad (2.18)$$

Après quelques développements, la contribution vibrationnelle à l'entropie est donc :

$$S_v = R \sum_K \left( \frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\Theta_{v,K}/T} \right) \right) \quad (2.19)$$

Et celle à l'énergie interne :

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right) \quad (2.20)$$

Ainsi grâce à toutes ces composantes ainsi calculées, il est possible d'en extraire les différentes valeurs thermodynamiques qui nous intéresseront pour ce travail de thèse, notamment les valeurs d'énergie libre de Gibbs  $G$  et les valeurs d'enthalpies  $H$ .

## 2.2 Étude sur la densité électronique

Mes travaux sont basés essentiellement sur la connaissance de la densité à un instant et une position donnés. Il est important d'avoir des outils qui nous permettraient de pouvoir suivre l'évolution de la densité électronique à différents moments de la réaction. On procède pour cela à une analyse des orbitales liantes ou plus connue sous *Natural Bond Orbital analysis (NBO)*.

Le principe de cette méthode est d'extraire les charges partielles réelles de chaque atome du système mais aussi de pouvoir quantifier l'influence des orbitales remplies ou vides les unes sur les autres, influence qui peut renforcer le caractère constructif des liaisons.

Tout d'abord, on fait le point sur toutes les orbitales impliquées dans le système et on sépare déjà les orbitales de cœur et les doublets non-liants, appelés orbitales atomiques naturelles (*Natural Atomic Orbital NAO*). En effet, ces orbitales-là appartiennent à l'atome et n'entrent pas (directement) en jeu pour les liaisons. Ensuite, on va localiser les orbitales atomiques qui participent aux interactions entre deux atomes sur la base utilisée par ces deux atomes. Enfin, on identifiera les orbitales restantes comme des orbitales de Rydberg et on va pouvoir toutes les rendre orthogonales entre elles.

De fait, les NAO et les les orbitales de Rydberg sont décrites sur la base d'orbitales de l'atome concerné. En revanche, les NBO sont décrites sur les bases d'orbitales des deux atomes considérés. Cela permet de définir l'hybridation des doublets non-liants atomiques avec les contributions de chaque atome aux orbitales de liaisons. Ainsi, on peut dire que l'analyse NBO donne une image orbitalaire la plus approchante possible à la structure de Lewis de la molécule. Le caractère  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$  devient évident au vu des coefficients des orbitales atomiques utilisées dans les fonctions de base qui forment les NBO et NAO. On peut alors en extraire, par une analyse de population naturelle (*NPA Natural*

*Population Analysis*), la charge partielle atomique.

Cependant il existe aussi des interactions chimiques entre certaines orbitales vides et d'autres remplies (généralement proches en énergie) que l'on peut quantifier par NBO. En effet, la NBO ne diagonalise pas la matrice de Kohn-Sham dans la base des NBO. Par conséquent, les éléments extra-diagonaux sont non-nuls. La théorie de perturbation au second ordre indique que ces termes perturbatifs qui agissent entre orbitales NBO vides et remplies peuvent être interprétés comme des énergies de stabilisation. Ainsi, une orbitale va donner de sa densité à une orbitale vide pour stabiliser le système, diminuer l'énergie. On parle alors de donation ou de rétrodonation entre orbitales.

## 2.3 Choix de la méthode de calcul employée

### 2.3.1 Traitement général

Pour effectuer les calculs permettant d'obtenir les chemins réactionnels de notre étude, il nous faut être capable de traiter des systèmes de taille assez important. En effet, en moyenne, les systèmes traités tournent autour de 30 - 40 atomes. Il faut donc pouvoir accéder à l'énergie d'un complexe, mais aussi optimiser sa géométrie et calculer son spectre vibrationnel pour détecter les états de transition. Le calcul du gradient et du hessien (dérivées premières et secondes) de l'énergie par rapport aux coordonnées atomiques doit être possible. Aussi avons-nous opté pour l'utilisation de la DFT dont l'utilisation pour l'étude de complexes de métaux de transition a été largement validée<sup>198</sup>. Les calculs ont été effectués par Gaussian 03. Afin de décrire les interactions atomiques, les atomes légers (H, C, N, O...) seront traités avec une base de type 6-31G(d,p)<sup>175</sup>. Pour les éléments plus lourds, comme Y, P, Si, des pseudopotentiels relativistes seront utilisés en association avec leur base de pseudo-orbitales augmentée d'une fonction de polarisation de type  $d$ <sup>199,200</sup>. Il nous reste donc à trouver une méthode adaptée pour traiter les atomes très lourds, les lanthanides.

### 2.3.2 Cas des lanthanides

Les lanthanides, ou terres rares, sont les éléments de la classification périodiques possédant une couche  $4f$  incomplète. En chimie organométallique, la plupart des lanthanides n'existent qu'au degré d'oxydation +III. En effet, dans le cas de l'Europium (élément lanthanide que j'ai étudié), le potentiel d'oxydoréduction du couple  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$  est négatif<sup>201</sup> : les complexes basés sur  $Eu^{2+}$  sont donc instables. Donc l'Europium sera considéré comme étant au degré d'oxydation +III.

Dans la ligne des lanthanides, nous pouvons constater une diminution du rayon covalent avec l'augmentation du numéro atomique : c'est la "contraction des lanthanides". Lorsque l'on passe d'un lanthanide au suivant dans la série, la charge nucléaire augmente et les électrons de valence sont plus attirés vers le noyau. Mais contrairement aux métaux de transition  $d$ , cet effet n'est pas compensé par l'écrantage des électrons  $4f$ . De plus, il est prouvé que 10 à 15% de la contraction est dû à des effets de relativité scalaire<sup>202,203</sup>. Donc notre méthode devra prendre en compte les effets relativistes pour prendre en compte cette contraction des lanthanides. La fonctionnelle hybride B3PW91<sup>182,183</sup> couplée à l'utilisation de pseudo-potentiels atomiques relativistes de cœur<sup>204,205</sup> sera donc utilisée au cours de cette thèse pour le calcul avec les complexes de lanthanides.



## Chapitre 3

# Données générales pour les réactions

La réactivité des complexes organométalliques de lanthanides a fait l'objet de nombreuses études théoriques<sup>206-212</sup>. Ces études ont permis de valider l'utilisation de la méthode théorique qui sera proposée dans le chapitre Méthodologie, c'est-à-dire en utilisant la DFT, une fonctionnelle hybride (ici B3PW91) et des pseudo-potentiels. Nous appliquerons aussi la même méthode pour la réactivité organique. Les grandeurs énergétiques de réactions peuvent être calculées avec une précision inférieure à 5 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Pour chaque réaction, le chemin réactionnel complet est déterminé, ce qui permet de calculer l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et la barrière d'activation  $\Delta G^\ddagger$ . Il s'agit de différentielles finies car ces enthalpies sont calculées par la différence entre l'enthalpie libre du point stationnaire considéré et la somme des enthalpies libres des réactifs séparés.

La réaction est alors dite favorable si [figure 3.1] :

- elle est exergonique ( $\Delta_r G^\circ < 0$  kcal.mol<sup>-1</sup>) ou faiblement endergonique ( $\Delta_r G^\circ < 5$  kcal.mol<sup>-1</sup>). Ceci correspond à la précision de la méthode employée.
- elle est accessible cinétiquement ( $\Delta G^\ddagger < 35$  kcal.mol<sup>-1</sup>). Dans le cas où toutes les réactions élémentaires du mécanisme postulé sont favorables thermodynamiquement et cinétiquement, celui-ci est alors considéré comme valide.

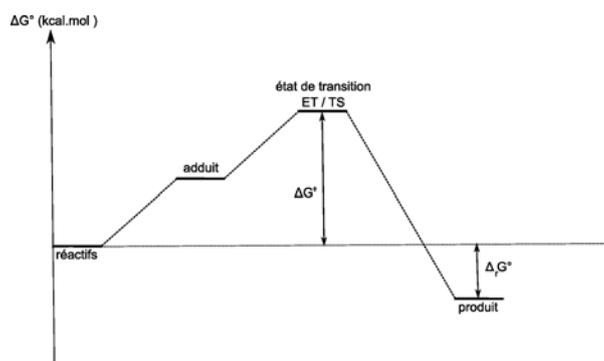
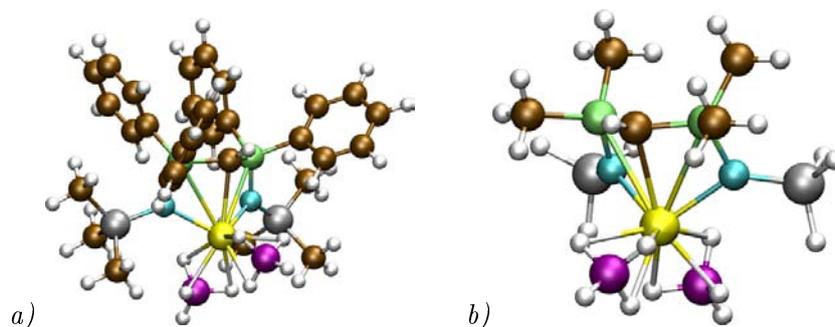


Fig. 3.1: Profil réactionnel type

Enfin, lors de l'étude mécanistique, il est vraiment difficile de discuter avec précisions de la modélisation structurale de complexes organométalliques dans la mesure où les modèles vont dépendre du type de complexe et de la précision des informations que l'on souhaite obtenir du calcul. Ainsi il est courant d'utiliser des artefacts pour diminuer les temps de calculs. Ainsi, le modèle comprend généralement le centre métallique entouré de ligands fortement simplifiés ou idéalisés. Ces derniers

sont généralement remplacés par leur analogue perhydrogéné ( $PH_3$  pour  $PR_3$ ,  $H_2O$  pour  $R_2O$ ,  $CH_3$  pour  $CR_3$  ...). L'essentiel est de pouvoir garder l'activité des centres actifs et de pouvoir garder la densité électronique sur les mêmes atomes que ceux du complexe réel. Prenons le cas d'un catalyseur organométallique que nous verrons par la suite, le catalyseur biphosphinimino méthaneure borohydrure d'Yttrium [figure 3.2].



**Fig. 3.2:** Représentations des catalyseurs biphosphinimino : a) catalyseur expérimental optimisé ; b) catalyseur modèle optimisé

Comme nous l'indique le tableau 3.1, nous observons très peu de différences au niveau des distances avec les atomes clés du catalyseur. Ces différences sont de l'ordre de  $0.02 \text{ \AA}$ . Toutefois, la distance  $Y \dots C$  a été rallongée au niveau du modèle : l'espace entourant le carbone étant moins encombré stériquement dans le cas du modèle, l'interaction  $Y \dots C$  est moins contrainte par les groupes extérieurs et par conséquent, la distance s'allonge. En ce qui concerne les charges, là aussi, elles sont quasiment identiques. Une grande différence intervient néanmoins au niveau du centre métallique. Les groupements méthyles apportent une densité électronique plus faible que les groupements phényles qu'ils remplacent. Les donations des atomes de Phosphore et d'Azote sont donc moins importantes et l'Yttrium se retrouve avec une charge positive plus importante dans le cas du modèle. L'ensemble reste cependant satisfaisant au niveau de la modélisation et ne va pas empêcher le catalyseur modèle de réagir comme le vrai catalyseur expérimental et cette modélisation va nous permettre de raccourcir considérablement le temps de calculs (aux alentours d'un facteur 13).

	d (Å)		charges
<i>Y...N</i>	2.34/2.34	<i>Y</i>	1.34
<i>Y...B</i>	2.49/2.48	<i>B</i>	-0.63/-0.62
<i>Y...P</i>	3.10/3.11	<i>N</i>	-1.61/-1.61
<i>P...N</i>	1.65/1.65	<i>P</i>	2.04/2.04
<i>P...C</i>	1.77/1.77	<i>C</i>	-1.50
<i>Si...N</i>	1.79/1.79		
<i>Y...C</i>	2.68		

*Temps CPU : supérieur à 4 jours*  
*a) Catalyseur expérimental optimisé*

	d (Å)		charges
<i>Y...N</i>	2.32/2.32	<i>Y</i>	1.71
<i>Y...B</i>	2.48/2.47	<i>B</i>	-0.65/-0.66
<i>Y...P</i>	3.13/3.13	<i>N</i>	-1.64/-1.64
<i>P...N</i>	1.65/1.65	<i>P</i>	2.01/2.01
<i>P...C</i>	1.76/1.76	<i>C</i>	-1.55
<i>Si...N</i>	1.75/1.75		
<i>Y...C</i>	2.74		

*Temps CPU : 7h 30 min*  
*b) Catalyseur modèle optimisé*

**Tab. 3.1:** *Correspondances distances et charges entre les deux catalyseurs*



Troisième partie

Polymérisation organométallique



# Introduction

Comme vu dans l'état de l'art, la polymérisation par ouverture de cycle est la méthode la plus efficace pour obtenir des polyesters. Plusieurs types d'amorceurs permettent ce genre de réactions : les complexes métalliques, les amorceurs organiques ou encore les systèmes enzymatiques. Toutefois, pour cette thèse, nous avons voulu nous focaliser sur deux types de polymérisation : la polymérisation avec des amorceurs organométalliques et celle avec des amorceurs organiques. Cette dernière fera l'objet de la seconde partie de résultats de ma thèse.

Dans cette partie, nous traiterons donc des réactions de polymérisation des esters en utilisant des complexes ayant un centre métallique entouré de ligands ancillaires. Nous avons vu que de nombreux métaux ont été étudiés pour polymériser les différents esters : Aluminium, Zinc, Étain etc... Nous allons traiter le cas des métaux de terres rares ou équivalents, métaux qui commencent à percer dans le domaine des polymères. En effet, ces métaux possèdent la particularité d'offrir plusieurs sites de coordination. Les ligands pourront se coordonner ainsi plus aisément et ainsi stabiliser le métal. Quant aux ligands, je m'intéresserai spécifiquement à un groupement dont on commence à observer l'efficacité. Il s'agit du groupement borohydrure ou  $BH_4^-$ .

Enfin en ce qui concerne la partie mécanistique, nous verrons que le mécanisme qui se produit avec les catalyseurs organométalliques est du type coordination-insertion. L'utilisation d'un métal permettra aussi de coordonner un ou plusieurs monomères. Nous détaillerons ainsi les différentes étapes qui concernent l'étape d'amorçage, étape qui permet la formation de l'espèce propageante pour lancer tout le processus de polymérisation.

Les mécanismes étudiés mettront en jeu l' $\epsilon$ -caprolactone, le lactide et le méthacrylate de méthyle comme monomère et un borohydrure d'Europium et un borohydrure d'Yttrium comme catalyseurs.



# Chapitre 1

## Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone

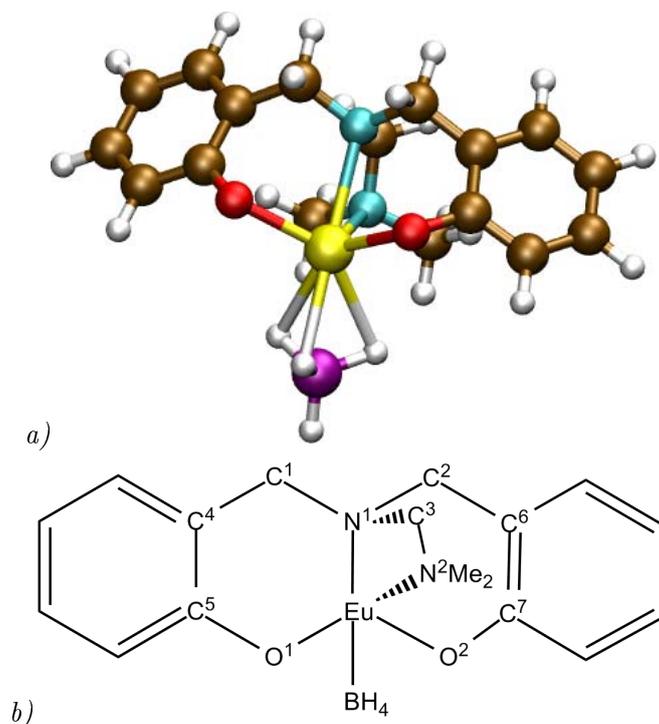
L' $\epsilon$ -caprolactone est, nous l'avons vu, une des molécules cycliques les plus étudiées dans le domaine de la polymérisation. Elle nous servira comme molécule-test pour la polymérisation avec nos différents catalyseurs. Après une présentation de l' $\epsilon$ -caprolactone, nous la traiterons avec le complexe de lanthanide et le complexe de métal  $4d$ . Nous pourrons ainsi établir des profils réactionnels en déterminant les étapes clés, qui pourront être déterminantes dans l'étude des autres substrats.

### 1.1 Polymérisation avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$

#### 1.1.1 Le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$

Le catalyseur que nous avons utilisé a été mis au point par l'équipe du Professeur P. Mountford (Université d'Oxford, Royaume-Uni). Il est constitué d'un centre métallique de Samarium lié à un ligand  $BH_4^-$ , deux groupes phénolates bi substitués en tertio-butyles. Ces phénolates sont reliés entre eux grâce à une amine ternaire, elle-même directement liée au métal d'un côté et par une pyridine de l'autre. Enfin, une molécule de tétrahydrofurane (THF) complète la couche de ligands.

Pour faciliter nos calculs avec un tel catalyseur volumineux, nous avons remplacé la pyridine par une amine ternaire  $NMe_2$  et les groupes tertio butyles par des hydrogènes. Il a été montré dans un cas équivalent de polymérisation du MMA avec le catalyseur  $Cp_2SmBH_4(THF)^{213}$  que le THF se décoordonne définitivement et facilement sans modifier la structure du composé : ainsi il ne sera pas nécessaire de le conserver pour effectuer nos calculs. Enfin, pour faciliter notre calcul avec un nombre pair d'électrons, nous avons remplacé le Samarium  $Sm^{3+}$  par un élément de taille et de comportement similaire : l'Europium  $Eu^{3+}$  [figure 1.1].



**Fig. 1.1:** Catalyseur modélisé  $N_2O_2EuBH_4$  a) atomes et liaisons ; b) schéma de Lewis

Liaisons	Distances (Å)	Liaisons	Distances (Å)	Liaisons	Distances (Å)
$Eu \dots N^1$	2.58	$N^1 \dots C^1$	1.49	$C^1 \dots C^4$	1.50
$Eu \dots N^2$	2.59	$N^1 \dots C^2$	1.49	$O^1 \dots C^5$	1.33
$Eu \dots O^1$	2.18	$N^1 \dots C^3$	1.47	$C^2 \dots C^6$	1.50
$Eu \dots O^2$	2.18	$N^2 \dots C^3$	1.49	$O^2 \dots C^7$	1.33
$Eu \dots B$	2.59	$B \dots H$	1.24/1.24/1.24	$N^2 \dots Me$	1.47/1.47
$Eu \dots H$	2.42/2.43/2.44	$B \dots H_{apical}$	1.20		

**Tab. 1.1:** Principaux paramètres géométriques du catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$

Les principaux paramètres géométriques calculés sont regroupés dans le tableau [tableau 1.1].

Malgré des distances courtes avec les atomes auxquels il est lié, l'Europium ne crée aucune liaison covalente avec les ligands. En effet, d'après les analyses fournies par la NBO, l'Europium possède trois doublets de symétrie  $d$  formés à partir de donations provenant des oxygènes  $O^1$  et  $O^2$  et de l'azote  $N^1$ . De plus, des données infrarouge et Raman proposent une coordination tridentate du borohydrure  $BH_4^-$ <sup>212</sup>. Cette coordination est due à une forte participation des liaisons  $B-H$  dans une donation vers les orbitales vacantes du métal.

### 1.1.2 Profil réactionnel

Le profil réactionnel a été déterminé pour l'amorçage de la réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone [figure 1.2]. Il s'agit d'un mécanisme multi-étapes [figure 1.3] qui possède la même forme que celui déterminé par N. Barros pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec un complexe de borohydrure de lanthanide<sup>213</sup>. Après la stabilisation par un adduit (**A**), la réaction se déroule par le franchissement d'un état de transition (**TSAB**) à une trentaine de kcal.mol<sup>-1</sup> correspondant à une attaque nucléophile d'un hydruure du borohydrure  $BH_4^-$  et d'un piégeage simultané du groupe  $BH_3$  restant par l'oxygène de la cétone  $O^3$  (**B**). Le système évolue ensuite vers un second état de

transition (**TSBP**) où la caprolactone s'ouvre et où un deuxième hydrogène provenant du groupe  $BH_3$  est transféré vers le carbone  $C^8$ . Enfin, la réaction aboutit à un produit thermodynamiquement stable (**Prod.** à  $-21.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport à la voie d'entrée) où l'on retrouve le cycle totalement ouvert et où la cétone a été réduite en fonction  $-OBH_2$  qui après hydrolyse, pourra donner une fonction hydroxyle  $-OH$ .

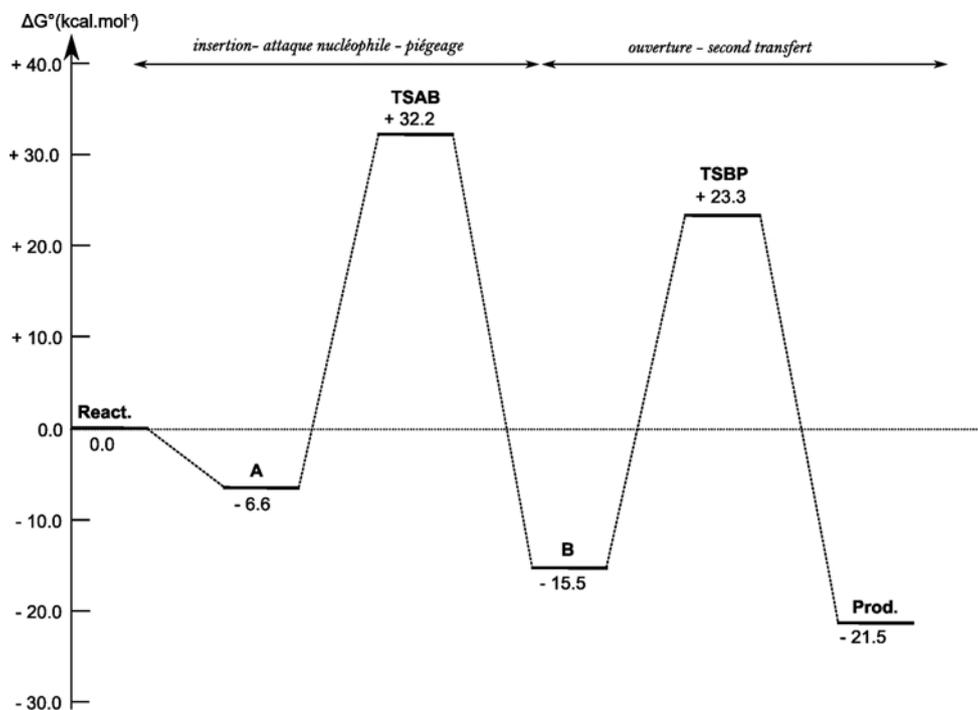


Fig. 1.2: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par le complexe  $N_2O_2EuBH_4$

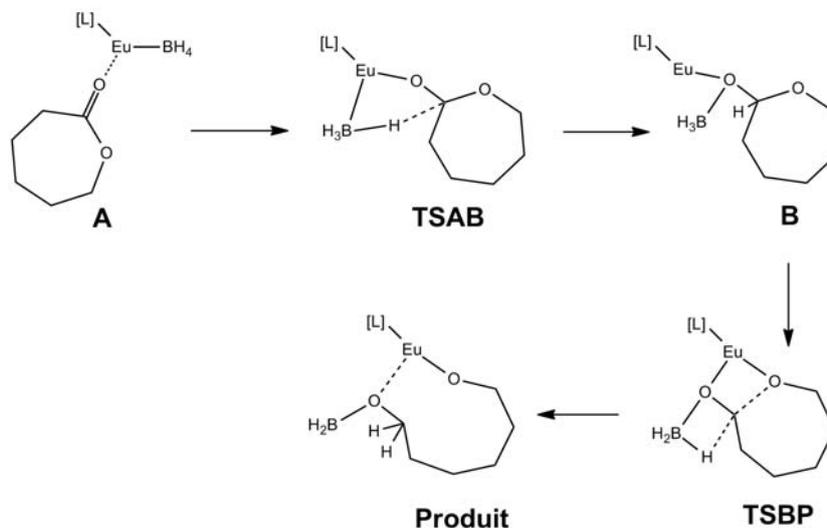


Fig. 1.3: Schéma des étapes du profil réactionnel

### 1.1.3 Insertion - Attaque nucléophile - Piégeage

Le processus d'amorçage de la polymérisation commence par une étape d'insertion de la caprolactone sur le lanthanide (**A**) [figure 1.4 a)]. La lactone vient se coordonner au métal via l'oxygène de la cétone  $O^3$  avec une distance  $d_{Eu-O^3} = 2.49\text{\AA}$  sur la partie la moins encombrée du catalyseur. Le gain entropique induit par l'arrivée et les interactions électrostatiques de la lactone permet une stabilisation du système à  $-6.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Grâce à une analyse NBO, on peut noter que l'oxygène  $O^3$  est chargé négativement avec  $\delta_{O^3} = -0.73$ . Il maintient toujours une liaison double avec le carbone  $C^8$  (avec une distance de liaison  $d_{C^8=O^3} = 1.23\text{\AA}$ ) et la coordination est réalisée grâce à une donation d'un des doublets de l'oxygène vers une orbitale vacante de symétrie  $s$  de l'Europium. De plus, le borohydrure garde sa conformation tridentate pour rester lié au métal.

Le système évolue vers l'état de transition (**TSAB**) [figure 1.4 b)], cinétiquement accessible à  $32.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , où une attaque nucléophile d'un des hydrides du borohydrure intervient pour le transférer au carbone de la cétone,  $C^8$ . En effet, cet état de transition est bien tardif vu que l'hydrogène est complètement transféré sur le carbone. Les distances entre les différents atomes le montrent :  $d_{B-H^1} = 2.07 \text{ \AA}$  ;  $d_{C^8-H^1} = 1.13 \text{ \AA}$ . De plus, au niveau des charges, cet hydrogène est devenu positif  $\delta_{H^1} = +0.16$  et le carbone  $C^8$  a aussi diminué sa charge positive passant de  $\delta_{C^8} = +0.90$  à  $\delta_{C^8} = +0.46$ . Ce changement de charges s'accompagne d'un changement d'indice de liaison avec l'oxygène  $O^3$  vu que la NBO révèle une liaison simple entre ces deux atomes, un doublet non-liant supplémentaire sur l'oxygène et une charge qui est passée à  $\delta_{O^3} = -1.10$ . On a bien la formation d'un groupement  $CO^\ominus$  au niveau de la lactone. Parmi ces trois doublets, deux vont participer activement à la stabilisation du lanthanide par effets de donation.

L'état de transition mène vers un produit où le transfert d'hydrogène a donné lieu, en simultané, au piégeage du groupe  $BH_3$  par l'oxygène de la cétone,  $O^3$  [figure 1.4 c)]. En effet, la distance entre le bore et l'oxygène montre une forte interaction :  $d_{B-O^3} = 1.52\text{\AA}$ . Ce produit (**B**) est très stabilisé d'un point de vue thermodynamique à  $-15.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . De plus, on voit une importante donation d'un doublet de l'oxygène vers le bore, très largement supérieure à une donation classique d'un doublet vers une orbitale vacante : on peut supposer qu'il y a donc bien une liaison entre le bore et l'oxygène, une liaison qui viendrait totalement d'un des trois doublets de  $O^3$ . En plus du piégeage, la lactone a effectué une rotation de quasiment  $180^\circ$  autour de la liaison  $C^8 - O^3$  pour ramener l'oxygène intracyclique  $O^4$  au plus près du métal. En effet, on peut déjà relever des donations d'un doublet  $sp$  de l'oxygène vers une vacante  $s$  du métal. Enfin, la liaison  $C^8 - H^1$  est totalement créée vu que la distance  $d_{C^8-H^1} = 1.10 \text{ \AA}$  équivaut à une liaison  $C - H$  classique ( $1.09 \text{ \AA}$ ).

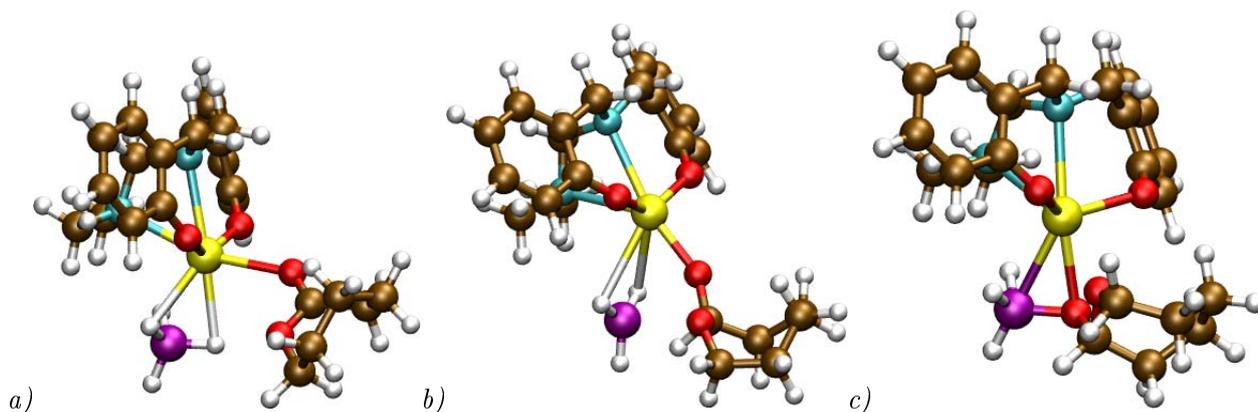


Fig. 1.4: Représentations : a) insertion ; b) ET attaque nucléophile - piégeage ; c) adduit (B)

#### 1.1.4 Ouverture - Second transfert

Une fois le premier hydrogène transféré et le  $BH_3$  piégé par l'oxygène, la réaction se poursuit vers un second état de transition à  $23.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**TSBP**) [figure 1.5 a)]. Lors de cet ET, la lactone s'ouvre au niveau de la liaison  $C^8 - O^4$ , l'oxygène  $O^4$  vient se placer en interaction avec l'Europium et le groupe  $BH_3$  se détache totalement du métal pour n'être lié qu'à l'oxygène qui vient de le piéger. L'ouverture se confirme avec une distance entre le carbone et l'oxygène  $d_{C^8-O^4} = 2.24 \text{ \AA}$  alors qu'elle était de l'ordre de  $1.40 \text{ \AA}$  au cours des états précédents. L'analyse au second ordre montre qu'une orbitale vacante apparaît au niveau du carbone  $C^8$  et qu'un doublet supplémentaire est créé pour  $O^4$  : une donation est établie entre ces deux orbitales, ce qui montre la présence d'une interaction résiduelle entre ces atomes précédemment liés. En ce qui concerne l'oxygène  $O^3$ , celui-ci a définitivement formé une liaison avec le bore et ne possède que deux doublets non-liants pointant vers le métal. Le bore pyramidal vient placer un de ses hydrogènes  $H^2$  face au carbone  $C^8$  si bien que les trois atomes  $H^2$ ,  $C^8$  et  $O^4$  sont quasiment alignés. La seconde attaque nucléophile apparaît comme la cause de l'ouverture du cycle dans un mouvement concerté.

Enfin pour terminer ce processus d'amorçage, la lactone est bien totalement ouverte et stable (**Prod.**) ( $-21.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [figure 1.5 b)] : la liaison  $C^8 - O^4$  fait désormais  $3.88 \text{ \AA}$  et le transfert de l'hydrogène  $H^2$  est bien effectif sur le carbone  $C^8$  avec une distance  $d_{C^8-H^2} = 1.09 \text{ \AA}$ , signe d'une liaison covalente  $C - H$ . L'oxygène  $O^4$  possède désormais 3 doublets non-liants qui sont impliqués avec le métal alors que l'oxygène  $O^2$  n'en possède plus que deux et forme deux liaisons covalentes avec le bore et le carbone.

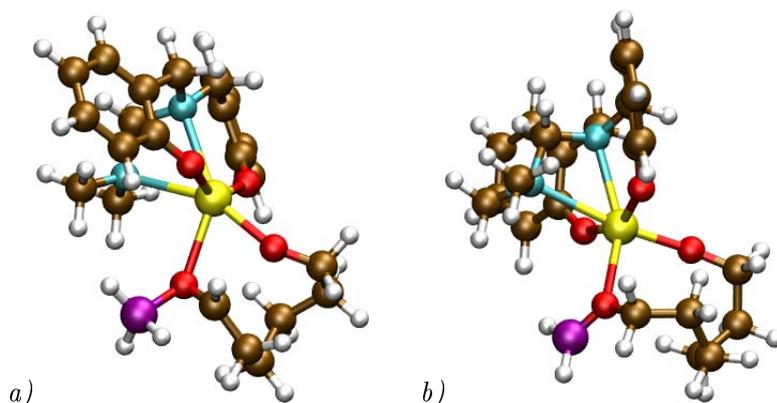


Fig. 1.5: Représentations : a) ET ouverture - second transfert ; b) produit ouvert

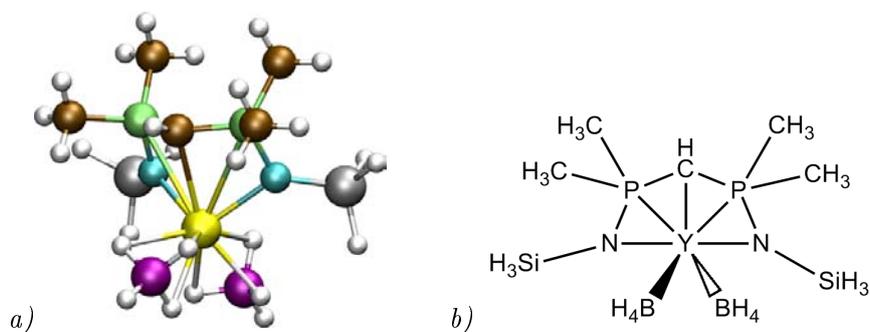
Pour résumer ce début de réaction de polymérisation, nous avons pu constater que le mécanisme se passe en deux étapes qui sont cinétiquement accessibles et qui donnent un produit stable d'un point de vue thermodynamique. La première étape concernant l'attaque nucléophile et le piégeage simultané est l'étape limitante, c'est-à-dire celle qui demande le plus d'énergie pour continuer le processus. Le fait de piéger le  $BH_3$  libère la sphère de coordination de l'Europium et permet ainsi à l'oxygène intracyclique de pouvoir entrer en interaction avec le métal. L'alignement du second hydrogène avec le carbone et l'oxygène intracyclique permet le transfert de cet hydrogène et l'ouverture de cycle. La cétone se retrouve alors réduite en groupe  $-COBH_2$  aisément hydrolysable.

## 1.2 Polymérisation avec le catalyseur $CH(PPh_2NSiMe_3)_2Y(BH_4^-)_2$

### 1.2.1 Contexte de l'étude

Dans la continuité de notre étude, nous avons voulu comparer l'activité du catalyseur borohydrure de lanthanide avec celle d'un catalyseur borohydrure de métal du bloc  $d$ . En effet, les métaux du groupe  $d$  ont des comportements similaires avec les lanthanides. De plus, le Scandium et l'Yttrium sont particulièrement remarquables puisqu'ils sont isoélectroniques, en valence, aux lanthanides : les lanthanides n'ont qu'un électron sur la sous-couche  $d$  de valence tout comme Sc et Y. Cette étude intervient particulièrement dans le cadre où il existe une relative compétition entre les catalyseurs de terres rares et les catalyseurs métalliques  $d$ . Enfin, nous voulons aussi tester l'efficacité d'un catalyseur qui aurait deux groupements borohydrures : l'action d'un deuxième ligand  $BH_4^-$  pourrait être avantageuse à la réaction de polymérisation.

Pour ce faire, nous avons utilisé un catalyseur mis au point par l'équipe du Professeur P. Roesky (Université de Karlsruhe, Allemagne) avec l'équipe de S. Guillaume (Université de Rennes, France). Il s'agit d'un catalyseur complexe de biphosphinimino méthane borohydrure d'Yttrium de formule  $[CH(PPh_2NSiMe_3)_2Y(BH_4^-)_2]$  (catalyseur bisphosphinimino par la suite) dans le style du catalyseur de R.G. Cavell de l'Université d'Alberta au Canada<sup>214-217</sup> : un complexe hétérocyclique avec un doublet non liant sur un carbone, pointant directement vers le métal. Il est composé d'un noyau métallique d'Yttrium faisant partie d'un cycle où s'enchaînent :  $SiMe_3 - PPh_2 - CH - PPh_2 - SiMe_3$ . Enfin deux groupements  $BH_4^-$  viennent se coordonner de part et d'autre du plan cyclique. Pour faciliter et diminuer le temps de calcul, les groupements phényles ont été remplacés par des groupes méthyles



**Fig. 1.6:** Catalyseur bisphoshinimino modélisé : a) atomes et liaisons b) schéma

	d (Å)		d (Å)
<i>a)</i> Y ... N	2.297/2.328	<i>b)</i> Y ... N	2.32/2.32
Y ... B	2.496/2.500	Y ... B	2.48/2.47
P ... N	1.611/1.605	P ... N	1.65/1.65
P ... C	1.746/1.736	P ... C	1.76/1.76
Si ... N	1.746/1.742	Si ... N	1.75/1.75
Y ... C	2.651	Y ... C	2.74

**Tab. 1.2:** Tableau de distances des atomes principaux : a) expérimental ; b) modèle

et les groupements méthyles des siliciums par des hydrogènes [figure 1.6], sans que cela ne change la réactivité du catalyseur (les distances entre les principaux atomes varient peu [tableau 1.2]).

Nous avons bien entendu étudié le catalyseur bisphoshinimino au niveau de ses propriétés électroniques. D'après les analyses NBO, le centre métallique d'Yttrium ne fait aucune liaison covalente avec ses ligands et n'est stabilisé que par des interactions électrostatiques de donation : de très fortes donations proviennent des doublets non-liants présents sur les azotes et sur le carbone trivalent. Se rajoutent ensuite des donations provenant des liaisons ioniques  $N \dots P$ . Enfin, les borohydrides, coordonnés en mode  $\eta^3$ , participent à la stabilisation de l'Yttrium par des apports électroniques des trois liaisons  $B \dots H$  de chaque bore avec les hydrogènes qui pointent vers le métal.

Notre but a été de comparer le profil réactionnel obtenu avec le complexe  $N_2O_2EuBH_4$  avec celui obtenu avec le complexe bisphoshinimino, observer le comportement réactionnel et voir si un deuxième ligand  $BH_4^-$  facilite ou non la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone. L'ensemble des résultats théoriques concernant la polymérisation d'un tel catalyseur a été regroupé dans un article auquel nous avons participé avec les équipes de P. Roesky et S. Guillaume. Dans cet article, une importante partie est consacrée à l'expérience, mise en relation immédiatement aux données calculées par la chimie théorique.

### 1.2.2 Article

Article paru au journal *Chemistry A European Journal*, 2010, volume **16**, pages 4629-4638, intitulé : Bis(phosphinimino)methanide Borohydride Complexes of the Rare-Earth Elements as Initiators for the Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone : Combined Experimental and Computational Investigations.

Auteurs : Jelena Jenter, Peter W. Roesky, Noureddine Ajellal, Sophie M. Guillaume, Nicolas Susperregui, Laurent Maron.

# Bis(phosphinimino)methanide Borohydride Complexes of the Rare-Earth Elements as Initiators for the Ring-Opening Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactone: Combined Experimental and Computational Investigations

Jelena Jenter,<sup>[a]</sup> Peter W. Roesky,\*<sup>[a]</sup> Nouredine Ajellal,<sup>[b]</sup> Sophie M. Guillaume,\*<sup>[b]</sup> Nicolas Susperregui,<sup>[c]</sup> and Laurent Maron\*<sup>[c]</sup>

**Abstract:** Rare-earth-metal borohydrides are known to be efficient catalysts for the polymerization of apolar and polar monomers. The bis-borohydrides  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})\}]$  and  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\}]$  (Ln = Y, Lu) have been synthesized by two different synthetic routes. The lanthanum and the lutetium complexes were prepared from  $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$  and  $\text{K}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}$ , whereas the yttrium analogue was obtained from in situ prepared  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{YCl}_2]$  and  $\text{NaBH}_4$ . All new compounds were char-

acterized by standard analytical/spectroscopic techniques, and the solid-state structures were established by single-crystal X-ray diffraction. The ring-opening polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})\}]$  and  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\}]$  (Ln = Y, Lu) was studied. At 0 °C the

molar mass distributions determined were the narrowest values ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.06\text{--}1.11$ ) ever obtained for the ROP of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by rare-earth-metal borohydride species. DFT investigations of the reaction mechanism indicate that this type of complex reacts in an unprecedented manner with the first B–H activation being achieved within two steps. This particularity has been attributed to the metallic fragment based on the natural bond order analysis.

**Keywords:** boron • density functional calculations • lactones • rare earths • ring-opening polymerization

## Introduction

Polyesters and -carbonates derived from heterocyclic monomers such as lactones, dilactones, and carbonates are being increasingly used for environmental applications as recyclable plastic substitutes or textile derivatives and more importantly as biomedical and pharmaceutical tools (diagnostic and therapeutic systems: controlled and sustained drug/gene delivery vehicles, tissue engineering, and tissue repair biomaterials).<sup>[1–9]</sup> A wide range of initiating systems based on main group as well as d and f transition-metal derivatives have been designed and successfully evaluated in the ring-opening polymerization (ROP) of such heterocyclic monomers.<sup>[5–13]</sup> Although rather “basic” complexes such as zinc bis-alkoxide species prepared in situ from  $\text{ZnEt}_2$  and ROH are efficient in living processes,<sup>[14–16]</sup> more sophisticated initiating systems involving metallocene and, more recently, post-metallocene ancillary ligands provide further control over the stereo-, regio-, and enantioselectivity, limiting side-reactions, and with high activity and productivity.<sup>[15–19]</sup> In rare-earth chemistry, alkoxide and aryl oxide initiating sys-

[a] Dipl.-Chem. J. Jenter, Prof. Dr. P. W. Roesky  
Institut für Anorganische Chemie  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engesserstr. 15, 76128 Karlsruhe (Germany)  
Fax: (+49) 721-608-4845  
E-mail: roesky@kit.edu

[b] N. Ajellal, Dr. S. M. Guillaume  
Laboratoire Catalyse et Organométalliques  
CNRS, Université de Rennes 1  
Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226), Campus de Beaulieu  
35042 Rennes Cedex (France)  
Fax: (+33) 2-2323-6939  
E-mail: sophie.guillaume@univ-rennes1.fr

[c] N. Susperregui, Prof. Dr. L. Maron  
Université de Toulouse, INSA, UPS, CNRS-UMR5215, LPCNO  
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (France)  
Fax: (+33) 561-559-697  
E-mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.200903107>.

tems remain the most common and display high polymerization activity towards a wide variety of monomers.<sup>[10–13,19,20]</sup> Of particular interest to this contribution is the ability of borohydride group 3 metal initiators to act as ROP catalysts for  $\epsilon$ -caprolactone (CL), lactide, or carbonate.

The tris-borohydrides of the rare-earth elements  $[Ln(BH_4)_3(THF)_3]$  were initially prepared in the early 1950s by reaction of rare-earth-metal alkoxides with  $B_2H_6$ .<sup>[21]</sup> In the 1980s Mirsaidov and co-workers developed a more convenient approach starting from  $LnCl_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) and  $NaBH_4$ .<sup>[22–24]</sup> Later on, greater value was given to these original species in the promotion of rare-earth borohydride organometallic chemistry<sup>[25–28]</sup> and in their use as efficient catalysts for the (co)polymerization of ethylene,<sup>[29–31]</sup> isoprene,<sup>[31–35]</sup> styrene,<sup>[34,36]</sup> and some polar monomers such as lactide,<sup>[37–42]</sup>  $\epsilon$ -caprolactone,<sup>[37–39,43–52]</sup> trimethylene carbonate,<sup>[52]</sup> and methyl methacrylate.<sup>[53–57]</sup> Also, some rare-earth-metal borohydride derivatives such as metallocenes,<sup>[31,46]</sup> mono-cyclopentadienyl complexes,<sup>[25,33,35–37]</sup> alkoxides,<sup>[37,40,58]</sup> and guanidates<sup>[40–42,49,55]</sup> have been used for different catalytic applications. Much of this interest in the tris-borohydrides arose from the many advantages that the  $BH_4^-$  ligand exhibits over other anionic ligands, especially over chloride, both in the organometallic and polymer domains. Although  $BH_4^-$  is isosteric with  $Cl^-$ , it is much more electron-donating,<sup>[59]</sup> thereby allowing the isolation of otherwise unsaturated and inaccessible metallic species. Note, certain rare-earth compounds are more easily synthesized and isolated from borohydride precursors than the corresponding halide or alkoxide analogues, which rather lead to “ate,” aggregated, or bridged derivatives that are also less soluble. In addition, borohydride species exhibit some of the hydridic character of the valuable hydride homologues through one, two, or three  $Ln(\mu-H)B$  linkages.<sup>[60–62]</sup> The  $BH_4^-$  ligand is also conveniently identified and monitored by  $^1H$  and/or  $^{11}B$  NMR as well as by IR spectroscopy. This provides an invaluable “handle” both for the characterization of reaction products as well as for in situ monitoring of experiments to identify intermediates and elucidate reaction mechanisms. With regard to the polymerization of polar monomers, the major benefit of the borohydride initiating species is that they provide direct access to the highly valuable  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic polyesters.<sup>[38,39,44–50]</sup> This relies on the in situ reduction of the carbonyl group of the first inserted cyclic ester molecule (CL or lactide (LA)) by the  $BH_4^-$  function (see below).<sup>[38,44–52]</sup> Indeed, dihydroxy-terminally functionalized PCLs ( $HO-PCL-OH$ )<sup>[44–50]</sup> or PLAs ( $HO-PLA-OH$ )<sup>[38,39]</sup> have been easily prepared without the inherent constraints associated with post-polymerization chemical modification, as fully evidenced by  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy and MALDI-TOF MS analyses. Indirect support for the formation of dihydroxy-terminated polyesters was also provided by the successful chain-extension synthesis of  $AB_2$  triblock copolymers, poly(caprolactone)-*b*-[poly(benzylglutamate)]<sub>2</sub> and poly(caprolactone)-*b*-[poly(methyl methacrylate)]<sub>2</sub><sup>[54]</sup> or of poly(ester-urethane).<sup>[39]</sup> The general polymerization process, especially the key step of the formation of the propa-

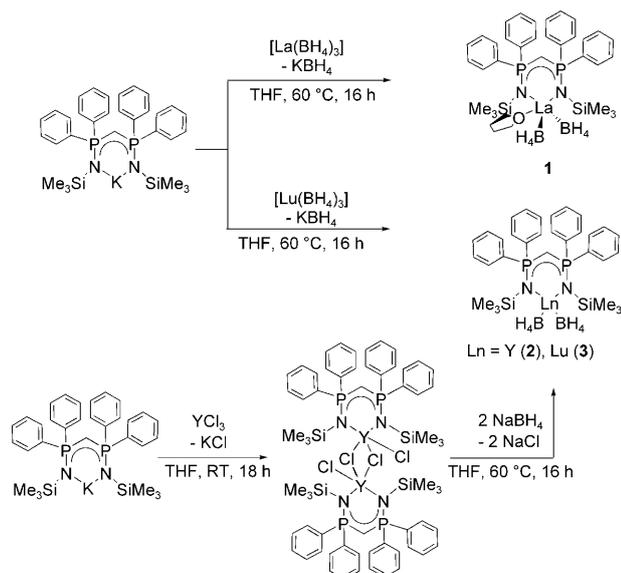
gating species as an aliphatic alkoxide with a terminal  $CH_2OBH_2$  group, proceeds by a well-demonstrated, both experimentally and theoretically, and a well-accepted mechanism that is common to all borohydride initiating species.<sup>[39,43–48]</sup>

Recently, we introduced the bis(phosphinimino)methanide  $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}^-$ , which has been used previously by a number of research groups in main-group and transition-metal chemistry,<sup>[63–66]</sup> into yttrium and lanthanide chemistry as a replacement for cyclopentadienyl.<sup>[51,67–75]</sup> In general the  $CH_2(PPh_2NSiMe_3)_2$  ligand is very easily accessible. It can be made in a Staudinger reaction in a few hours without solvent from commercially available starting materials.<sup>[76]</sup> In this context we showed that the chloride complexes  $\{[CH(PPh_2NSiMe_3)_2]Ln(Cp^*)Cl\}$  ( $Ln = Y, Sm, Yb$ ;  $Cp^* = (\eta^5-C_5Me_5)$ ) combined in situ with 1 equiv of 2-propanol enables the living ROP of CL to polymers with controlled molecular features (end-groups,  $\bar{M}_n$ ) and very narrow molar mass distributions.<sup>[51]</sup>

In this contribution we report the use of this bis(phosphinimino)methanide ligand in the synthesis of novel rare-earth-metal bis-borohydride complexes and an evaluation of their efficacy as initiators for the ROP of CL. Furthermore, as a continuation of our recent efforts to gain an insight into the polymerization of polar monomers by group 3 borohydride derivatives,<sup>[43,53]</sup> we combined our experimental studies with DFT calculations. In particular, we investigated the influence of the bis(phosphinimino)methanide ligand on the energetics and competing pathways of the first step of the ROP, that is, the reaction between the rare-earth metal complex and the first monomer molecule, which leads to the active alkoxide species. Our initial work on the ROP of CL with the non-metallocene, the metallocene, and the post-metallocene lanthanide borohydride systems, modeled as  $[Eu(BH_4)_3]$ ,  $[(Cp)_2Eu(BH_4)]$  ( $Cp = (\eta^5-C_5H_5)$ ), and  $[(N_2NN')Eu(BH_4)]$  ( $N_2NN' = (2-C_5H_4N)CH_2N-(CH_2CH_2NMe)_2$ ), respectively,<sup>[43]</sup> included a comparison with the model hydride complex  $[(Cp)_2Eu(H)]$  of Yasuda and co-workers for which experimental results have already been reported for the real system  $[(Cp^*)_2Sm(\mu-H)]_2$ .<sup>[77,78]</sup> Although these computational results were in complete agreement with experimental findings for both the hydride and borohydride species, some differences between the hydride and borohydride, and more importantly between metallocene and non-metallocene borohydride precursors, were highlighted. The greater negative charge carried by the  $N_2NN'$  ligand compared with  $(Cp)_2$  was shown to have a significant impact on the earlier step of the ROP in reducing the interaction between the reactive ligands (borohydride or alkoxide) and the metal center. Based on these preliminary findings, the bis(phosphinimino)methanide ligand was expected to play a significant role in the initial step of the ROP of CL.

## Results and Discussion

**Synthesis of the metal complexes:** The desired bis(phosphinimino)methanide rare-earth-metal bis-borohydrides solvated  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})]$  (**1**) and unsolvated  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{Ln}(\text{BH}_4)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$  (**2**),  $\text{Lu}$  (**3**)) were obtained by two different synthetic routes. The first approach, which was used for the synthesis of compounds **1** and **3**, started from  $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$  and  $\text{K}[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$ .<sup>[79]</sup> The salt metathesis reactions performed in THF at elevated temperature resulted in the target compounds in good yields (Scheme 1).<sup>[80]</sup> In contrast,



Scheme 1.

the yttrium complex **2** was obtained in a two-step one-pot procedure. First,  $\text{K}[\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2]$  was treated with anhydrous yttrium trichloride to give the known dimeric complex  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{YCl}_2]_2$ .<sup>[67]</sup> In situ prepared  $[\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}\text{YCl}_2]_2$  was then treated with  $\text{NaBH}_4$  to give compound **2** in good yield (Scheme 1).<sup>[80]</sup> Because the starting material  $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$  for the syntheses of **1** and **3** was obtained from  $\text{LnCl}_3$  and  $\text{NaBH}_4$ , both synthetic routes are roughly equally time consuming.

The new complexes **1–3** were characterized by standard analytical/spectroscopic techniques and the solid-state structures were established by single-crystal X-ray diffraction. To have the possibility of characterizing all the new compounds by NMR spectroscopy, only diamagnetic rare-earth metal ions were used. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of **1–3** show signals characteristic of the two different substituents. The  $\text{BH}_4^-$  anions are observed as broad signals at  $\delta = 1.02\text{--}1.64$  (**1**),  $1.70\text{--}2.10$  (**2**), and  $1.45\text{--}2.08$  ppm (**3**). More characteristic are the  $^{11}\text{B}$  NMR signals of these groups, which are resolved into a quintet for compounds **1** and **2** ( $J_{\text{BH}} = 83$  (**1**) and  $108$  Hz (**2**)), whereas for compound **3** only a broad signal is seen ( $\delta = -22.4$  (**1**),  $-24.7$  (**2**), and  $-25.8$  ppm (**3**)). For the

$\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$  ligands, one singlet typical of the  $\text{SiMe}_3$  groups ( $\delta = 0.22$  (**1**),  $0.19$  (**2**), and  $0.35$  ppm (**3**)) and a triplet for the PCHP groups ( $\delta = 2.02$  (**1**),  $1.94$  (**2**), and  $1.83$  ppm (**3**)) are observed. In the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum, one signal characteristic of the  $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$  ligand is observed ( $\delta = 15.6$  (**1**),  $17.8$  (**2**), and  $20.9$  ppm (**3**)). For the yttrium compound **2**, this signal is split into a doublet as a result of  $^2J(\text{P},\text{Y})$  coupling. In the EI-MS spectra, a molecular peak is observed as expected for each compound. In the IR spectra of compounds **1–3**, two characteristic peaks for each complex at  $2210$  and  $2424$   $\text{cm}^{-1}$  (**1**),  $2216$  and  $2486$   $\text{cm}^{-1}$  (**2**), and  $2225$  and  $2495$   $\text{cm}^{-1}$  (**3**) are observed, which can be assigned to a terminal tridentate  $\text{Ln}(\eta^3\text{-H}_3\text{B-H})$  unit.<sup>[60–62]</sup>

Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with four molecules of **1** and eight molecules of THF in the unit cell (Figure 1). The coordination polyhedron of

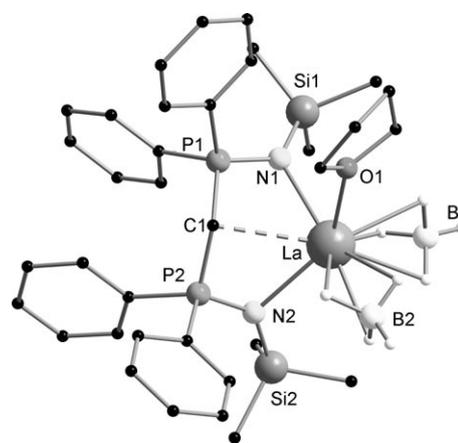


Figure 1. Solid-state structure of **1** showing the atomic labeling scheme and omitting hydrogen atoms, except for the freely refined B–H atoms. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: La–N1 2.552(3), La–N2 2.556(3), La–O1 2.540(3), La–B1 2.706(5), La–B2 2.727(6), La–C1 2.789(3), N1–P1 1.598(3), N1–Si1 1.734(3), N2–P2 1.599(3), N2–Si2 1.728(3), C1–P2 1.745(3), C1–P1 1.748(3); N1–La–N2 89.36(10), N1–La–O1 80.59(10), N2–La–O1 142.82(9), N1–La–B1 93.3(2), N2–La–B1 111.38(14), N1–La–B2 160.19(15), N2–La–B2 98.3(2), N1–La–C1 61.34(10), N2–La–C1 60.51(9), O1–La–B1 104.90(14), O1–La–B2 82.3(2), B1–La–B2 100.8(2), O1–La–C1 83.55(10), B1–La–C1 152.1(2), B2–La–C1 106.8(2), P1–C1–P2 125.5(2).

complex **1** is formed by two  $\text{BH}_4^-$  anions, one molecule of THF, and the  $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$  ligand. The hydrogen atoms of the  $\text{BH}_4^-$  groups, which were freely refined, show an  $\eta^3$  coordination. This coordination mode is typical for  $\text{Ln-BH}_4$  compounds.<sup>[24,26,27,40,60–62]</sup> If the  $\text{BH}_4^-$  group is considered as monodentate and the  $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$  ligand as tridentate, the structures present a six-fold coordination sphere of ligands around the metal atom and adopt a distorted octahedral coordination polyhedron (e.g., B1–La–B2  $100.8(2)^\circ$ ). The  $\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{NSiMe}_3)_2\}^-$  ligand forms a six-membered metallacycle (N1–P1–C1–P2–N2–La) by chelation of the two trimethylsilylimine groups to the lanthanum atom (La–N1 2.552(3) Å and La–N2 2.556(3) Å). The ring adopts a typical twist-boat conformation in which the central

carbon atom and the lanthanum atom are displaced from the  $N_2P_2$  least-squares plane.<sup>[66]</sup> As expected, a weak interaction between the central carbon atom (C1) and the lanthanum atom is observed (La–C1 2.789(3) Å). This distance is longer than observed for normal La–C bonds.<sup>[81]</sup>

Compounds **2** and **3** are isostructural. Both compounds crystallize in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with four molecules of each complex in the unit cell (Figure 2). As a

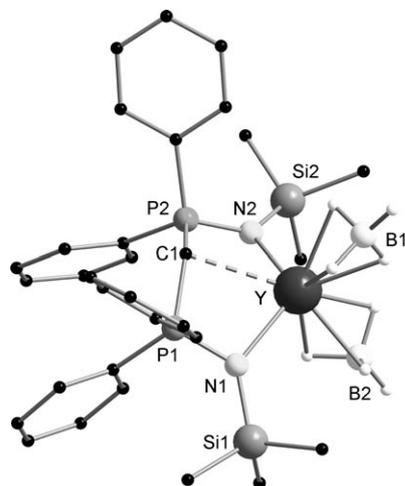


Figure 2. Solid-state structure of **2** showing the atomic labeling scheme and omitting hydrogen atoms, except for the freely refined B–H atoms. Selected bond lengths [Å] and angles [°] (also given for isostructural **3**): N1–Y 2.297(2), N2–Y 2.328(2), Y–C1 2.651(3), B1–Y 2.496(4), B2–Y 2.500(4), N1–P1 1.611(2), N1–Si1 1.746(2), N2–P2 1.605(2), N2–Si2 1.742(2), C1–P2 1.736(3), C1–P1 1.746(3); N1–Y–N2 113.79(8), N1–Y–B1 116.61(13), N2–Y–B1 116.71(12), N1–Y–B2 96.50(12), N2–Y–B2 98.22(12), N1–Y–C1 65.98(8), N2–Y–C1 65.41(8), B1–Y–B2 111.2(2), B1–Y–C1 104.13(15), B2–Y–C1 144.66(13), P1–C1–P2 133.42(2). **3**: Lu–N1 2.256(3), Lu–N2 2.290(3), Lu–B1 2.436(5), Lu–B2 2.449(5), Lu–C1 2.620(3), N1–P1 1.607(3), N1–Si1 1.748(3), N2–P2 1.601(3), N2–Si2 1.745(3), C1–P2 1.743(3), C1–P1 1.748(3); N1–Lu–N2 115.24(10), N1–Lu–B1 115.75(14), N2–Lu–B1 116.76(14), N1–Lu–B2 96.80(14), N2–Lu–B2 97.71(14), N1–Lu–C1 66.95(10), N2–Lu–C1 66.42(9), B1–Lu–B2 110.7(2), B1–Lu–C1 103.3(2), B2–Lu–C1 146.0(2), P1–C1–P2 132.3(2).

result of the smaller ion radius of the central metal atom, there is no solvent molecule in the coordination sphere. The coordination polyhedra of complexes **2** and **3** are therefore formed by two  $BH_4^-$  anions and the  $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}^-$  ligand only. As observed for compound **1**, the hydrogen atoms of the  $BH_4^-$  groups, which were freely refined, show an  $\eta^3$  coordination. Similar to compound **1**, six-membered metallacycles (N1–P1–C1–P2–N2–Ln), which adopt a twist-boat conformation, are formed by the  $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2\}^-$  ligands and the metal atoms with Ln–N bond distances of N1–Y 2.297(2) Å and N2–Y 2.328(2) Å for **2** and Lu–N1 2.256(3) Å and Lu–N2 2.290(3) Å for **3**. The distances between the central carbon atom (C1) and the lanthanide atom (2.651(3) Å (**2**) and 2.620(3) Å (**3**)) are longer than usual Ln–C distances, however, the folding of the six-membered ring towards the lanthanide atom is caused by a weak interaction. The twist-boat conformation of the six-membered metallacycle has been observed in all the bis(phosphinimino)methanide lanthanide compounds that we have synthesized so far.<sup>[82]</sup> We have previously shown that the weak Ln–C interaction depends not only on the size of the lanthanide atom and the coordination sphere, but also significantly on crystal-packing effects.<sup>[68,83]</sup>

**Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone:** The ring-opening polymerization of CL initiated by either the bis-(phosphinimino)methanide lanthanum, yttrium, or lutetium bis-borohydride complexes **1–3** proceeded smoothly at room temperature in THF (Table 1). In all the experiments, the monomer conversion was nearly quantitative and the polymer was recovered in yields of at least 90% along with a minor fraction of residual products. All three metallic compounds allowed control of the ROP of CL in terms of molar mass and molar mass distribution with monomer-to-initiator ratios of up to 300. Under such experimental conditions, polymers with  $\bar{M}_n$  values of up to 22400  $g\ mol^{-1}$  could be obtained. Molar masses measured by size exclusion chromatography (SEC) were in good agreement with the calculated

Table 1. Polymerization of CL initiated by **1–3** at 20 °C.<sup>[a]</sup>

Entry	[M]	$[CL]_0/[M]_0$	Solvent	Reaction temperature [°C]	Reaction time <sup>[b]</sup> [min]	Conv. <sup>[c]</sup> [%]	$\bar{M}_{n,theo}$ <sup>[d]</sup> [ $10^3\ g\ mol^{-1}$ ]	$\bar{M}_{n,SEC}$ <sup>[e]</sup> [ $10^3\ g\ mol^{-1}$ ]	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ <sup>[f]</sup>	TOF [mol <sub>CL</sub> mol <sub>initiator</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
1	La	50	THF	20	2	100	2.8	2.2	1.16	1500
2	La	300	THF	20	1	98	16.8	13.4	1.38	17640
3	La	300	THF	0	20	95	16.2	15.7	1.11	855
4	La	220	Tol	20	0.5	95	11.9	12.9	1.47	25080
5	Y	50	THF	20	2	100	2.8	2.6	1.18	1500
6	Y	100	THF	20	5	100	5.7	5.6	1.40	1200
7	Y	250	THF	20	100	100	14.3	15.1	1.45	150
8	Y	300	THF	20	1	92	16.2	15.7	1.49	16560
9	Y	250	THF	0	30	98	14.0	14.3	1.09	490
10	Y	250	Tol	20	300	99	14.1	22.4	1.84	50
11	Lu	300	THF	20	1	98	16.8	15.3	1.35	17640
12	Lu	300	THF	0	20	96	16.4	15.8	1.06	864
13	Lu	300	Tol	20	0.5	95	16.2	14.2	1.48	34200

[a] Results are representative of at least two experiments. [b] Reaction times were not necessarily optimized. [c] Monomer conversions were determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. [d] Theoretical molar masses were calculated from  $[CL]_0/2[M]_0 \times \text{monomer conversion} \times M_{CL}$  with  $M_{CL} = 114\ g\ mol^{-1}$ . [e] Experimental molar masses were determined by SEC versus polystyrene standards and corrected by a factor of 0.56.<sup>[44]</sup> [f] Molar mass distributions were calculated from SEC traces.

data and increased proportionally to the monomer feed ratio. The molar mass distributions for experiments performed at ambient temperature, although within a reasonable range, are larger than those (typically 1.2–1.3) recorded with the pendant tris-borohydride  $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) or mono-borohydride  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$  complexes.<sup>[44–47]</sup> This reflects the occurrence of side-reactions that are typical in the ROP of cyclic esters, for example, transfer and transesterification (bimolecular reshuffling or intramolecular backbiting) reactions.<sup>[84,85]</sup> The moderate molar mass distributions can also be attributed to a rate of propagation that is faster than the rate of initiation. With respect to the values of  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , the ROP appears to be slightly less controlled in toluene (entries 4, 10, and 13), whereas lowering of the reaction temperature resulted in significantly improved control and activity of the catalyst (entries 2 vs. 3, 8 vs. 9, and 11 vs. 12). Indeed, at 0°C, the molar mass distributions show the narrowest values ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.06\text{--}1.11$ ) ever obtained for the ROP of CL initiated by rare-earth-metal borohydride species.<sup>[37,39,44–50]</sup> This strongly suggests that at 0°C the propagation rate is lower (and thereby the initiation rate is relatively not as slow) than that at 23°C and that the ROP at 23°C is too fast thereby leading to some side-reactions within the experimental reaction time, a phenomenon that can be considerably limited by lowering the reaction temperature. As illustrated by the TOF values reported in Table 1, all three catalysts are highly active. In comparison with the activities of related rare-earth-metal borohydrides in the ROP of CL, which typically do not exceed  $\text{TOF} = 1810 \text{ mol}_{\text{CL}} \text{ mol}_{\text{initiator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ,<sup>[39,48–50]</sup> the extremely high activities of up to  $\text{TOF} = 34200 \text{ mol}_{\text{CL}} \text{ mol}_{\text{initiator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  recorded in this work (entries 2, 4, 8, 11, and 13) are in the same range as those obtained with the bridging mono-borohydride diamino-bis(phenoxide) samarium derivatives ( $\text{TOF} = 29700 \text{ mol}_{\text{CL}} \text{ mol}_{\text{initiator}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).<sup>[37]</sup> Thus, the ancillary ligand in this latter case,<sup>[37]</sup> as well as in this work, most likely significantly and positively influences the control of the ROP of CL. No significant difference relating to the ion radius of the metal was observed because all three metallic complexes exhibited similar activity both at 20°C (entries 2, 8, and 11) and at 0°C (entry 3, 9, and 12) for a monomer-to-initiator ratio of 300–250 within a similar reaction time (1 and 20–30 min, respectively).

For all the initiators **1–3**, NMR data of all the polymers recovered after precipitation in methanol showed the formation of  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic PCL, HO-PCL-OH (see the Supporting Information). This is evidenced by the observation in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of the typical triplet at  $\delta = 3.82$  ppm corresponding to the methylene group at the  $\alpha$  position with respect to the terminal hydroxy function alongside the main polymer chain signals. Similarly, the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra exhibits signals at  $\delta = 62.1$  and 32.4 ppm for the  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2$  methylene groups, respectively, in the polymer chain end. No other chain end signal was detected, which supports the formation of dihydroxy-functionalized PCL, HO-PCL-OH. This supports the oxygen–acyl bond cleavage of the cyclic ester as expected.<sup>[44–47]</sup>

**Computational investigations:** Based on our previous experience<sup>[43,53]</sup> and to gain more insight into the reaction mechanism, a DFT study of the reaction of the yttrium complex **2** with CL, that is, the initiation step leading to the active species, was carried out. To save some computational time, the ligand was simplified; the phenyl rings were replaced by methyl groups and the  $\text{SiMe}_3$  groups by  $\text{SiH}_3$ . Such a modeling strategy, which does not influence the reactivity of the ligand, has already been successfully applied.<sup>[43]</sup> The calculated free-energy profile for the reaction of  $[\{\text{CH}(\text{PMe}_2\text{NSiH}_3)_2\}\text{Y}(\text{BH}_4)_2]$  with CL was determined by this approach (Figure 3).

The calculated reaction mechanism depicted in pathway a) of Scheme 2 and Figure 3 is very similar to the one previously proposed for the borohydride complexes

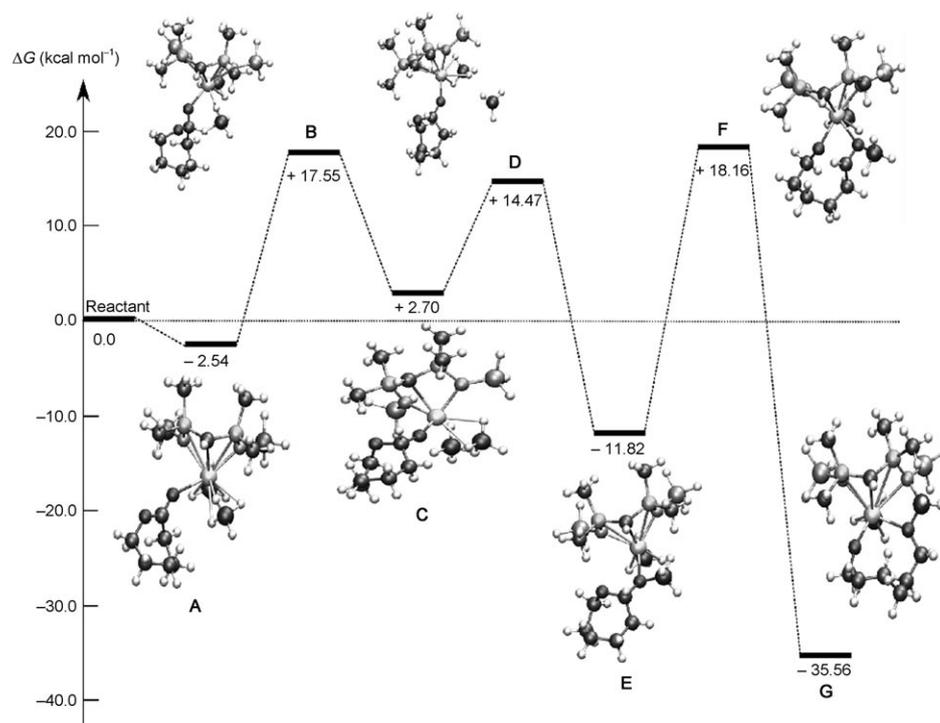
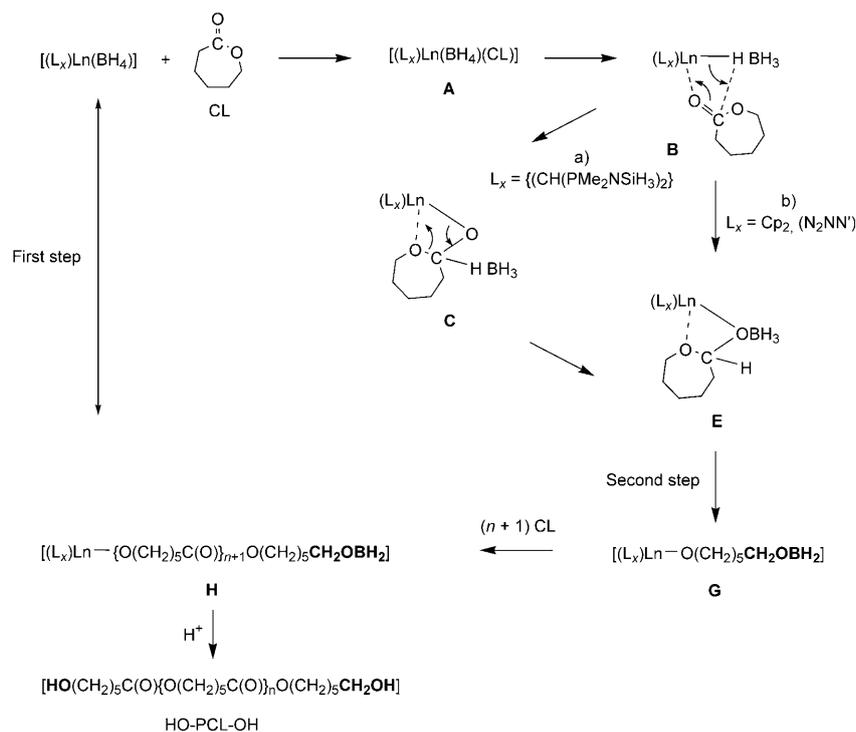


Figure 3. Calculated free-energy profile for the reaction of  $\epsilon$ -caprolactone with  $[\{\text{CH}(\text{PMe}_2\text{NSiH}_3)_2\}\text{Y}(\text{BH}_4)_2]$ .



Scheme 2. Proposed general mechanism for the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by  $[(L_x)Ln(BH_4)]$  ( $L_x = (Cp)_2, (N_2NN')$ <sup>[43]</sup> and  $\{CH(PMe_2NSiH_3)_2\}$ ).

$[(Cp)_2Eu(BH_4)]$  and  $[(N_2NN')Eu(BH_4)]$  (Scheme 2, pathway b)<sup>[43]</sup> in that it proceeds in two steps, a hydride transfer from the rare-earth complex to the carbonyl carbon atom of the CL (Scheme 2, Figure 3: reactant **E**) followed by the ring-opening of the cyclic ester by oxygen–acyl bond cleavage (Scheme 2, Figure 3: **E**→**G**), which implies two successive B–H activations leading to the formation of a terminal  $CH_2OBH_2$  (**G**; Scheme 2a, Figure 3). As demonstrated before both experimentally<sup>[44–48]</sup> and theoretically,<sup>[43]</sup> the formation of the alkoxyborane group in **G** arises from the reduction of the adjacent carbonyl group of the lactone by  $BH_3$  (Scheme 2, second step). The propagation step (Scheme 2, **G**→**H**) involves the coordination–insertion polymerization of further CL molecules through the  $Ln-O$  bond, which gives rise to the active polymer species **H**. Finally, quenching and deactivation of the reaction results in the hydrolysis of the  $Ln-O$  and  $CH_2O-BH_2$  bonds of **H**, which generates a hydroxy end-group at each chain end, that is, the formation of  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic PCL, HO-PCL-OH, in agreement with the experimental observations reported above (Scheme 2, HO-PCL-OH; note that formally speaking, the final polymer should be referred to as H-PCL-O( $CH_2$ )<sub>6</sub>OH because H and O( $CH_2$ )<sub>6</sub>OH cap the PCL chains). The reaction is predicted to be both kinetically and thermodynamically accessible.

The calculations performed in this work involving the bis-(phosphinimino)methanide ligand show one main difference with the reaction mechanism involving either the metallocene  $(Cp)_2$  or non-metallocene  $(N_2NN')$  ancillary ligands in

that the formation of the borate ( $C(O)HBH_3$ ) **E** is achieved in two steps (Scheme 2, pathway a, Figure 3: **A**→**C** and **C**→**E**) rather than in a straightforward unique step (Scheme 2, pathway b: **A**→**E**). In the first step, one hydride of the  $BH_4^-$  ligand classically attacks the ketonic carbon of the CL (Scheme 2, Figure 3: **A**→**C**). This process is rather low in energy (activation barrier of  $20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  with respect to the CL adduct **A**). This barrier is similar to that calculated for the  $[(Cp)_2Eu(BH_4)]$  complex ( $23.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[43]</sup> As opposed to the reaction pathway with  $(Cp)_2$  or  $(N_2NN')$  derivatives in which  $BH_3$  is trapped by the oxygen, this nucleophilic attack does not lead to the release of  $BH_3$ , which in this case remains coordinated to the hydride (Scheme 2, Figure 3: **C**). The formation of such an adduct **C** is predicted to be

slightly endergonic ( $+2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), which indicates a strong adduct (Figure 3). This was not expected as the formation of this adduct requires the cleavage of a strong electrostatic interaction between the borohydride ligand and the metal center. However, one significant difference to our previous study<sup>[86]</sup> is that this investigation deals with bis-borohydride complexes as opposed to single-site mono-borohydride species. The additional  $BH_4^-$  ligand modifies the reactivity by inducing an interaction between  $BH_3$  and the other  $BH_4^-$  ligand in **C**, as is indeed clearly observed in silico. The calculations are supported by some recently reported experimental results in which a redox reaction of a  $Ln-BH_4$  complex gave a  $BH_3$  molecule as a byproduct. The latter was trapped in the coordination sphere of the lanthanide complex.<sup>[86]</sup>

Natural bonding orbital analysis (NBO) indicates that the charge of the metal center in **C** is not as high as in the metallocene complex ( $+1.25$  in  $[\{CH(PMe_2NSiH_3)_2\}Y(BH_4)_2]$  vs.  $+2.15$  in  $[(Cp)_2Eu(BH_4)]$  and  $[N_2NN'Eu(BH_4)]$ ) such that the loss of the electrostatic interaction is less dramatic in this complex than in the metallocene. At the same time, the charge on the boron atom is diminishing and the charge on the ketonic oxygen is increasing (up to  $-0.81$ ). These charge distributions are definitely a signature of the bis(phosphinimino)methanide ligand being a rather good donor.

In the second step (Scheme 2–pathway a, Figure 3: **C**→**E**),  $BH_3$  is trapped by the oxygen atom of the ketone, which leads to the formation of the borate **E**. The barrier for this process ( $11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) is lower than for the first step

(20.1 kcal mol<sup>-1</sup>) but is significant enough to define an overall double hump process (Figure 3: **A**→**E**). The formation of the borate complex (OBH<sub>3</sub>) **E** is predicted to be thermodynamically favorable by 11.8 kcal mol<sup>-1</sup>. Note that the charge on the metal fragment has increased to +1.53 in the latter complex, which further indicates the versatility of the bis(phosphinimino)methanide ligand. However, this borate complex **E** is less stable than that obtained with the metallocene [(Cp)<sub>2</sub>SmBH<sub>4</sub>] in which the charge at the metal center is higher (around +2.20).<sup>[86]</sup> Thus, this two-step pathway leading to intermediate **E** results from a combined favorable effect of the simultaneous presence of two BH<sub>4</sub> groups along with the more favorable electronic environment provided by the enveloping bis(phosphinimino)methanide ligand. During the trapping process, the second BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand remains bonded to the metal center in a  $\eta^3$  fashion. This clearly indicates that the BH<sub>3</sub> ligand is only slightly interacting with the BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ligand in complex **C** in a donor-acceptor manner (interaction between the hydride BH<sub>4</sub><sup>-</sup> and the empty p orbital of BH<sub>3</sub>).

The ring-opening of the monomer thus occurs in the last step (Scheme 2, Figure 3: **E**→**G**), that is, in the borate complex **E**, by a second B-H activation process. Throughout the process, the second BH<sub>4</sub> ligand remains bonded to the metal center. This final step is thermodynamically favored making the overall reaction thermodynamically possible, very similar to those already calculated, and is classical for the polymerization of lactones catalyzed by borohydride complexes.<sup>[43,53]</sup> The activation barrier is predicted to be 30.0 kcal mol<sup>-1</sup> with respect to the borate complex **E** (19.8 kcal mol<sup>-1</sup> with respect to the entrance channel **A**). The calculated most favorable complex formed from the reaction of [(CH(PMe<sub>2</sub>NSiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Y(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] with CL, the alkoxide-borate **G** (with an OBH<sub>2</sub> terminus, Figure 3), thus exactly matches the experimentally postulated active species **G** (Scheme 2). As reported for the [(N<sub>2</sub>NN')Eu(BH<sub>4</sub>)] case, the borate is still formed in the transition state **F**, but it interacts with the metal center through the oxygen atom rather than through the hydrogen atoms. This is once again associated with the charge of the {CH(PMe<sub>2</sub>NSiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> ligand, which reduces the charge of the metal center. However, the versatility of the ligand, already underlined, allows an increase in the charge of the metal center such that the formation of **G** is highly exergonic. Thus, the {CH(PMe<sub>2</sub>NSiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> ligand is an excellent ligand for CL polymerization and its versatility may allow polymerization of MMA as does the (N<sub>2</sub>NN') ligand.

## Conclusion

The rare-earth metal bis-borohydrides [(CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)] and [(CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (Ln = Y, Lu) have been synthesized by two different synthetic routes. Complexes **1** and **3** were prepared from [Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] and K{CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}, whereas the yttrium analogue **2** was obtained from in situ prepared

[(CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>YCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub>. All the new compounds were characterized by standard analytical/spectroscopic techniques and the solid-state structures were established by single-crystal X-ray diffraction. The hydrogen atoms of the BH<sub>4</sub><sup>-</sup> groups, which were freely refined, show  $\eta^3$  coordination.

Complexes **1**–**3** successfully allowed the ring-opening polymerization of CL with nearly quantitative monomer conversion. The molar mass distributions for experiments performed at ambient temperature are larger than those recorded with the pendant tris-borohydride [Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (Ln = La, Nd, Sm) or mono-borohydride [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sm(BH<sub>4</sub>)(THF)] complexes, which is indicative of the occurrence of side-reactions. In contrast, at 0°C, the molar mass distributions show the narrowest values ( $M_w/M_n = 1.06$ – $1.11$ ) ever obtained for the ROP of CL initiated by a rare-earth metal borohydride species. These results thereby highlight the good control of the polymerization in terms of molar mass and limited side-reactions, most likely a result of the enveloping bis(phosphinimino)methanide ligand.

DFT investigations revealed a rather unique mechanism for the reaction between the bis-borohydride bis(phosphinimino)methanide complexes [(CH(PMe<sub>2</sub>NSiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Y(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] and the first added CL molecule. Indeed, the first B-H activation of BH<sub>4</sub><sup>-</sup> is achieved in two distinct unprecedented steps: nucleophilic attack of one hydride on the carbon atom of the ketone with decoordination of BH<sub>4</sub><sup>-</sup> from the metal center and then trapping of BH<sub>3</sub> by the oxygen atom of the ketone. This contrasts with the single step required with mono-borohydride complexes. NBO analysis reveals that this difference in mechanism can be attributed to the metallic fragment. The positive effect of the simultaneous presence of two BH<sub>4</sub><sup>-</sup> groups along with the greater electron-donating nature of the enveloping bis(phosphinimino)methanide ligand is thus the reason for the differences between the borohydrides studied in this work compared with previous studied ones.<sup>[43]</sup> The subsequent ring-opening is classical of borohydride complexes and is achieved by a second B-H activation. The reaction was calculated to be kinetically facile and thermodynamically favorable, in agreement with experimental data.

## Experimental Section

**Materials:** All manipulations of air-sensitive materials were performed with the rigorous exclusion of oxygen and moisture in flame-dried Schlenk-type glassware either on a dual manifold Schlenk line, interfaced to a high vacuum (10<sup>-3</sup> torr) line, or in an argon-filled MBraun or Jacomex glove box. THF was distilled under nitrogen from potassium benzophenone ketyl prior to use. Hydrocarbon solvents (toluene and *n*-pentane) were dried by using an MBraun solvent purification system (SPS-800). All solvents for vacuum-line manipulations were stored in vacuo over LiAlH<sub>4</sub> in resealable flasks.  $\epsilon$ -Caprolactone ( $\epsilon$ -CL, Lancaster) was successively dried over CaH<sub>2</sub> (at least 1 week) and then over 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate). LnCl<sub>3</sub>,<sup>[87]</sup> K{CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>},<sup>[79]</sup> [Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>],<sup>[25]</sup> and [(CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>YCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[67]</sup> were prepared according to literature procedures. Deuterated solvents were obtained from Aldrich (99 atom % D).

**Instrumentation and measurements:** NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-LA 400 FT-NMR or a Bruker Avance 400 or 200 NMR spectrometer. Chemical shifts are referenced to internal solvent resonances and are reported relative to tetramethylsilane ( $^1H$  NMR), 15%  $BF_3 \cdot Et_2O$  ( $^{11}B$  NMR), and 85% phosphoric acid ( $^{31}P$  NMR), respectively.<sup>[88]</sup> IR spectra were obtained on a Shimadzu FTIR-8400s spectrometer. Elemental analyses were carried out with an Elementar vario EL or EL III instrument. Average molar masses ( $\bar{M}_n$ ) and molar mass distributions ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) were determined by SEC in THF at 20 °C (flow rate = 1.0 mL min<sup>-1</sup>) on a Polymer Laboratories PL50 apparatus equipped with a refractive index detector and a PLgel 5 Å MIXED-C column. The polymer samples were dissolved in THF (2 mg mL<sup>-1</sup>). The SEC traces of the polymers all exhibited a unimodal and symmetrical peak. The average molar mass values ( $\bar{M}_{SEC}$ ) of the PCLs were calculated from the linear polystyrene calibration curve using the correction coefficient previously reported ( $\bar{M}_{SEC} = \bar{M}_{SECraw} \times 0.56$ ).<sup>[44]</sup> Monomer conversions were calculated from the integration (Int.) ratio (Int.P(CL)/[Int.P(CL) + Int.(CL)]) of the  $CH_2OC(O)$  methylene triplet ( $\delta = 4.04$  ppm) in the  $^1H$  NMR spectrum of the crude polymer sample.

#### Synthesis of the bis(phosphinimino)methanide bis-borohydride complexes

**[[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]La(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)] (1):** THF (25 mL) was condensed at -78 °C onto a mixture of [La(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (600 mg, 1.50 mmol) and K[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (895 mg, 1.50 mmol) and the resulting reaction mixture was stirred for 16 h at 60 °C. The colorless solution was filtered and the solvent evaporated in vacuo. Then toluene (10 mL) was condensed onto the residue. The mixture was heated carefully until the solution became clear. The solution was allowed to stand at ambient temperature to obtain the product as a colorless powder after 16 h. Yield: 842 mg, 1.10 mmol, 74%. Single crystals were obtained by crystallization from hot THF.  $^1H$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.22$  (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>), 1.02–1.64 (br, 8H; BH<sub>4</sub>), 1.90 (ms, 4H; THF), 2.02 (t,  $J_{H,P} = 2.1$  Hz, 1H; CH), 3.74 (ms, 4H; THF), 7.41–7.84 ppm (m, 20H; Ph);  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100.4 MHz, 25 °C):  $\delta = 4.3$  (SiMe<sub>3</sub>), 16.6 (CH), 26.1 (THF), 67.9 (THF), 128.2–128.4 (m, *m*-Ph), 130.8 (*p*-Ph), 131.0–131.1 (m, *o*-Ph), 131.9–132.2 ppm (m, *i*-Ph);  $^{31}P$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 101.3 MHz, 25 °C):  $\delta = 15.6$  ppm;  $^{11}B$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 128.15 MHz, 25 °C):  $\delta = -22.4$  ppm (brqt,  $J_{H,B} = 83$  Hz); IR:  $\tilde{\nu} = 693$  (s), 832 (vs), 931 (m), 1072 (s), 1094 (s), 1131 (s), 1161 (w), 1254 (m), 1434 (m), 1976 (w), 2151 (m), 2210 (m), 2424 (w), 2949 (w), 3056 cm<sup>-1</sup> (w); MS (EI, 70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%): 712 (33) [*M*-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 698 (14) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>La]<sup>+</sup>, 581 (25), 569 (97), 569 (97), 558 (84) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 544 (100) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 493 (85), 481 (23), 455 (59), 394 (36), 348 (11) [*M*-2BH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>/2, 287 (26), 272 (48) [Ph<sub>2</sub>PNSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 183 (43), 135 (73), 121 (90), 73 (60) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 43 (20); elemental analysis calcd (%) for C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>0.5</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>2</sub>La (1-0.5THF): 762.73; calcd. C 51.99, H 6.74, N 3.67; found: C 51.43, H 7.32, N 2.72.

**[[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (2):** THF (25 mL) was condensed at -78 °C onto a mixture of NaBH<sub>4</sub> (42 mg, 1.10 mmol) and in situ prepared [[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]YCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.25 mmol) and the resulting colorless reaction mixture was stirred for 16 h at 60 °C. The colorless solution was filtered and concentrated until a precipitate appeared. The mixture was heated carefully until the solution became clear. The solution was then allowed to stand at ambient temperature to obtain the product as colorless crystals after 6 h. Yield: 171 mg, 0.25 mmol, 51% (single crystals).  $^1H$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.19$  (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>), 1.70–2.10 (br, 8H; BH<sub>4</sub>), 1.94 (t, 1H; CH), 6.63–6.95 (m, 8H; *m*-Ph), 7.13–7.18 (m, 8H; *o*-Ph), 7.79–7.84 ppm (m, 4H; *p*-Ph);  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100.4 MHz, 25 °C):  $\delta = 3.5$  (SiMe<sub>3</sub>), 16.3 (CH), 128.1, 128.6 (2 t, *m*-Ph,  $J_{C,P} = 6$  Hz,  $J_{H,P} = 4.2$  Hz), 130.8 (*p*-Ph), 131.1 (t,  $J_{C,P} = 5$  Hz, *o*-Ph), 131.7 (*p*-Ph), 132.1 (t,  $J_{C,P} = 5$  Hz, *o*-Ph), 135.8 ppm (*i*-Ph);  $^{31}P$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 101.3 MHz, 25 °C):  $\delta = 17.8$  ppm (d,  $^2J_{Y,P} = 7.6$  Hz);  $^{11}B$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 128.15 MHz, 25 °C):  $\delta = -24.7$  ppm (br qt,  $J_{H,B} = 108$  Hz); IR:  $\tilde{\nu} = 733$  (s), 841 (vs), 987 (m), 1094 (vs), 1192 (m), 1256 (w), 1437 (m), 1579 (w), 1971 (w), 2163 (s), 2216 (s), 2486 (m), 2943 (m), 3058 cm<sup>-1</sup> (w); MS (EI, 70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%): 736 (19), 721 (22), 676 (3) [*M*]<sup>+</sup>, 661 (100) [*M*-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 647 (39), 586 (100), 569 (99), 558 (14) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 543 (97) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 493 (63), 358 (12), 323 (28)

[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 272 (15) [Ph<sub>2</sub>PNSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 183 (18), 135 (27), 73 (33) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 43 (16); elemental analysis calcd (%) for C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Y (2; 676.37): C 55.05, H 7.00, N 4.14; found: C 55.54, H 7.28, N 3.42.

**[[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Lu(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (3):** THF (25 mL) was condensed at -78 °C onto a mixture of [Lu(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (653 mg, 1.50 mmol) and K[CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (895 mg, 1.50 mmol) and the resulting reaction mixture was stirred for 16 h at 60 °C. The colorless solution was filtered and the solvent evaporated in vacuo. Then toluene (20 mL) was condensed onto the residue. The mixture was heated carefully until the solution became clear. The solution was layered with pentane and allowed to stand at ambient temperature to obtain the product as colorless crystals after 72 h. Yield: 822 mg, 0.94 mmol, 63%.  $^1H$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 0.35$  (s, 18H; SiMe<sub>3</sub>), 1.45–2.08 (br, 8H; BH<sub>4</sub>), 1.83 (t,  $J_{H,P} = 3.8$  Hz, 1H; CH), 7.07–7.08 (m, 4H; Ph), 7.27–7.34 (m, 6H; Ph), 7.46–7.52 (m, 6H; Ph), 7.79–7.81 ppm (m, 4H; Ph);  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 100.4 MHz, 25 °C):  $\delta = 3.3$  (SiMe<sub>3</sub>), 17.6 (t,  $J_{C,P} = 100$  Hz, CH), 128.6–128.9 (m, *m*-Ph), 130.5 (*p*-Ph), 131.5–131.7 (m, *o*-Ph), 132.2–132.4 ppm (m, *i*-Ph);  $^{31}P$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 101.3 MHz, 25 °C):  $\delta = 20.9$  ppm;  $^{11}B$  NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 128.15 MHz, 25 °C):  $\delta = -25.8$  ppm; IR:  $\tilde{\nu} = 740$  (s), 776 (w), 827 (s), 996 (w), 1112 (s), 1164 (w), 1241 (m), 1436 (m), 1587 (w), 1983 (w), 2079 (m), 2225 (w), 2309 (m), 2420 (w), 2654 (w), 2862 (w), 2945 cm<sup>-1</sup> (w); MS (EI, 70 eV, 180 °C):  $m/z$  (%): 762 (9) [*M*]<sup>+</sup>, 747 (90) [*M*-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 733 (36) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Lu]<sup>+</sup>, 672 (100), 657 (32), 569 (42), 558 (14) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 543 (96) [CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 493 (23), 366 (23) [*M*-2BH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>/2, 359 (17) [(CH(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Lu-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>/2, 272 (13) [Ph<sub>2</sub>PNSiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 183 (10), 135 (18), 121 (19), 73 (21) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 43 (10); elemental analysis calcd (%) for C<sub>33</sub>H<sub>55</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>Si</sub>P<sub>2</sub>Lu (3+THF; 834.53): C 50.37, H 6.64, N 3.36; found: C 50.04, H 6.45, N 2.89.

**X-ray crystallographic studies of 1–3:** Crystals of 1–3 were grown from THF or toluene. Suitable crystals of compounds 1–3 were covered in mineral oil (Aldrich) and mounted on a glass fiber. The crystal was transferred directly into the stream of N<sub>2</sub> of a Stoe IPDS 2 or Stoe IPDS 2T diffractometer at -73 or -123 °C. Subsequent computations were carried out on an Intel Pentium IV PC.

All structures were solved by the Patterson method (SHELXS-97<sup>[89]</sup>). The remaining non-hydrogen atoms were located from successive difference Fourier map calculations. The refinements were carried out by using full-matrix least-squares techniques on  $F_o$ , minimizing the function  $(F_o - F_c)^2$ , with the weight defined as  $4F_o^2/2(F_o^2)$  and  $F_o$  and  $F_c$  are the observed and calculated structure factor amplitudes using the program SHELXL-97.<sup>[89]</sup> The positions of carbon-bound hydrogen atoms were calculated and allowed to ride on the carbon atoms to which they are bonded. The hydrogen atom contributions of compounds 1–3 were calculated but not refined. The locations of the largest peaks in the final difference Fourier map calculation as well as the magnitude of the residual electron densities in each case were of no chemical significance.

**1·2THF:** C<sub>35</sub>H<sub>53</sub>B<sub>2</sub>LaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/n$  (No. 14), lattice constants  $a = 10.0940(4)$ ,  $b = 35.345(2)$ ,  $c = 14.2018(6)$  Å,  $\beta = 103.779(3)^\circ$ ,  $V = 4921.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.018$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 25.02^\circ$ , 8647 [ $R_{\text{int}} = 0.0433$ ] independent reflections measured of which 7069 were considered observed with  $I > 2\sigma(I)$ , max. residual electron density = 1.219 and -0.809 e Å<sup>-3</sup>, 484 parameters,  $R1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.0408;  $wR2$  (all data) = 0.1135.

**2:** C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Y, monoclinic,  $P2_1/n$  (No. 14), lattice constants  $a = 9.7964(7)$ ,  $b = 17.4944(8)$ ,  $c = 21.4015(15)$  Å,  $\beta = 91.599(6)^\circ$ ,  $V = 3666.4(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.765$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 25.03^\circ$ , 6440 [ $R_{\text{int}} = 0.0614$ ] independent reflections measured of which 4890 were considered observed with  $I > 2\sigma(I)$ , max. residual electron density = 0.313 and -0.295 e Å<sup>-3</sup>, 399 parameters,  $R1$  ( $I > 2\sigma(I)$ ) = 0.0404,  $wR2$  (all data) = 0.0793.

**3:** C<sub>31</sub>H<sub>47</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>LuP<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, monoclinic,  $P2_1/n$  (No. 14), lattice constants  $a = 9.7538(6)$ ,  $b = 17.4791(7)$ ,  $c = 21.3528(13)$  Å,  $\beta = 91.622(5)^\circ$ ,  $V = 3638.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.889$  mm<sup>-1</sup>,  $\theta_{\text{max}} = 25.03^\circ$ , 6400 [ $R_{\text{int}} = 0.0484$ ] independent reflections measured of which 5307 were considered observed with  $I > 2\sigma(I)$ , max. residual electron density = 0.623 and

$-1.233 \text{ e \AA}^{-3}$ , 399 parameters,  $R1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0271$ ,  $wR2$  (all data) = 0.0592.

CCDC-751614, -751616, and 751616 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Typical procedure for the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone:** In a glove box, a Schlenk flask was charged with a toluene (0.4 mL) solution of initiator **2** (7.1 mg, 10.50  $\mu\text{mol}$ ). A toluene solution of CL (120.0 mg, 1.05 mmol, 100 equiv in 0.6 mL) was added. The mixture was then immediately stirred at 20 °C for the appropriate time (reaction times have not been systematically optimized). The reaction was quenched with an excess of acidic methanol (ca. 1 mL of a 1.2 M HCl solution in MeOH). The resulting mixture was concentrated under vacuum and the conversion determined by  $^1\text{H NMR}$  analysis of the residue. This crude polymer was then dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and purified by precipitation in cold methanol, filtration and drying under vacuum.

**Computational details:** Yttrium, phosphorus, and silicon were treated with a Stuttgart–Dresden pseudopotential in combination with their adapted basis set.<sup>[90,91]</sup> The basis set was augmented by a set of polarization functions (d for phosphorus and silicon).<sup>[92]</sup> Boron, carbon, and hydrogen atoms were described with a 6-31G(d,p) double- $\zeta$  basis set.<sup>[93]</sup> Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.<sup>[94,95]</sup> Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, the nature of the extrema (minimum) was verified with analytical frequency calculations. All these computations were performed with the Gaussian 03<sup>[96]</sup> suite of programs. The electronic structure was studied by natural bond orbital (NBO) analysis.<sup>[97]</sup>

## Acknowledgements

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1166). We are grateful to the CNRS and UPS for financial support of this work. L.M. is grateful to Institut Universitaire de France. CalMip (CNRS, Toulouse, France) and CINES (CNRS, Montpellier, France) are acknowledged for use of their calculation facilities.

- [1] M. Vert, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 538–546.
- [2] L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762–798.
- [3] K. Suresh, H. Abe, Y. Doi, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1503–1555.
- [4] Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117–132.
- [5] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466–1486.
- [6] K. M. Stridsberg, M. Ryner, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 42–65.
- [7] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1–41.
- [8] G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 259–342.
- [9] A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 6446–6470.
- [10] H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128–138.
- [11] Z. Hou and Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1–22.
- [12] H. Yasuda, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 573–626.
- [13] S. Agarwal, C. Mast, K. Denicke, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 195–212.
- [14] M. Le Hellaye, N. Fortin, J. Guilloteau, A. Soum, S. Lecommandoux, S. M. Guillaume, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1924–1933.
- [15] M. Helou, O. Misserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8772–8775.
- [16] M. Helou, O. Misserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1312–1324.
- [17] L. R. Rieth, D. R. Moore, E. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15239–15248.
- [18] J. Wu, T.-L. Yu, C.-T. Chen, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602–626.
- [19] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2215–2224.
- [20] W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 919–992.
- [21] E. Zange, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 652–657.
- [22] U. Mirsaidov, G. N. Boiko, A. Kurbonbekov, A. Rakhimova, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR* **1986**, *29*, 608–611.
- [23] U. Mirsaidov, A. Kurbonbekov, *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSR* **1985**, *28*, 219–220.
- [24] U. Mirsaidov, I. B. Shaimuradov, M. Khikmatov, *Zh. Neorg. Khim.* **1986**, *31*, 1321–1323.
- [25] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 5654–5660.
- [26] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics* **1998**, *17*, 786–788.
- [27] D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Nyassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2333–2336.
- [28] S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Lance, M. Nierlich, M. Ephritikhine, *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 73–80.
- [29] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 61–70.
- [30] J. Thuilliez, R. Spitz, C. Boisson, *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1727–1731.
- [31] M. Visseaux, T. Chenal, P. Roussel, A. Mortreux, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 86–92.
- [32] F. Bonnet, M. Visseaux, D. Barbier-Baudry, E. Vigier, M. M. Kubicki, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2428–2434.
- [33] M. Terrier, M. Visseaux, T. Chenal, A. Mortreux, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 2400–2409.
- [34] M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, P. Roussel, T. Mathivet, M. Destarac, *Dalton Trans.* **2008**, 4558–4561.
- [35] F. Bonnet, C. D. C. Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chem. Commun.* **2009**, 3380–3382.
- [36] P. Zinck, A. Valente, A. Mortreux, M. Visseaux, *Polymer* **2007**, *48*, 4609–4614.
- [37] F. Bonnet, A. R. Cowley, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9046–9055.
- [38] Y. Nakayama, K. Sasaki, N. Watanabe, Z. Cai, T. Shiono, *Polymer* **2009**, *50*, 4788–4793.
- [39] Y. Nakayama, S. Okuda, H. Yasuda, T. Shiono, *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 798–806.
- [40] T. V. Mahrova, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, N. Ajellal, J.-F. Carpentier, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4258–4266.
- [41] G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, P. M. Castro, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3260–3267.
- [42] N. Ajellal, D. M. Lyubov, M. A. Sinenko, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5440–5448.
- [43] N. Barros, P. Mountford, S. M. Guillaume, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5507–5518.
- [44] S. M. Guillaume, M. Schappacher, A. Soum, *Macromolecules* **2003**, *36*, 54–60.
- [45] I. Palard, A. Soum, S. M. Guillaume, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6888–6894.
- [46] I. Palard, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4054–4062.
- [47] I. Palard, M. Schappacher, A. Soum, S. M. Guillaume, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1132–1137.
- [48] S. M. Guillaume, M. Schappacher, N. M. Scott, R. Kempe, *J. Polym. Sci. Part A. J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 3611–3619.
- [49] D. M. Lyubov, A. M. Bubnov, G. K. Fukin, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, O. Pelcé, M. Schappacher, S. M. Guillaume, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2090–2098.
- [50] G. Wu, W. Sun, Z. Shen, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 822–830.
- [51] M. T. Gamer, P. W. Roesky, I. Palard, M. Le Hellaye, S. M. Guillaume, *Organometallics* **2007**, *26*, 651–657.
- [52] I. Palard, M. Schappacher, B. Belloncle, A. Soum, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1511–1521.
- [53] N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1881–1890.

- [54] a) M. Schappacher, N. Fur, S. M. Guillaume, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8887–8896; b) M. Schappacher, A. Soum, S. M. Guillaume, *Bio-macromolecules* **2006**, *7*, 1373–1379.
- [55] G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 1742–1748.
- [56] F. Yuan, Y. Zhu, L. Xiong, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3377–3382.
- [57] D. Barbier-Baudry, F. Bouyer, A. S. M. Bruno, M. Visseaux, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 24–31.
- [58] F. Yuan, J. Yang, L. Xiong, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2534–2539.
- [59] Z. Xu, Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *156*, 139–162.
- [60] V. D. Makhaev, *Russ. Chem. Commun.* **2000**, *69*, 727–746.
- [61] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193–2242.
- [62] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77-77*, 263–293.
- [63] R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158–169.
- [64] R. G. Cavell, *Curr. Sci.* **2000**, *78*, 440–451.
- [65] N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485–5496.
- [66] T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2782–2804.
- [67] M. T. Gamer, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **2001**, *20*, 4230–4236.
- [68] M. T. Gamer, M. Rastaetter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3165–3172.
- [69] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 123–127.
- [70] T. K. Panda, P. Benndorf, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 81–84.
- [71] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 910–916.
- [72] T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, *24*, 2197–2202.
- [73] M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874–876.
- [74] M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3606–3616.
- [75] A. Zulys, T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2004**, 2584–2585.
- [76] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131–144.
- [77] Y. Yamashita, E. Takemoto, E. Ihara, H. Yasuda, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798–1806.
- [78] H. Yasuda, E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745–1767.
- [79] M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877–881.
- [80] The bonding situation in the drawings of the ligand system in all schemes is simplified for clarity.
- [81] F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1851–1896.
- [82] P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1918–1926.
- [83] M. Wiecko, S. Marks, T. K. Panda, P. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 931–935.
- [84] S. Penczek, T. Biela, A. Duda, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 941–950.
- [85] S. Penczek, M. Cypriak, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 247–282.
- [86] N. Meyer, J. Jenter, P. W. Roesky, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Commun.* **2009**, 4693–4695.
- [87] M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387–391.
- [88] S. Berger, U. Zeller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2070–2083.
- [89] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [90] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [91] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [92] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- [93] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [94] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [95] K. Burke, J. P. Perdew, W. Yang in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Eds.: J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das), Springer, Heidelberg, **1998**.
- [96] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. AlLaham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. J. Wong, L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Pittsburgh PA **2006**.
- [97] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.

Received: November 12, 2009  
 Published online: March 15, 2010

### 1.2.3 Discussion et profil réactionnel

Cet article montre un lien fort entre la théorie et l'expérience. Une grande partie est vouée à la synthèse des complexes de borohydrures et aux réactions de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone. Nous avons calculé le profil réactionnel correspondant à l'étape d'insertion du premier monomère et la formation de l'espèce active pour la propagation.

Dans son introduction, l'article nous renseigne sur les applications des polyesters de façon générale, notamment dans la médecine et l'industrie. Puis un bref historique détaille les catalyseurs utilisés depuis les années 1950. La plupart de ces catalyseurs ou amorceurs de réaction sont à base de métaux du groupe *d* ou *f*. Les plus connus sont les complexes de zinc bis-alkoxydes. La chimie organométallique a par la suite bien évolué et a proposé les métallocènes et les ligands ancillaires post-métallocènes qui ont une haute activité et une meilleure productivité pour les réactions de polymérisation. Enfin, une dernière famille de complexes est très utilisée : les alkoxydes et les aryloxydes des terres rares.

Interviennent par la suite les borohydrures de métaux du groupe 3, notamment les tris-borohydrures. Ils furent utilisés principalement dans les réactions de polymérisation de l'éthylène, isoprène, styrène, lactide,  $\epsilon$ -caprolactone, triméthylcarbonate ou méthacrylate de méthyle. Le borohydrure a été préféré au chlorure car, bien qu'isostérique, il est plus électrodonneur que l'halogénure. En ce qui concerne la polymérisation, il facilite la formation de polyesters  $\alpha, \omega$ -dihydroxytélchéliques (fonction hydroxyle au début et à la fin du polyester) et la polymérisation de copolymères par bloc.

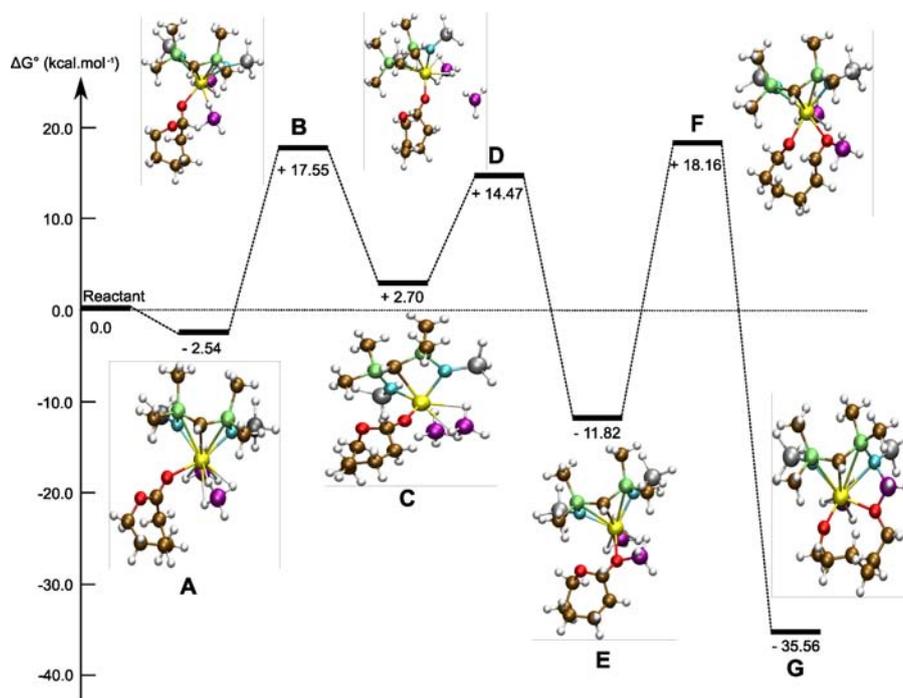


Fig. 1.7: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par le complexe bisphoshinimino

En ce qui concerne les expériences de polymérisation en tant que telles, l'équipe du Professeur P. Roesky a réalisé différents types de réactions avec différents catalyseurs : le centre métallique était soit un Yttrium Y (le cas que nous avons étudié par la suite), soit un Lanthane La ou bien un Lutétium Lu. Ces expériences ont été menées à différentes températures, avec des concentrations en réactifs différentes et dans deux solvants : tétrahydrofurane (THF) ou toluène. Les distributions en masse molaire sont plus grandes que celles obtenues avec les tris-borohydrures ou les mono-borohydrures connus. Cela

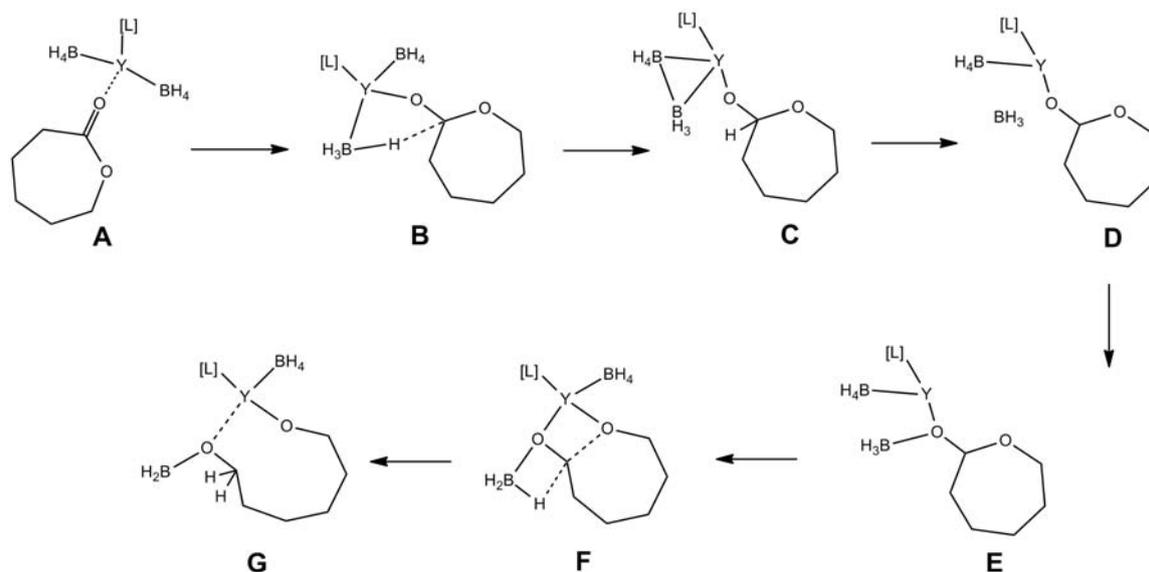


Fig. 1.8: Schéma des étapes du profil réactionnel

indique l'apparition de réactions secondaires (réactions de transfert et transtéréification) au cours du processus. Elles peuvent s'expliquer par la différence de vitesse de réaction entre l'étape d'amorçage et celle de propagation, la propagation étant plus rapide que l'amorçage. La variation de température est un facteur-clé aussi vu qu'elle peut ralentir les vitesses de réaction lors de la propagation, et de fait lors de l'amorçage : les réactions secondaires interviendront donc en plus faible quantité. De plus, le solvant joue un rôle dans le contrôle de la réaction vu que l'indice de polymolécularité devient plus grand dans le toluène comparé à celui du THF.

Notre but a donc été de trouver un mécanisme réactionnel permettant d'obtenir l'espèce active pour la propagation et d'en analyser la formation. Le mécanisme est décrit sur le profil réactionnel déterminé à partir de calculs DFT [figure 1.7]. Ce profil est constitué de trois étapes correspondant à trois états de transition : l'attaque nucléophile (ET **B**), le piégeage du  $BH_3$  par l'oxygène extracyclique (ET **D**) et enfin l'ouverture de cycle avec le second transfert d'hydrogène (ET **F**) [figure 1.8]. Ces états de transition sont tous accessibles : leurs niveaux énergétiques respectifs sont situés à 17.55, 14.47 et 18.16 kcal.mol<sup>-1</sup>.

### 1.2.3.1 Attaque nucléophile et piégeage

La réaction commence par une stabilisation des réactifs lors de leur rencontre, puis évolue vers l'état de transition où un hydruure d'un des borohydrides vient attaquer le carbone de la cétone. Contrairement à la réaction avec un catalyseur de lanthanide, le piégeage n'est pas simultanément à l'attaque nucléophile : l'attaque nucléophile est suivie d'un adduit bien stabilisé à 2.70 kcal.mol<sup>-1</sup> (**C**) pour ensuite parvenir à un état de transition correspondant au piégeage du  $BH_3$ . Ce piégeage devient effectif après l'ET et se stabilise en un adduit à -11.82 kcal.mol<sup>-1</sup> (**E**).

### 1.2.3.2 Ouverture de cycle et second transfert d'hydrogène

À partir du piégeage du  $BH_3$ , celui-ci se place dans une conformation qui permet de transférer un second hydrogène et de briser la liaison  $C - O$  obligeant le cycle à s'ouvrir au cours d'un état de transition (**F**). Nous retrouvons le même état de transition qu'avec le catalyseur de lanthanide et qui mène au produit ouvert (**G**), thermodynamiquement stable (-35.56 kcal.mol<sup>-1</sup>), avec une terminaison

en  $-CH_2OBH_2$ . Après l'étape de propagation et une hydrolyse, nous pourrions ainsi obtenir le polyester  $\alpha, \omega$ -dihydroxytélchélique attendu  $HO - PCL - OH$ .

### 1.3 Conclusion comparative

Dans ce chapitre, l' $\epsilon$ -caprolactone nous a servi de molécule témoin pour nos catalyseurs. Nous avons vu qu'elle est polymérisable par chacun des borohydrures présentés et ceci autant d'un point de vue thermodynamique que cinétique. Nous obtenons à chaque fois un produit stable et accessible et qui se termine par une fonction "hydroxyle" avec le groupement  $-CH_2OBH_2$ . Cette espèce active servira à la propagation de la réaction avec les autres monomères d' $\epsilon$ -caprolactone.

Cependant, il est intéressant de noter que le catalyseur joue un rôle important dans l'étape d'amorçage de la polymérisation. En effet, bien que les comportements se ressemblent, les chemins réactionnels n'ont pas le même nombre d'étapes entre un catalyseur de lanthanide et un catalyseur de métal du bloc  $d$  : on passe de deux étapes avec l'Europium à trois étapes avec l'Yttrium. L'étape d'attaque nucléophile se fait simultanément avec le piégeage du  $BH_3$  dans le premier cas, avec un haut niveau d'énergie ( $32.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) alors que dans le deuxième cas, ce comportement est divisé en deux étapes avec des niveaux d'énergie moindres ( $17.55$  et  $14.47 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). En ce qui concerne l'étape de second transfert avec ouverture simultanée, dans un cas comme dans l'autre, elles se trouvent environ au même niveau énergétique, à la précision de calcul près :  $23.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour la catalyseur d'Europium et  $18.16 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour la catalyseur d'Yttrium. Enfin, le produit est plus stabilisé dans le cas de l'Yttrium à  $-35.56 \text{ kcal.mol}^{-1}$  contre  $-21.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'Europium. Ce qui est aussi remarquable est le fait que le chemin réactionnel avec un catalyseur n'a pas pu être déterminé pour l'autre et inversement. On ne retrouve pas le mécanisme en deux étapes avec le catalyseur d'Yttrium et celui en trois étapes avec le catalyseur d'Europium.

Au travers de ces études, on peut voir que l'étape limitante est l'attaque nucléophile du groupement borohydrure. Elle est plus difficile à passer dans le cas du catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  que dans celui du complexe bisphoshinimino. Nous pouvons conclure enfin que le fait d'utiliser des catalyseurs métalliques différents entraîne aussi un ensemble mécanistique différent. Il devient alors impossible de trouver une "règle" que l'on pourrait appliquer seulement au type de réaction (polymérisation par un complexe métallique de borohydrure) et au substrat (l' $\epsilon$ -caprolactone).

## Chapitre 2

# Polymérisation d'autres monomères

Après avoir étudié l'action des deux catalyseurs sur l' $\epsilon$ -caprolactone, il nous a paru intéressant de vouloir appliquer ces mêmes catalyseurs sur des substrats comprenant des fonctions esters. Ainsi, nous avons utilisé le complexe  $N_2O_2EuBH_4$  et le complexe de biphosphinimino sur le lactide, di-ester cyclique, et sur le méthacrylate de méthyle, ester comprenant une liaison double  $C = C$ . Nous pourrions ainsi comparer l'activité des catalyseurs sur ces substrats par rapport aux réactions avec l' $\epsilon$ -caprolactone.

### 2.1 Polymérisation du lactide avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$

#### 2.1.1 Contexte de l'étude

Cette étude sert d'étape de vérification. On cherche à déterminer si le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  peut polymériser d'autres substrats que le méthacrylate de méthyle et l' $\epsilon$ -caprolactone. Aussi décidons-nous de l'utiliser pour polymériser un autre ester cyclique : le lactide. De plus, ce substrat a la particularité d'être un double ester cyclique. Il y aura peut-être des différences de comportement notables par rapport à un ester simple ou un ester cyclique.

Pour cette étude, nous avons pu nous baser sur les résultats des expériences menées aussi par l'équipe du Professeur P. Mountford. Avec ses collaborateurs, il a pu comparer les réactivités de polymérisation de différents catalyseurs à base de Samarium. Deux grandes familles de catalyseurs ont été mises en compétition : les borohydrures de Samarium et les amines de Samarium. Les borohydrures, avec une réactivité supérieure aux amines, ont révélé un phénomène intéressant : les polymères obtenus par ces derniers présentent des terminaisons de chaînes auxquelles nous ne nous attendions pas. En effet, bien que la terminaison en  $-CH(Me)CH_2OH$  soit attendue et rencontrée en grande quantité, des traces de terminaisons de chaînes en  $-CH(Me)CHO$  sont détectées par analyses de bout de chaînes (MALDI ToF - MS). Notre but a alors été de vérifier que le lactide est bien polymérisable par le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  (qui ressemble au borohydrure de Samarium ayant les meilleurs résultats) et aussi de déterminer comment une terminaison aldéhydique peut être créée alors que la terminaison alcoolique est prédominante. Nous avons regroupé ces résultats dans un article qui donne une analyse détaillée de la formation des catalyseurs et de leurs actions sur le lactide puis une étude théorique sur le processus.

### 2.1.2 Article

Article paru au journal *Organometallics*, 2010, volume **29**, pages 3602-3621, intitulé : Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide by Bis(phenolate)amine-Supported Samarium Borohydride Complexes : An Experimental and DFT Study.

Auteurs : Hellen E. Dyer, Saskia Huijser, Nicolas Susperregui, Fanny Bonnet, Andrew D. Schwarz, Robbert Duchateau, Laurent Maron, Philip Mountford

**Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactide by  
Bis(phenolate)amine-Supported Samarium Borohydride Complexes:  
An Experimental and DFT Study**Hellen E. Dyer,<sup>†</sup> Saskia Huijser,<sup>‡</sup> Nicolas Susperregui,<sup>§</sup> Fanny Bonnet,<sup>†</sup>  
Andrew D. Schwarz,<sup>†</sup> Robbert Duchateau,<sup>\*,‡</sup> Laurent Maron,<sup>\*,§</sup> and Philip Mountford<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Department of Chemistry, Chemistry Research Laboratory, University of Oxford, Mansfield Road, Oxford OX1 3TA, U.K., <sup>‡</sup>Laboratory of Polymer Chemistry, Department of Chemical Engineering and Chemistry, University of Technology Eindhoven, Den Dolech 2, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands, and <sup>§</sup>Université de Toulouse, INSA, UPS, LPCNO, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France

Received May 25, 2010

The synthesis and ring-opening polymerization (ROP) capability of bis(phenolate)amine-supported samarium borohydride and amide complexes are reported, together with a DFT study. Reaction of  $Na_2O_2N^L$  (L = OMe, NMe<sub>2</sub>, py, or Pr) with  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  gave the borohydride complexes  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  (L = OMe (**2**), NMe<sub>2</sub> (**3**), or py (**4**)) or  $Sm(O_2N^{Pr})(BH_4)(THF)_2$  (**5**). Compounds **4** and **5** lost THF *in vacuo*, forming phenolate O-bridged dimers **1** and **6**, respectively. Reaction of  $H_2O_2N^L$  with  $Sm\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$  formed monomeric  $Sm(O_2N^L)\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)$  (L = OMe (**7**), NMe<sub>2</sub> (**8**), or py (**9**)) with tetradentate  $O_2N^L$  ligands, but dimeric  $Sm_2(\mu-O_2N^{Pr})_2(O_2N^{Pr})(THF)$  (**10**) with tridentate  $O_2N^{Pr}$ . Reaction of  $Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3$  with  $H_2O_2N^L$  (L = OMe or NMe<sub>2</sub>) led to zwitterionic products  $Sm(O_2N^L)(HO_2N^L)$ . The bulkier amide compounds  $Sm(O_2N^L)\{N(SiMe_3)_2\}(OEt)_n$  (n = 1, L = OMe (**12**) or py (**13**); n = 0, L = NMe<sub>2</sub> (**14**)) were prepared by reaction of  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  with  $KN(SiMe_3)_2$ . The X-ray structures of **2**, **5**, **6**, **7**, **10**, **13**, and **14** were determined. The borohydrides **2–5** were very efficient initiators for the ROP of  $\epsilon$ -CL, giving linear dihydroxytelechelic poly( $\epsilon$ -CL). Selected amide initiators were also assessed but gave poorer control, as judged by broad PDI ( $M_w/M_n$ ) values and significant amounts of cyclic poly( $\epsilon$ -CL)s. Of the borohydrides, only **2–4** were active for the ROP of *rac*-LA, and activity increased in the order  $O_2N^L = O_2N^{OMe} \approx O_2N^{py} < O_2N^{NMe_2}$ . The latter ligand also gave the best control of the ROP, as judged by the PDIs and  $M_n$  values. All gave heterotactically enriched poly(*rac*-LA) with  $P_r$  values in the range 0.82–0.84. The ROP of *rac*-LA with the amides **7**, **9**, and **12** was faster but much less well controlled. Overall, the borohydride initiators were superior for the ROP of both  $\epsilon$ -CL and *rac*-LA when compared to otherwise identical amide initiators. MALDI-ToF MS analysis of the poly(*rac*-LA) formed with **3** showed both  $-CH(Me)CHO$  and  $-CH(Me)CH_2OH$  end groups originating from the insertion of the first LA monomer into the  $Sm-BH_4$  moiety of **3**. In contrast, **2** and **4** formed only  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polyesters with  $-CH(Me)CH_2OH$  and  $-CH(Me)OH$  end groups. DFT calculations on  $Eu(O_2N^{NMe_2})(BH_4)$  found two mechanisms for the initial ring-opening step of LA by the borohydride group, giving pathways leading to either aldehyde- or alcohol-terminated poly(lactide)s. Of these two pathways, the one giving  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polymers was the most favored, in agreement with experiment. (Ligand abbreviations:  $O_2N^L = RCH_2N(CH_2-2-O-3,5-C_6H_2^tBu)_2$  where R =  $CH_2OMe$ ,  $CH_2NMe_2$ , py, or Et for L = OMe, NMe<sub>2</sub>, py, or Pr, respectively;  $O_2N^{NMe_2} = Me_2NCH_2CH_2N(CH_2-2-O-C_6H_4)_2$ .)

**Introduction**

The controlled ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters such as  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) or lactide (LA) to form biocompatible or biodegradable thermoplastic materials continues to be a topic of much interest from both a molecular

catalysis and materials chemistry point of view.<sup>1–9</sup> Poly(lactides) and polycaprolactones, for example, are both FDA-approved for medical use. Many approaches to the synthesis of polyesters

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: R.Duchateau@tue.nl; laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr; philip.mountford@chem.ox.ac.uk.

(1) Uhrich, K. E.; Cannizzaro, S. M.; Langer, R. S.; Shakesheff, K. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181.

(2) Ikada, Y.; Tsuji, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 117.

(3) Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1841.

(4) Albertsson, A.-C.; Varma, I. K. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.

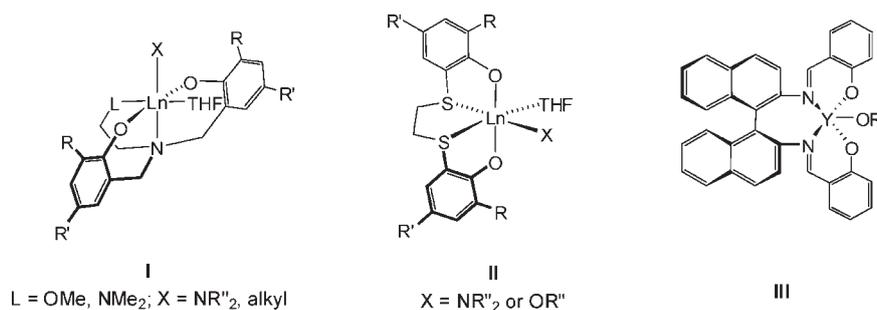
(5) Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835.

(6) Williams, C. K.; Hillmyer, M. A. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 1.

(7) Dove, A. P. *Chem. Commun.* **2008**, 6446.

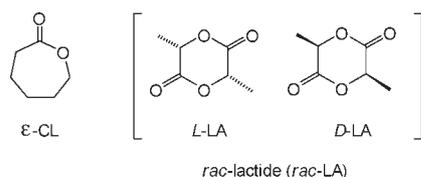
(8) Kakuta, M.; Hirata, M.; Kimura, Y. *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2009**, *49*, 107.

(9) Place, E. S.; George, J. H.; Williams, C. K.; Stevens, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1139.



**Figure 1.** Examples of rare earth ROP initiators with poly(phenolate) supporting ligands.<sup>29,34–36</sup>

via ROP of cyclic monomers are known,<sup>10–27</sup> including cationic, anionic, coordination–insertion, activated monomer, enzymatic, and organocatalytic methodologies. Of particular relevance to the work described herein are coordination complexes of the type (L)M–X, which initiate and propagate the ROP of cyclic monomers through a coordination–insertion mechanism mediated through the M–X bond. As detailed in leading reviews,<sup>20–27</sup> the nature of the supporting ligands “L” in an initiator (L)M–X, as well as the particular metal and initiating bond M–X, has a profound influence on control of the ROP in terms of polymer molecular weight, molecular weight distribution, and tacticity (in the case of lactide for example). These are, in turn, key parameters that help determine the macroscopic properties of the polymers formed.



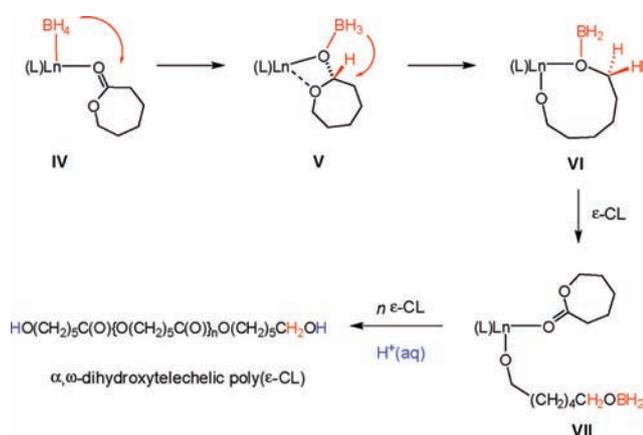
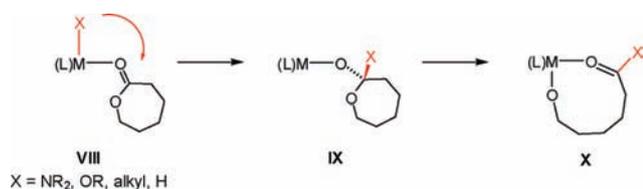
Within the general family of initiators (L)M–X, a large number of main group, transition metal, and rare earth bis- and tris-(phenolate)amine supported compounds have been described over the last 10 years in particular.<sup>20–27</sup> These almost invariably feature M–alkyl, M–amide, or M–alkoxide initiating groups. Selected examples for the rare earth metals are given in Figure 1.

- (10) Keul, H.; Hocker, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 869.
- (11) Okada, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 87.
- (12) Lou, X.; Detrembleur, C.; Jérôme, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 161.
- (13) Penczek, S.; Cypriak, M.; Duda, A.; Kubisa, P.; Slomkowski, S. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 247.
- (14) Williams, C. K. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573.
- (15) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813.
- (16) Bourissou, D.; Moebs-Sanchez, S.; Martin-Vaca, B. C. *R. Chim.* **2007**, *10*, 775.
- (17) Albertsson, A.-C.; Srivastava, R. K. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 1077.
- (18) Jérôme, C.; Lecomte, P. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, *60*, 1056.
- (19) Labet, M.; Thielemans, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484.
- (20) Yasuda, H.; Ihara, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1745.
- (21) O’Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215.
- (22) Coates, G. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 467.
- (23) Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- (24) Wu, J.; Yu, T.-L.; Chen, C.-T.; Lin, C.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602.
- (25) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2013.
- (26) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11.
- (27) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832.

Of particular relevance to the work reported herein are Carpentier’s Ln–amide and –alkyl compounds **I**, which are very efficient initiators for the controlled synthesis of heterotactically enriched poly(*rac*-LA).<sup>25,28,29</sup> The phenyl ring substituents R were shown to strongly influence the degree of heterotactic enrichment, with bulkier substituents being best. Unfortunately, no firm conclusions could be reached regarding the effect of the pendant donor group L on ROP selectivity due to difficulties in obtaining sufficiently well-defined initiators with L groups other than –OMe.<sup>29</sup> However, in group 4 Ziegler–Natta catalysis, where the same or closely related bis(phenolate)amine ligands have been used, the presence and nature of the additional donor have been shown to have a profound effect on the polymerization.<sup>30–33</sup>

While metal amide and alkoxide species are by far the most widely used types of initiator for ROP, rare earth borohydride compounds of the type (L)Ln–BH<sub>4</sub> (L = supporting ligand(s) or/and other BH<sub>4</sub> groups) have also recently been shown to be effective ROP catalysts for all of the most important cyclic esters, namely,  $\epsilon$ -CL,<sup>37–45</sup> *L*- and *rac*-LA,<sup>40,46–49</sup>  $\delta$ -valerolactone

- (28) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 693.
- (29) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 169.
- (30) Tshuva, E.; Goldberg, I.; Kol, M.; Weitman, H.; Goldschmidt, Z. *Chem. Commun.* **2000**, 379.
- (31) Tshuva, E.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 611.
- (32) Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Genizi, E.; Goldschmidt, Z. *Organometallics* **2003**, *22*, 3013.
- (33) Tshuva, E.; Groysman, S.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Organometallics* **2002**, *21*, 662.
- (34) Ma, H. Y.; Okuda, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2665.
- (35) Ma, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4770.
- (36) Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316.
- (37) Guillaume, S. M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 54.
- (38) Palard, I.; Soum, A.; Guillaume, S. M. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 4054.
- (39) Palard, I.; Soum, A.; Guillaume, S. M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6888.
- (40) Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9046.
- (41) Bonnet, F.; Hillier, A. C.; Collins, A.; Dubberley, S. R.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2005**, 421.
- (42) Guillaume, S. G.; Schappacher, M.; Scott, N. M.; Kempe, R. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3611.
- (43) Robert, D.; Kondracka, M.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2008**, 2667.
- (44) Wu, G.; Sun, W.; Shen, Z. *React. Func. Polym.* **2008**, *68*, 822.
- (45) Jenter, J.; Roesky, P. W.; Ajellal, N.; Guillaume, S. G.; Susperregui, N.; Maron, L. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 4629.
- (46) Skvortsov, G. G.; Yakovenko, M. V.; Castro, P. M.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Carpentier, J.-F.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3260.
- (47) Nakayama, Y.; Okuda, S.; Yasuda, H.; Shiono, T. *React. Func. Polym.* **2007**, *67*, 798.
- (48) Mahrova, T. V.; Fukin, G. K.; Cherkasov, A. V.; Trifonov, A. A.; Ajellal, N.; Carpentier, J.-F. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4258.
- (49) Nakayama, Y.; Sasaki, K.; Watanabe, N.; Cai, Z.; Shiono, T. *Polymer* **2009**, *50*, 4788.

**Scheme 1. Mechanism for the Borohydride-Initiated ROP of  $\epsilon$ -CL Leading to  $\alpha,\omega$ -Dihydroxytelechelic Poly( $\epsilon$ -CL)**<sup>52</sup>**Scheme 2. Coordination–Insertion Mechanism for the Initial Ring-Opening of  $\epsilon$ -CL with Metal-Amide, Alkoxide, Alkyl, or Hydride Species**<sup>19,23,26</sup>

( $\delta$ -VL),<sup>49</sup>  $\beta$ -butyrolactone ( $\beta$ -BL),<sup>48</sup> and trimethylene carbonate (TMC).<sup>50</sup> The initial pioneering work in this area was by Guillaume and co-workers, focusing on  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) and  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  for the ROP of  $\epsilon$ -CL.<sup>37–39</sup> The ROP proceeds in a living manner with ca. one poly( $\epsilon$ -CL) chain forming per  $\text{Ln}-\text{BH}_4$  group. One study has shown that the performance of these systems matches that of “ $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ” under comparable experimental conditions,<sup>51</sup> although this is the only “head to head” performance study so far undertaken for borohydride versus more classical initiators.

An important aspect of the ROP of  $\epsilon$ -CL with  $(\text{L})\text{Ln}-\text{BH}_4$  complexes is the formation of  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic poly( $\epsilon$ -CL), which is a material of importance to polyurethane chemistry. Through a combination of experimental and computational studies,<sup>52</sup> Guillaume and co-workers have established the mechanism shown in Scheme 1. Coordination of  $\epsilon$ -CL to  $(\text{L})\text{Ln}-\text{BH}_4$  (forming **IV**) is followed by hydride transfer to the carbonyl carbon and  $\text{BH}_3$  transfer to the formally anionic oxygen (**V**). Crucially, species **V** is unable to lose  $\text{BH}_3$ , and so ring-opening takes place only via a further hydride transfer event, which forms **VI** with a fully reduced carbonyl moiety. Subsequent monomer enchainment via a coordination–insertion mechanism, and finally termination by protonolysis, affords the  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic poly( $\epsilon$ -CL). It is important to contrast this process with the usual one (Scheme 2) for metal-amide, alkoxide, alkyl, or hydride species of the type  $(\text{L})\text{M}-\text{X}$ . In this case, after migration of the metal-bound initiating group

“X” of the adduct **VIII** to the carbonyl carbon of  $\epsilon$ -CL, spontaneous ring-opening of **IX** to form **X** occurs.<sup>19,23,26</sup> The polymer subsequently formed is of the type  $\text{H}-[\text{poly}(\epsilon\text{-CL})]-\text{X}$ , in which the “-X” end group arises from the  $(\text{L})\text{M}-\text{X}$  initiator.

However, the ROP of other cyclic esters with  $(\text{L})\text{Ln}-\text{BH}_4$  does not necessarily lead to  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polymers. Guillaume has shown that the poly(TMC) formed with  $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  contains both  $-\text{CH}_2\text{OH}$  and  $-\text{CHO}$  end groups,<sup>50</sup> while Nakayama and Shiono found that several lanthanide tris(borohydride) complexes polymerize  $\delta$ -valerolactone to  $\alpha,\omega$ -dihydroxy poly( $\delta$ -VL).<sup>49</sup> The same authors reported that *rac*- or *L*-LA also gives  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polyesters with these initiators,<sup>47,49</sup> whereas Carpentier and Trifonov found that ligand-supported borohydride initiators produce poly(*rac*-LA) with a mixture of  $-\text{CH}_2\text{OH}$  and  $-\text{CHO}$  end groups.<sup>46,48</sup>

The range of  $(\text{L})\text{M}-\text{BH}_4$  ROP initiators so far evaluated remains rather limited. A number of studies have used the simple tris(borohydride) complexes  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_x$ .<sup>37,39,43,44,47,49–51</sup> While important advances have been made with these, as stated above, it is well known that supporting ligands play a key role in controlling catalyst structure and efficiency, as well as key polymer properties. To date, relatively few ligand-supported borohydride complexes for the ROP of cyclic esters have been disclosed,<sup>38,40–42,45,46,48</sup> especially in comparison with metal amide and alkoxide systems. We recently reported new lanthanide borohydride complexes analyzing as “ $\text{Ln}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_n$ ” ( $\text{Ln} = \text{Y}, n = 0.5; \text{Ln} = \text{Sm}, n = 0; \text{Ln} = \text{Nd}, n = 1$ ) supported by the same bis(phenolate)diamine ligand  $\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}}(\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}} = (2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-2-HO-3,5-C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2)_2$ , cf. Figure 2).<sup>40</sup> All three were effective initiators for the ROP of  $\epsilon$ -CL and *rac*-LA, with the latter monomer forming heterotactically enriched poly(*rac*-LA) with  $P_r$  values (probabilities of racemic enchainment) of up to 0.87. This degree of control is competitive with some of the best lanthanide-based initiators so far reported and the only example for any borohydride initiator to date. In general, the best control of the ROP (balancing both molecular weight control and polymer stereochemistry) was found for the samarium system “ $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}})(\text{BH}_4)$ ” (**1**). Kinetic analyses were also performed, showing that LA consumption in the presence of **1** was first-order.<sup>40</sup> ROP experiments with *L*-LA established the absence of epimerization side reactions.

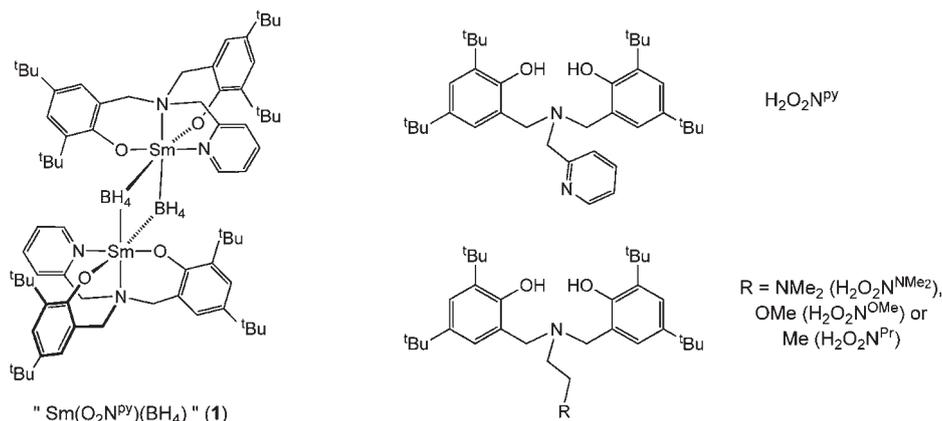
Although the “ $\text{Ln}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_n$ ” systems still remain the best (in terms of control of polymer tacticity) borohydride-based initiators for the ROP of *rac*-LA, no structural data could be obtained for any of the complexes.  $\mu$ - $\text{BH}_4$ -bridged dimers of the type illustrated in Figure 2 for **1** were proposed by analogy with the structurally characterized chloride analogue  $[\text{La}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pv}})(\mu\text{-Cl})(\text{py})_2]_2$ . The nature of the end groups of the poly(*rac*-LA)s formed was undetermined, although the presence of  $\nu(\text{O}-\text{H})$  bands in the IR spectrum indicated that the polymers were not cyclic. Given the ongoing interest in the literature regarding the ROP of *rac*-LA, and the emergence of borohydrides as an important class of initiator, we decided to develop further this class of compound, particularly with regard to the ROP of *rac*-LA.

In this contribution we provide a detailed account of the synthesis and molecular structures of a series of new borohydride initiators of the type  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_n$ . We explore supporting ligand effects on ROP selectivity by systematically varying the nature of the pendant donor “L” in the class of ligand  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  (Figure 2). High-resolution MALDI-ToF MS data are used to determine the types of polymer end group formed for the different initiators.

(50) Palard, I.; Schappacher, M.; Belloncle, B.; Soum, A.; Guillaume, S. G. *Chem.—Eur. J.* **2007**, *13*, 1511.

(51) Palard, I.; Schappacher, M.; Soum, A.; Guillaume, S. M. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1132.

(52) Barros, N.; Mountford, P.; Guillaume, S. G.; Maron, L. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 5507.



**Figure 2.** Previously proposed structure of "Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)(BH<sub>4</sub>)" (1) and the bis(phenolate)amine ligands "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>L</sup>" used herein.<sup>40</sup>

We compare, for the same metal and bis(phenolate)amine supporting ligands and reaction conditions, the relative merits of borohydride versus the more widely studied amide initiators. Finally, since no mechanistic information regarding the mechanism by which Ln–BH<sub>4</sub> ring-opens lactide is yet available, we present DFT studies of the initial ring-opening step in the borohydride-initiated ROP of *rac*-LA and the origin of the different chain ends.

## Results and Discussion

**Synthesis of Borohydride Compounds.** Figure 2 summarizes the protio-ligands used and their abbreviations. The protio-ligands and the corresponding sodium salts were synthesized according to known methods (see the Experimental Section). In addition to the O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup> ligand used previously in our initial investigations of borohydride initiators,<sup>40</sup> we have explored the effect of replacing the pyridyl sp<sup>2</sup> N-donor with an sp<sup>3</sup>-hybridized N in O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup> and a corresponding ether O-donor in O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>. Replacing the NMe<sub>2</sub> or OMe donors with Me gives O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup> containing a propyl arm with no additional pendant Lewis base. The ligands O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>, O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>, and certain homologues have been used recently in ROP catalysis with Ln–alkyl, Ln–amide, or Ln–alkoxide (Ln = Y, La, Pr, Sm, Gd, Er, Yb, Lu) initiating groups,<sup>29,53–60</sup> but not for Ln–BH<sub>4</sub> compounds. As indicated in the Introduction, other bis(phenolate) and phenolate-amine supporting ligands have also been intensively used in  $\epsilon$ -CL and LA ROP studies of the rare earth metals over the last 6–7 years in particular (but again not with Ln–BH<sub>4</sub> initiating groups).<sup>21,23,25,26</sup>

Reaction of the sodiated ligands Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>L</sup> (L = OMe or NMe<sub>2</sub>) with Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> in THF gave the new six-coordinate borohydride complexes Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF)

(2) and Sm(O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (3), respectively, in ca. 60–70% recrystallized yield (Scheme 3). The <sup>1</sup>H NMR spectra of 2 and 3 are consistent with the C<sub>s</sub> symmetric, monomeric structures illustrated in Scheme 3, although the resonances are broadened and shifted from the usual ranges for diamagnetic complexes due to the 4f<sup>5</sup> configuration of Sm(+3) (S = 5/2). In addition to resonances for the O<sub>2</sub>N<sup>L</sup> ligands, paramagnetically shifted <sup>1</sup>H signals for coordinated THF (–0.62 and 0.80 ppm for 2; –0.36 and 1.12 ppm for 3) and BH<sub>4</sub> (–10.50 and –8.06 ppm) ligands are also clearly observed. The  $\kappa^3$ -coordination mode of the BH<sub>4</sub> ligands is confirmed by the presence of the expected<sup>61</sup> pattern of bands in the IR spectra in the range ca. 2460–2200 cm<sup>–1</sup> for  $\nu$ (B–H). The <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} spectra show broad resonances at –41.9 and –41.1 ppm, which are comparable, for example, to those for Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> ( $\delta$  –29.2 ppm)<sup>43</sup> and  $\{\eta\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{Sm}(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\delta$  –43.1 ppm).<sup>62</sup> The X-ray structure of 2 has been determined and is discussed below. Reaction of Sm(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> with Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup> or Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup> also gave monomeric six-coordinate complexes, namely, Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (4) and Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF)<sub>2</sub> (5), respectively, in very good yields. Their <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}, and IR spectra are comparable to those for 2 and 3, and the solid-state structure confirms the presence of two coordinated THF molecules in the case of 5 (see below).

All four complexes 3–5 have a tendency to lose THF *in vacuo* or on repeated handling in solution. Compound 5 exhibits the greatest propensity for this, forming the phenolate-O-bridged dimer [Sm( $\mu$ -O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6) as pale yellow crystals in modest yield after triple recrystallization from pentane. The X-ray structure of 6 is discussed below and supports that shown in Scheme 3. The IR spectra are consistent with a  $\kappa^3$ -coordinated BH<sub>4</sub> ligand, the <sup>11</sup>B resonance of which is shifted to –31.9 ppm (cf. –43.1 ppm for 5). NMR tube scale experiments in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> showed that 6 is readily converted back to monomeric 5 on addition of THF. The phenolate-O-bridged dimeric structure found for 6 casts doubt on that proposed for "Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)(BH<sub>4</sub>)" (1, Figure 2), which had bridging borohydride ligands. We have now found that monomeric 4 can be converted to 1 *in vacuo*. A preliminary X-ray structure determination of 1 is given as Figure S1 in the Supporting Information. Although the data were of poor quality, the connectivity was unambiguously established and showed that this compound has an analogous structure to that of 6, as shown in Scheme 3.

(53) Cai, C.-X.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 131.

(54) Cai, C.-X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. *Chem. Commun.* **2004**, 330.

(55) Kerton, F. M.; Whitwood, A. C.; Willans, C. E. *Dalton Trans.* **2004**, 2237.

(56) Yao, Y. M.; Ma, M. T.; Xu, X. P.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Wong, W. T. *Organometallics* **2005**, *24*, 4014.

(57) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Ilinca, S.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 2782.

(58) Delbridge, E. E.; Dugah, D. T.; Nelson, C. R.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2007**, 143.

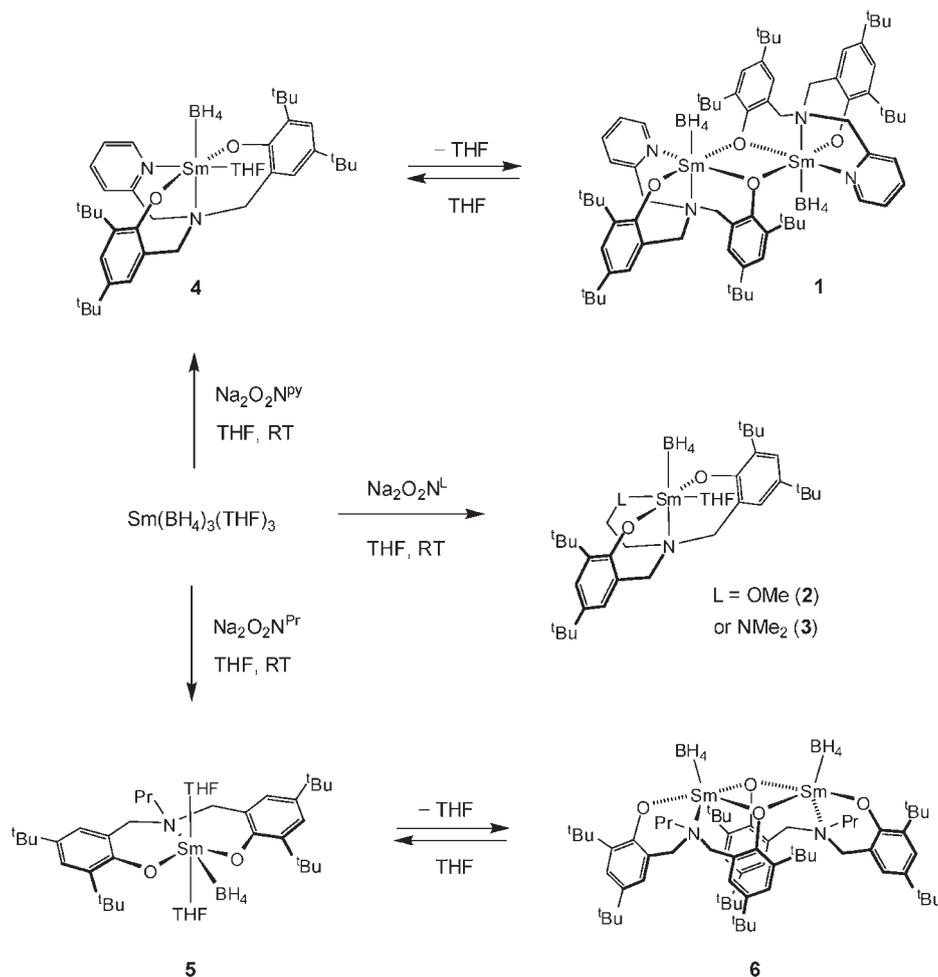
(59) Liu, X. L.; Shang, X. M.; Tang, T.; Hu, N. H.; Pei, F. K.; Cui, D. M.; Chen, X. S.; Jing, X. B. *Organometallics* **2007**, *26*, 2747.

(60) Ajellal, N.; Bouyahyi, M.; Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Bondon, A.; Pillin, I.; Grohens, Y.; Carpentier, J.-F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 987.

(61) Marks, T. J.; Kolb, J. R. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263.

(62) Lappert, M. F.; Singh, A.; Atwood, J. L.; Hunter, W. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 206.

Scheme 3. Synthesis of Bis(phenolate)amine-Supported Borohydride Complexes



The molecular structure of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (**2**) is shown in Figure 3 along with selected distances and angles. The corresponding structures and data for  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{tPr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$  (**5**) and  $[\text{Sm}(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{tPr}})(\text{BH}_4)]_2$  (**6**) are given in Figure 4. Compounds **2** and **5** are monomeric with octahedral metal centers. In contrast, THF-free **6** has a dimeric structure with a mixture of terminal and bridging phenolate donors. The coordination around each five-coordinate samarium atom is approximately square-base pyramidal, with the  $\text{BH}_4$  ligand occupying the apical position. The  $\text{Sm} \cdots \text{B}$  distances for all three complexes are within established ranges for  $\kappa^3$ -coordination.<sup>63</sup> Those for six-coordinate **2** and **5** (2.639(7) and 2.645(3) Å) are equivalent within error but significantly longer than in **6** (av 2.582(3) Å). The  $\text{BH}_4$  ligand hydrogen atoms in each case were located from Fourier difference maps and positionally and isotropically refined.

The coordination geometry of **2** is comparable to those of a number of structurally characterized complexes of the type  $\text{Ln}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\text{X}(\text{L}')$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ , alkyl, amide;  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}} =$  tetradentate bis-

(phenolate)amine ligand;  $\text{L}' = \text{THF}$  or py).<sup>29,53,54,56,57,59,63–66</sup> In both **2** and **5** the  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  ligand N- and phenolate O-donors have a meridional arrangement with comparable  $\text{Sm}-\text{N}$  and  $\text{Sm}-\text{O}$  distances. The coordination site occupied by the pendant  $-\text{OMe}$  donor in **2** is taken up by a second THF in **5**. The average of the  $\text{Sm}-\text{O}_{\text{OMe}}$  and  $\text{Sm}-\text{O}_{\text{THF}}$  distances in **2** (2.448(4) Å) is identical to the average  $\text{Sm}-\text{O}_{\text{THF}}$  distance of 2.447(2) Å in **5**. The meridional  $\text{O}_2\text{N}^{\text{tPr}}$  coordination geometry in **5** is analogous to that in the divalent compound  $\text{Yb}(\text{O}_2\text{N}^{\text{tBu}})(\text{THF})_3$ , which also has a tridentate bis(phenolate)amine ligand.<sup>67</sup> In dimeric **6**, the terminal  $\text{Sm}-\text{O}_{\text{phenolate}}$  distances (av 2.128(2) Å) are significantly shorter than their bridging counterparts (av 2.337(2) Å), as expected, and also shorter than those in **2** and **5** (av 2.176, range 2.168(2)–2.191(4) Å), which contain six-coordinate Sm atoms. A number of dimeric bis(phenolate)-amine lanthanide complexes related to **6** have been structurally characterized.<sup>58,63,65,67,68</sup>

**Synthesis of Bis(silyl)amide Compounds.** The most widely used  $\text{Ln}-\text{NR}_2$  initiators are based on bis(silyl)amide derivatives, in particular  $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  ("Anwander amides") or, somewhat less commonly, the bulkier  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ . We have compared both types of bis(silyl)amide complex with the new borohydride initiators.

(63) Fletcher, D. A.; McMeeking, R. F.; Parkin, D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 746 (The UK Chemical Database Service: CSD version 5.31 updated May 2010).

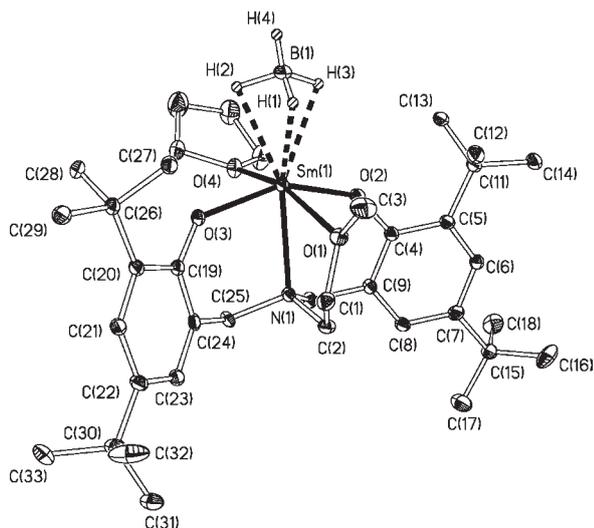
(64) Skinner, M. E. G.; Tyrrell, B. R.; Ward, B. D.; Mountford, P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 145.

(65) Boyd, C. L.; Toupance, T.; Tyrrell, B. R.; Ward, B. D.; Wilson, C. R.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 309.

(66) Willans, C. E.; Sinekov, M. A.; Fukin, G. K.; Sheridan, K.; Lynam, J. M.; Trifonov, A. A.; Kerton, F. M. *Dalton Trans.* **2008**, 3592.

(67) Guo, H.; Zhou, H.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Dalton Trans.* **2007**, 3555.

(68) Dugah, D. T.; Skelton, B. W.; Delbridge, E. E. *Dalton Trans.* **2009**, 1436.



**Figure 3.** Displacement ellipsoid plot of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (**2**). C-bound H atoms are omitted for clarity. Other H atoms are drawn as spheres of arbitrary radius. Ellipsoids are drawn at the 20% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg):  $\text{Sm}(1)-\text{O}(1)$  2.485(5),  $\text{Sm}(1)-\text{O}(2)$  2.168(4),  $\text{Sm}(1)-\text{O}(3)$  2.191(4),  $\text{Sm}(1)-\text{O}(4)$  2.411(5),  $\text{Sm}(1)-\text{N}(1)$  2.585(5),  $\text{Sm}(1)\cdots\text{B}(1)$  2.639(7),  $\text{Sm}(1)-\text{H}(1)$  2.459(9),  $\text{Sm}(1)-\text{H}(2)$  2.459(9),  $\text{Sm}(1)-\text{H}(3)$  2.461(9);  $\text{O}(2)-\text{Sm}(1)-\text{O}(3)$  151.92(16),  $\text{O}(1)-\text{Sm}(1)-\text{O}(4)$  161.12(16);  $\text{B}(1)\cdots\text{Sm}(1)-\text{N}(1)$  170.0(3).

The most common route to phenolate-supported bis(silyl)amide compounds is via protonolysis reactions between the corresponding protio-ligand and a lanthanide bis(silyl)amide compound. Scheme 4 summarizes the reactions between  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  and  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$ . Except for the reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$ , the target complexes  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (**7**),  $\text{NMe}_2$  (**8**), or  $\text{py}$  (**9**)) were obtained as white crystalline solids in 65–70% yield after recrystallization from pentane. The NMR and other data are consistent with the structures shown in Scheme 4, which are analogous to the borohydride complexes **2–4**. Unlike the borohydride compounds, however, the bis(silyl)amide analogues do not have the tendency to lose THF and dimerize, presumably because of the sterically demanding  $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  ligands.

The molecular structure of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  (**7**) is shown in Figure 5. The coordination geometry around Sm is analogous to that in  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (**2**, Figure 3). The  $\text{Sm}(1)-\text{N}(2)$  distance of 2.326(3) Å is equal to the average value for literature  $\text{Sm}-\text{N}(\text{SiRMe}_2)_2$  bond lengths (2.318 Å, 64 examples)<sup>63</sup> and other monomeric bis(phenolate)-supported samarium bis(silyl)amide systems (av 2.336, range 2.294–2.354 Å for 4 examples<sup>69–72</sup>). The remaining  $\text{Sm}-\text{O}$  and  $\text{Sm}-\text{N}$  distances in **7** are all slightly longer than in **2**, reflecting the bulkier nature of  $\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$  compared to  $\text{BH}_4$ . Carpentier has reported the X-ray structures of the homologous compounds  $\text{Ln}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Y}^{53}$  and  $\text{La}^{54}$ ), the  $\text{Ln}$ –ligand bond lengths for

(69) O'Shaughnessy, P. N.; Knight, P. D.; Morton, C.; Gillespie, K. M.; Scott, P. *Chem. Commun.* **2003**, 1770.

(70) Natrajan, L. S.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Weinstein, J. A.; Arnold, P. L. *Dalton Trans.* **2004**, 3748.

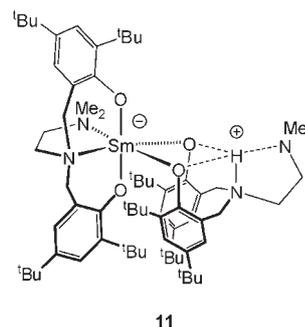
(71) Binda, P. I.; Delbridge, E. E. *Dalton Trans.* **2007**, 4685.

(72) Zhang, Z.; Xu, X.; Li, W.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Luo, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5715.

which lie either side of those for the corresponding ones in **7**, as would be expected on the basis of the respective atomic radii.

The reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$  with  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (1:1 stoichiometry) gave a mixture of the amide-free dimer  $\text{Sm}_2(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Pr}})_2(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{THF})$  (**10**, Scheme 4) and unreacted tris(amide) starting material. When this reaction was followed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , none of the target complex and likely intermediate  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  (analogous to **5**, Scheme 3) was observed. It appears that  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$  reacts with first-formed  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  at a significantly higher rate than with the starting material  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$ . NMR tube scale experiments between  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  (**8**) and  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$  (*vide infra*) also support this interpretation.

Reaction of  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$  with  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  with the 1.5:1 stoichiometry required gave **10** in 63% yield after recrystallization. The molecular structure is shown in Figure 6 along with selected bond distances. Each Sm is six-coordinate, and two of the  $\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$  ligands bridge between  $\text{Sm}(1)$  and  $\text{Sm}(2)$  in a manner analogous to that found in  $[\text{Sm}(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)]_2$  (**6**). The third  $\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}}$  ligand binds only to  $\text{Sm}(1)$ , to which is also coordinated a THF. The  $\text{Sm}-\text{O}$  and  $\text{Sm}-\text{N}$  bond distances in **10** are generally more comparable to those in **5** (six-coordinate Sm) than in **6** (five-coordinate Sm).

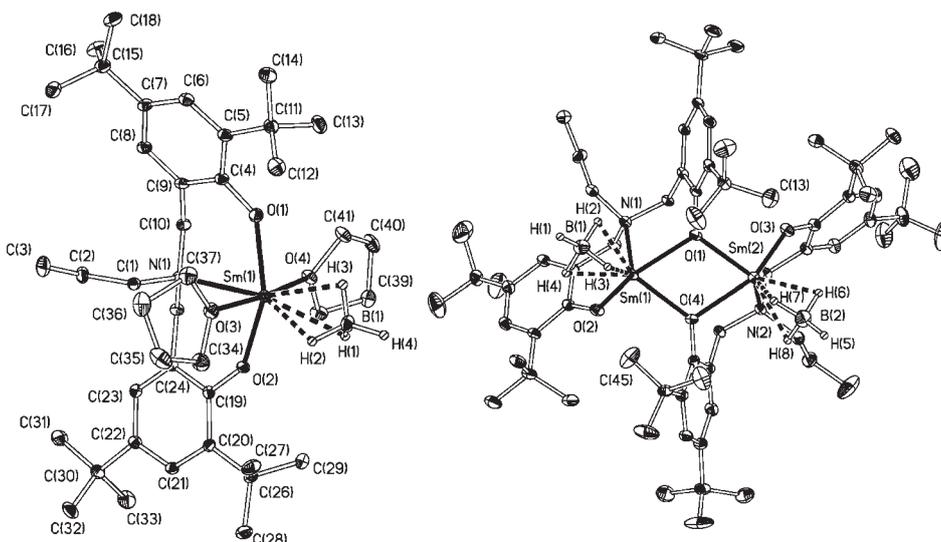


**11**

As we reported in an earlier communication,<sup>73</sup> reaction of the bulky tris(amide)  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  with  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  or  $\text{NMe}_2$ ) leads to zwitterionic products (e.g.,  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{HO}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})$  (**11**) in the case of  $\text{L} = \text{NMe}_2$ ), regardless of reactant stoichiometry. A full account of the synthesis, structures, and reactivity of these and related<sup>74</sup> lanthanide zwitterions (which contain no  $\text{Ln}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  group) is beyond the scope and context of the present contribution and will be given at a later date. When the reactions between  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}}$  or  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}}$  and the less bulky amide  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  were followed by  $^1\text{H}$  NMR in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , only resonances for  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (**7**) or  $\text{py}$  (**9**), respectively) and the eliminated  $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$  were observed. In the case of  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$ , minor resonances for **11** were observed along with those for  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})$  (**8**) and the amine. Compound **11** was also found in the crude reaction mixture formed between  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$  and  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  on scale-up. Reaction of pure **8** with  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$  on the NMR tube scale in  $\text{C}_6\text{D}_6$  gave immediate and quantitative formation of **11**. These results suggest that the rate of

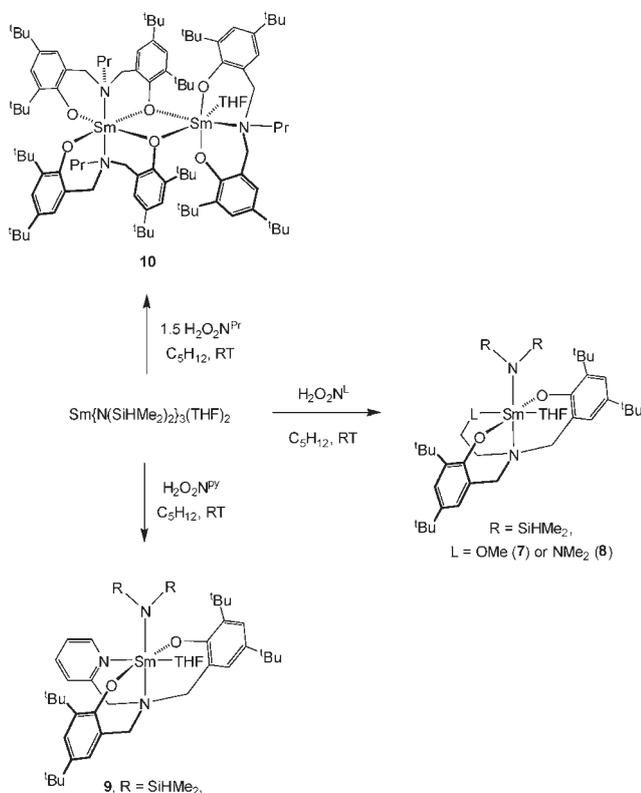
(73) Dyer, H. D.; Huijser, S.; Schwarz, A. D.; Wang, C.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2008**, 32.

(74) Clark, L.; Cushion, M. G.; Dyer, H. D.; Schwarz, A. D.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 273.

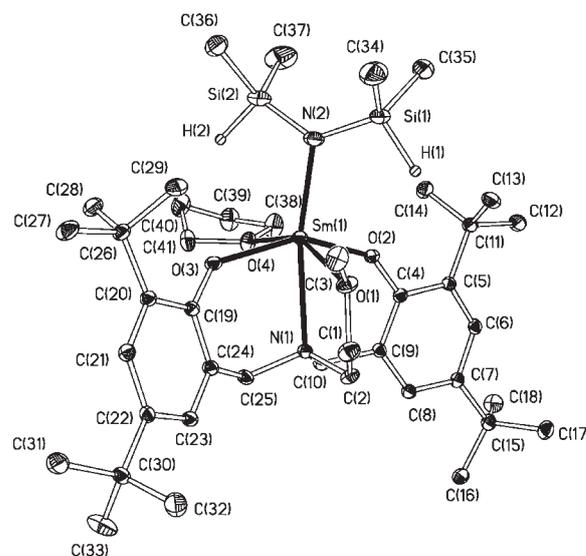


**Figure 4.** Displacement ellipsoid plots of  $Sm(O_2N^{Pr})(BH_4)(THF)_2$  (**5**, left) and  $[Sm(\mu-O_2N^{Pr})(BH_4)]_2$  (**6**, right). C-bound H atoms are omitted for clarity. Other H atoms are drawn as spheres of arbitrary radius. Ellipsoids are drawn at the 20% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg) for **5**: Sm(1)–O(1) 2.175(2), Sm(1)–O(2) 2.168(2), Sm(1)–O(3) 2.454(3), Sm(1)–O(4) 2.439(2), Sm(1)–N(1) 2.638(3), Sm(1)···B(1) 2.645(3), Sm(1)–H(1) 2.40(6), Sm(1)–H(2) 2.46(5), Sm(1)–H(3) 2.47(6); O(1)–Sm(1)–O(2) 152.63(9), O(3)–Sm(1)–O(4) 174.56(9), B(1)···Sm(1)–N(1) 174.71(9); for **6**: Sm(1)–O(1) 2.350(2), Sm(1)–O(2) 2.130(2), Sm(1)–O(4) 2.324(2), Sm(1)–N(1) 2.564(2), Sm(1)···B(1) 2.598(4), Sm(1)–H(2) 2.34(5), Sm(1)–H(3) 2.32(5), Sm(1)–H(4) 2.40(5), Sm(2)–O(1) 2.307(2), Sm(2)–O(3) 2.125(2), Sm(2)–O(4) 2.344(2), Sm(2)–N(2) 2.561(2), Sm(2)···B(2) 2.565(5), Sm(2)–H(6) 2.32(5), Sm(2)–H(7) 2.30(5), Sm(2)–H(8) 2.39(5).

**Scheme 4.** Reactions of  $Sm\{N(SiHMe_2)_3(THF)\}_2$  with  $H_2O_2N^L$  (L = NMe<sub>2</sub>, OMe, py, or Pr)

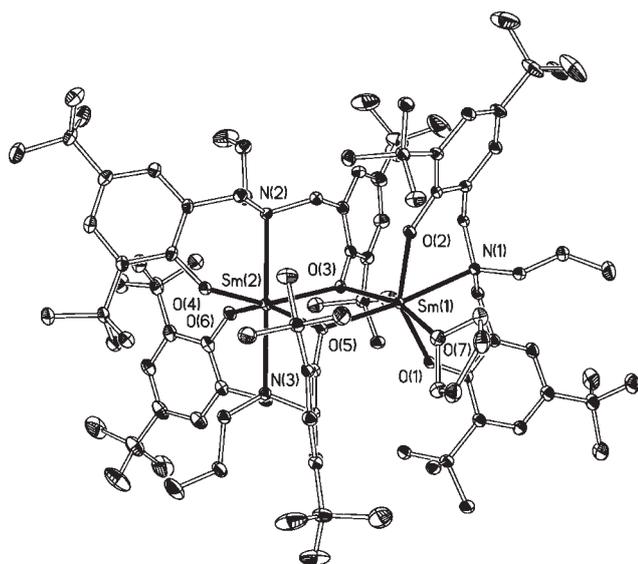


subsequent reaction of the first-formed **8** with  $H_2O_2N^{NMe_2}$  is close to being competitive with that of  $Sm\{N(SiHMe_2)_3(THF)\}_2$ . In this context we also note that Carpentier et al. have reported unknown side products in the reaction of



**Figure 5.** Displacement ellipsoid plot of  $Sm(O_2N^{OMe})\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$  (**7**). C-bound H atoms are omitted for clarity. Other H atoms are drawn as spheres of arbitrary radius. Ellipsoids are drawn at the 20% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): Sm(1)–O(1) 2.510(2), Sm(1)–O(2) 2.197(2), Sm(1)–O(3) 2.204(2), Sm(1)–O(4) 2.449(2), Sm(1)–N(1) 2.618(2), Sm(1)–N(2) 2.326(3); O(2)–Sm(1)–O(3) 150.50(8); O(1)–Sm(1)–O(4) 153.21(8), N(1)–Sm(1)–N(2) 163.52(10), Sm(1)–N(2)–Si(1) 118.8(2), Sm(1)–N(2)–Si(2) 111.0(2).

$Y\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$  with  $H_2O_2N^{NMe_2}$ .<sup>29</sup> This in turn led to uncertainty in comparing the relative ROP capabilities of (impure)  $Y(O_2N^{NMe_2})\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$  with  $Y(O_2N^{OMe})\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$  (i.e., comparing the differing effects of –OMe and –NMe<sub>2</sub> pendant donors). Anwander has shown



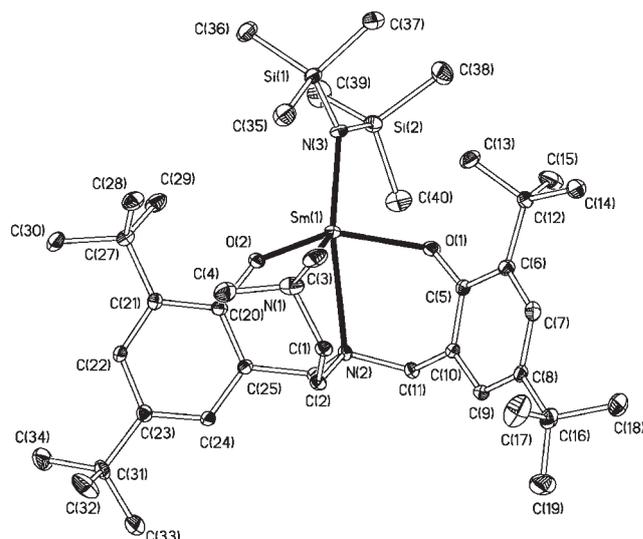
**Figure 6.** Displacement ellipsoid plot of  $\text{Sm}_2(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Pr}})_2(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{THF})$  (**10**). H atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 20% probability level. Selected distances (Å): Sm(1)–O(1) 2.213(4), Sm(1)–O(2) 2.223(4), Sm(1)–O(3) 2.421(4), Sm(1)–O(5) 2.422(4), Sm(1)–O(7) 2.507(5), Sm(1)–N(1) 2.608(5), Sm(2)–O(3) 2.363(4), Sm(2)–O(4) 2.176(4), Sm(2)–O(5) 2.371(4), Sm(2)–O(6) 2.167(4), Sm(2)–N(2) 2.629(5), Sm(2)–N(3) 2.609(5).

that successful protonolysis reactions for  $\text{Y}\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}_3(\text{THF})_2$  failed with the bulkier  $\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$ .<sup>75</sup>

Compounds containing a  $\text{Sm}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  group were successfully prepared by reaction of  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  with  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  in toluene (Scheme 5). The  $^1\text{H}$  NMR spectra of the crude products obtained on evaporation to dryness showed no evidence of coordinated THF, but on extraction into pentane/diethyl ether mixtures (4:1 v/v) and crystallization at 4 °C,  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OEt}_2)$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (**12**) or  $\text{py}$  (**13**)) were obtained in ca. 60% yield as  $\text{Et}_2\text{O}$  adducts, at least in the solid state (see below for the X-ray structure of **13**). In  $\text{C}_6\text{D}_6$  solution the NMR data for **12** and **13** suggest that the  $\text{Et}_2\text{O}$  is dissociated since the chemical shifts are little changed from those of free  $\text{Et}_2\text{O}$ . In the case of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**14**), with a slightly bulkier pendant arm donor, no  $\text{Et}_2\text{O}$  was present in the isolated product. Compounds **12** and **13** lose the  $\text{Et}_2\text{O}$  on extended drying *in vacuo*, but they are more stable for extended periods with the diethyl ether present.

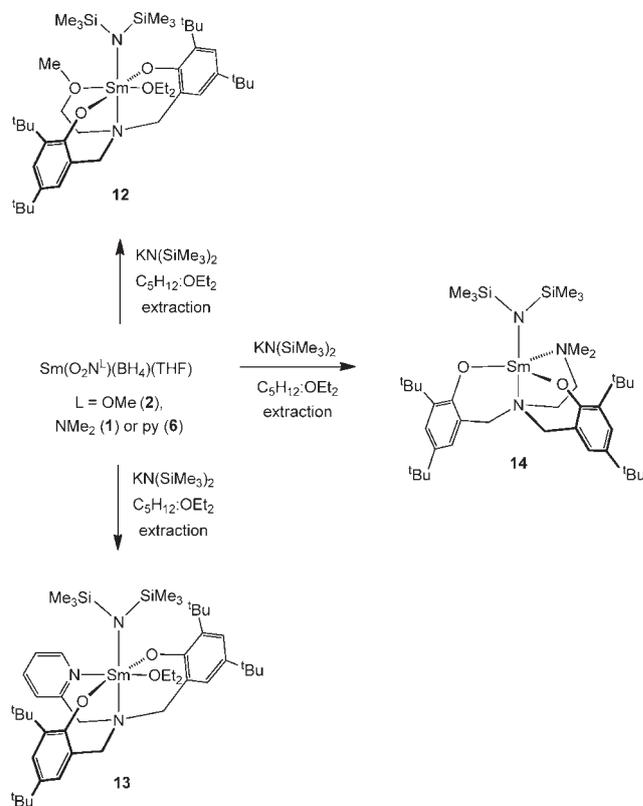
The molecular structures of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**14**) and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OEt}_2)$  (**13**) are shown in Figures 7 and 8, respectively, along with selected bond distances and angles. Compound **14** has an approximately square-base pyramidal geometry at samarium with the  $\text{NMe}_2$  nitrogen occupying the apical position. The  $\text{Si}(2)\text{Me}_3$  group of the amide ligand lies over the vacant coordination site. The  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  group itself lies within the approximate molecular mirror plane passing through Sm(1), N(1), and N(2). The  $\text{Sm}-\text{N}_{\text{amide}}$  distance of 2.313(3) Å in **14** is apparently slightly shorter (but comparable within error) than that in  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  (**7**, 2.326(3) Å); the  $\text{Sm}-\text{O}_{\text{phenolate}}$  distances (av 2.179(2) Å) are shorter than in **14** (av 2.201(2) Å). These differences are a consequence of the different coordination numbers in **7** and **14**.

(75) Runte, O.; Priermeier, T.; Anwander, R. *Chem. Commun.* **1996**, 1385.

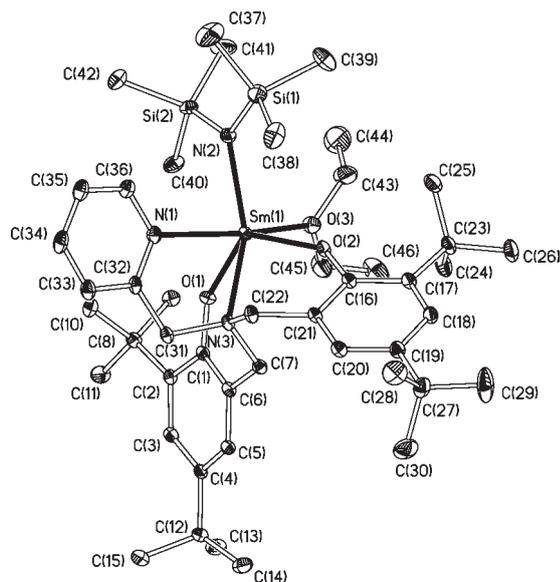


**Figure 7.** Displacement ellipsoid plot of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**14**). H atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 25% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg): Sm(1)–O(1) 2.188(3), Sm(1)–O(2) 2.170(3), Sm(1)–N(1) 2.652(3), Sm(1)–N(2) 2.669(3), Sm(1)–N(3) 2.313(3); O(1)–Sm(1)–O(2) 138.50(11), N(1)–Sm(1)–N(3) 133.99(17), N(2)–Sm(1)–N(3) 156.48(16), Sm(1)–N(3)–Si(1) 118.7(3), Sm(1)–N(3)–Si(2) 112.7(2), O(1)–Sm(1)–O(2) 138.5(2).

#### Scheme 5. Synthesis of Bis(trimethylsilyl)amide Complexes Supported by Bis(phenolate)amine Ligands



The structure of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OEt}_2)$  (**13**, Figure 8) confirms the presence of coordinated  $\text{Et}_2\text{O}$  in the solid state. The  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  ligand is rotated ca.  $90^\circ$  away from the orientation in **14** so that the  $\text{SiMe}_3$  groups lie over



**Figure 8.** Displacement ellipsoid plot of  $Sm(O_2N^{Py})\{N(SiMe_3)_2\}(OEt_2)$  (**13**). H atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 25% probability level. Selected distances (Å) and angles (deg):  $Sm(1)-O(1)$  2.230(2),  $Sm(1)-O(2)$  2.188(2),  $Sm(1)-O(3)$  2.508(2),  $Sm(1)-N(1)$  2.638(2),  $Sm(1)-N(2)$  2.378(3),  $Sm(1)-N(3)$  2.552(2);  $O(1)-Sm(1)-O(2)$  122.00(8),  $N(2)-Sm(1)-N(3)$  140.86(8),  $N(1)-Sm(1)-O(3)$  71.68(7),  $Sm(1)-N(2)-Si(1)$  122.03(14),  $Sm(1)-N(2)-Si(2)$  117.00(13),  $O(1)-Sm(1)-O(2)$  120.00(8).

the phenolate rings and are oriented away from the pyridyl donor and  $Et_2O$  ligand. This causes a folding away and twisting of the phenolate rings to reduce steric interactions between the ortho *tert*-butyl groups and  $N(SiMe_3)_2$ . For example, the  $O_{phenolate}-Sm-O_{phenolate}$  angle in **7** and **14** is  $153.21(8)^\circ$  and  $138.5(2)^\circ$ , respectively, whereas in **13** it is  $120.00(8)^\circ$ . Consistent with the increased crowding, the  $Sm-N_{amide}$  distance in **13** (2.378(3) Å) is significantly longer than in **7** (2.326(3) Å), **14** (2.313(3) Å), or other bis(phenolate)-supported  $Sm-N(SiMe_3)_2$  compounds (three examples to date, range 2.323–2.354 Å).<sup>70–72</sup>

**ROP of  $\epsilon$ -Caprolactone.** Our interest with regard to ROP was mainly focused on *rac*-LA, but we begin by benchmarking our initiators against  $\epsilon$ -CL, which has been widely used with both  $Ln-NR_2$  and  $Ln-BH_4$  systems in the literature. Experiments were carried out in toluene with  $[ \epsilon\text{-CL} ]_0 : [ Sm ]_0 = 275 : 1$ . Additional experiments with a lower  $[ \epsilon\text{-CL} ]_0 : [ Sm ]_0$  ratio of 30:1 were carried out for MALDI-ToF MS samples (see Experimental Section). A small quantity of THF (5% v/v) was also added to ensure that the borohydride initiators remained monomeric. The results are summarized in Table 1. All four borohydride initiators  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  ( $L = OMe$  (**2**),  $NMe_2$  (**3**), or  $py$  (**4**)) and  $Sm(O_2N^{Pr})(BH_4)(THF)_2$  (**5**) gave complete conversion to poly( $\epsilon$ -CL) within 2 min, as judged by  $^1H$  NMR monitoring (entries 1–4). For comparison,  $Sm(O_2N^L)\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$  ( $L = OMe$  (**7**) or  $NMe_2$  (**8**)) and  $Sm(O_2N^{NMe_2})\{N(SiMe_3)_2\}$  (**14**) were assessed under the same conditions as representative amide initiators and also gave complete conversion within 2 min (entries 5–7).

Of the four borohydride systems  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$ , compound **2** ( $L = OMe$ ) gave the best agreement between experimental  $M_n$  (as determined by GPC using the appropriate Mark–Houwink corrections for poly( $\epsilon$ -CL)) and that

predicted on the basis of monomer conversion and one growing chain per metal. The PDI ( $M_w/M_n$ ) values lie in the range 1.4–2.5 and also vary depending on the  $O_2N^L$  ligand pendant arm. The somewhat broad values are attributed to a mismatch between the relative rates of initiation and propagation. The lower than expected  $M_n$  values show that more than one chain forms per metal center, and this is attributed to chain-transfer events. These will also contribute to the broadened PDIs. The  $^1H$  NMR spectra of the polymers formed with the borohydride initiators were consistent with the formation of  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic poly( $\epsilon$ -CL)s. MALDI-ToF-MS analysis of the polymers confirmed the nature of the end groups (see Figures S2 and S3 of the SI) and also showed the presence of cyclic poly( $\epsilon$ -CL) in all cases. This arises from intramolecular transesterification or “back-biting”.

Of the two Anwander-type amides  $Sm(O_2N^L)\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$ , the one with  $L = OMe$  (**7**, entry 5, Table 1) gave better agreement between measured and predicted  $M_n$  than that with  $L = NMe_2$  (**8**, entry 6). This parallels the results found for the borohydride homologues **2** and **3**, respectively. In both cases, however, the PDI values for the amide initiators were much broader than for the  $Sm-BH_4$  systems. This is consistent with poorer initiation:propagation rate ratios and/or more transesterification or other side reactions. The MALDI-ToF-MS spectra of the poly( $\epsilon$ -CL)s formed with all three amide initiators were qualitatively (since MALDI-ToF MS is not a quantitative technique) dominated by cyclic poly( $\epsilon$ -CL) chains. It is known that lanthanide amide initiators can give rise to considerable amounts of intramolecular transesterification.<sup>34</sup> Interestingly, although there was poor agreement between experimental and predicted  $M_n$  values for  $Sm(O_2N^{NMe_2})\{N(SiHMe_2)_2\}(THF)$  (**8**), the bulkier amide initiator  $Sm(O_2N^{NMe_2})\{N(SiMe_3)_2\}$  (**14**, entry 7) gave a very good match. Nonetheless, the PDI for this system is still rather broad, indicating poor control.

Overall, these results (especially when combined with the *rac*-LA ROP data given below) for  $\epsilon$ -CL ROP suggest that, regardless of the supporting ligand  $O_2N^L$ , under identical conditions the  $Sm-BH_4$  initiators give better control as judged by PDI values and (qualitatively) fewer cyclic esters in the samples of poly( $\epsilon$ -CL) formed for lower  $[ \epsilon\text{-CL} ]_0 : [ Sm ]_0$  ratios. For the same initiating group  $Sm-X$ , the agreement between measured and expected  $M_n$  is only good in certain instances (e.g., **2** vs **3–5**), showing that the pendant arm donor of the  $O_2N^L$  ligand is important with regard to control of the ROP. All of the borohydride systems  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  gave only  $\alpha,\omega$ -dihydroxytelechelic poly( $\epsilon$ -CL)s in accord with Scheme 1 and in agreement with previous reports.

**ROP of *rac*-Lactide.** The borohydride complexes  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  ( $L = OMe$  (**2**),  $NMe_2$  (**3**), or  $py$  (**4**)) and  $Sm(O_2N^{Pr})(BH_4)(THF)_2$  (**5**) were screened for their ability to polymerize *rac*-LA in THF at room temperature with a  $[ rac\text{-LA} ]_0 : [ Sm ]_0$  ratio of 200:1. Extents of conversion were monitored by  $^1H$  NMR sampling at intervals between 5 and 30 min. The data listed in Table 2 correspond to the initial and final sampling times. The three complexes **2–4** polymerized *rac*-LA to 80–90% conversion after 30 min. Compound **5**, without a pendant donor group on the  $O_2N^L$  ligand, was totally inactive. The corresponding reaction between **5** and 20 equiv of *rac*-LA was followed by  $^1H$  NMR spectroscopy in  $THF-d_8$ . Although there was evidence of a reaction between **5** and *rac*-LA, no ROP occurred. Due to the fluxional nature of the product formed and the

**Table 1. Polymerization of  $\epsilon$ -CL by  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (2),  $\text{NMe}_2$  (3), or  $\text{py}$  (4)),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$  (5),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (7) or  $\text{NMe}_2$  (8)), and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})$  (14)<sup>a</sup>**

entry	initiator	isolated yield (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (GPC) <sup>c</sup>	$M_n$ (calcd) <sup>d</sup>	PDI <sup>e</sup>
1	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (2)	86	28 400	31 381	1.6
2	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (3)	90	16 600	31 381	2.5
3	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{py}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (4)	86	20 200	31 381	1.8
4	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (5)	73	21 200	31 381	1.4
5	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (7)	63	34 500	31 510	5.6
6	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (8)	53	18 200	31 510	3.3
7	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (14)	67	30 100	31 538	2.0

<sup>a</sup> Conditions:  $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{Sm}]_0 = 275$ ; 0.51 g of  $\epsilon\text{-CL}$ , 4 mL of toluene + 0.2 mL of THF; 2 min polymerization time at RT; 100% conversion in all cases.

<sup>b</sup> Isolated yield at 100% conversion. <sup>c</sup> Molecular weights ( $\text{g mol}^{-1}$ ) determined by GPC analysis in THF at 30 °C using the appropriate Mark–Houwink corrections. <sup>d</sup> Expected  $M_n$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) at 100% conversion, assuming two  $-\text{CH}_2\text{OH}$  end groups for the borohydride systems and one  $-\text{CH}_2\text{OH}$  and one  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2$  end group for 7, 8, and 14. <sup>e</sup>  $\text{PDI} = M_w/M_n$ . See the Experimental Section for further details.

**Table 2. Polymerization of  $rac$ -LA by  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (2),  $\text{NMe}_2$  (3), or  $\text{py}$  (4)),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$  (5),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (7) or  $\text{py}$  (9)), and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$  (12)<sup>a</sup>**

entry	initiator	time (min)	conversion (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (GPC) <sup>c</sup>	$M_n$ (calcd) <sup>d</sup>	PDI <sup>e</sup>	$P_r^f$
1	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (2)	5	63	11 600	18 160	1.71	0.82
2	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (2)	30	81	13 800	23 348	1.79	0.81
3	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (3)	5	80	20 600	23 060	1.41	0.83
4	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (3)	30	92	21 700	26 518	1.48	0.80
5	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{py}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (4)	5	63	14 000	18 160	1.51	0.84
6	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{py}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$ (4)	30	79	14 000	22 772	1.57	0.78
7	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$ (5)	30	0				
8	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (7)	5	95	58 200	27 512	1.43	0.81
9	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (7)	30	97	33 800	28 088	1.94	0.79
10	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{py}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (9)	5	89	48 200	25 783	1.39	0.78
11	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{py}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$ (9)	30	98	24 100	28 377	2.05	0.80
12	$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$ (12)	5	93	38 600	26 964	1.67	0.76

<sup>a</sup> Conditions:  $[rac\text{-LA}]_0/[\text{Sm}]_0 = 200$ ; 0.20 g of  $rac\text{-LA}$ , 2 mL of THF; 5 or 30 min polymerization time at RT. <sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR integration of the OCHMe resonance relative intensities of the residual  $rac\text{-LA}$  and poly( $rac\text{-LA}$ ) in  $\text{CDCl}_3$ . <sup>c</sup> Molecular weights ( $\text{g mol}^{-1}$ ) determined by GPC analysis in THF at 30 °C using the appropriate Mark–Houwink corrections. <sup>d</sup> Expected  $M_n$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) assuming  $-\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$  and  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  end groups for the borohydride systems and  $-\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$  and  $-\text{CH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{SiRMe}_2)_2$  end groups for 7, 9, and 12. <sup>e</sup>  $\text{PDI} = M_w/M_n$ . <sup>f</sup> Determined by analysis of the OCHMe resonances of selectively homonuclear decoupled  $^1\text{H}$  NMR spectra. See the Experimental Section for further details.

paramagnetism of  $\text{Sm}(+3)$ , it was not possible to determine its nature (e.g., a simple adduct or a ring-opened species). The lack of activity for **5** is reminiscent of Kol's observation that  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  formed a highly active 1-hexene polymerization catalyst when activated with  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , whereas  $\text{Zr}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{CH}_2\text{Ph})_2$  gave very poor activity.<sup>30</sup>

As shown in entries 1–6 of Table 2, there is a small effect of the pendant donor of  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  on the extent of conversion for **2**–**4**. Compound **3** ( $\text{L} = \text{NMe}_2$ ) converted 80% and 92% of the  $rac\text{-LA}$  after 5 and 30 min, respectively (entries 3 and 4), whereas the other initiators converted ca. 60% and 80% at the same time intervals. The pendant donor also influences the agreement between the experimental and predicted  $M_n$  values, with **3** giving a better agreement and narrower PDI after 5 min (entry 3) than the other two (entries 1 and 5). The smaller than expected  $M_n$  values for **2** and **4** and broader PDIs are consistent with a higher degree of transesterification side reactions, which appears to be dependent on the pendant donor. After 30 min, all three initiators show broadened PDIs compared to 5 min reaction time. Although in every case the  $M_n$  was expected to increase by 4000–5000  $\text{g mol}^{-1}$  (based on % conversion) between 5 and 30 min, it was found experimentally to increase much less than this or even (for **4**, entries 5 and 6) not at all. Together with the broader PDIs, these data at 30 min reaction time again show the effects of adverse transesterification side reactions occurring during (or subsequent to) chain growth.

Entries 8–12 in Table 2 show the corresponding results for the amide complexes  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (7) or  $\text{py}$  (9)) and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$  (12)

under identical conditions to the corresponding borohydrides **2** and **4**. In each instance, the extent of conversion of  $rac\text{-LA}$  for the amide after a given time interval was much higher than for the borohydride analogue (e.g., 95% for **7** (entry 8) vs 63% for **2** (entry 1) after 5 min). However, as has been reported for other metal amide initiators,<sup>34,72,76–80</sup> after 5 min the experimental  $M_n$  values were considerably higher than predicted based on percent conversion and one chain growing per metal center (e.g., 48 170  $\text{g mol}^{-1}$  (found) vs 25 175  $\text{g mol}^{-1}$  (predicted) for **9** (entry 10)). This has been interpreted in terms of a poor rate of initiation compared with propagation<sup>34,72,76–80</sup> or side reactions of the initiators.<sup>76</sup> Once again, broad PDIs are observed (ca. 1.4–1.7) for **7**, **9**, and **12** at 5 min reaction time. Sampling the polymerization mixtures for **7** and **9** again after 30 min gave a significant reduction in the measured  $M_n$  values, which were consequently in much better agreement with those predicted (compare entries 8 and 9; 10 and 11). During this process, which is again interpreted as post-enchainment transesterification, the PDIs for the two systems **7** and **9** increase from 1.43 and 1.39 to 1.94 and 2.05, respectively.

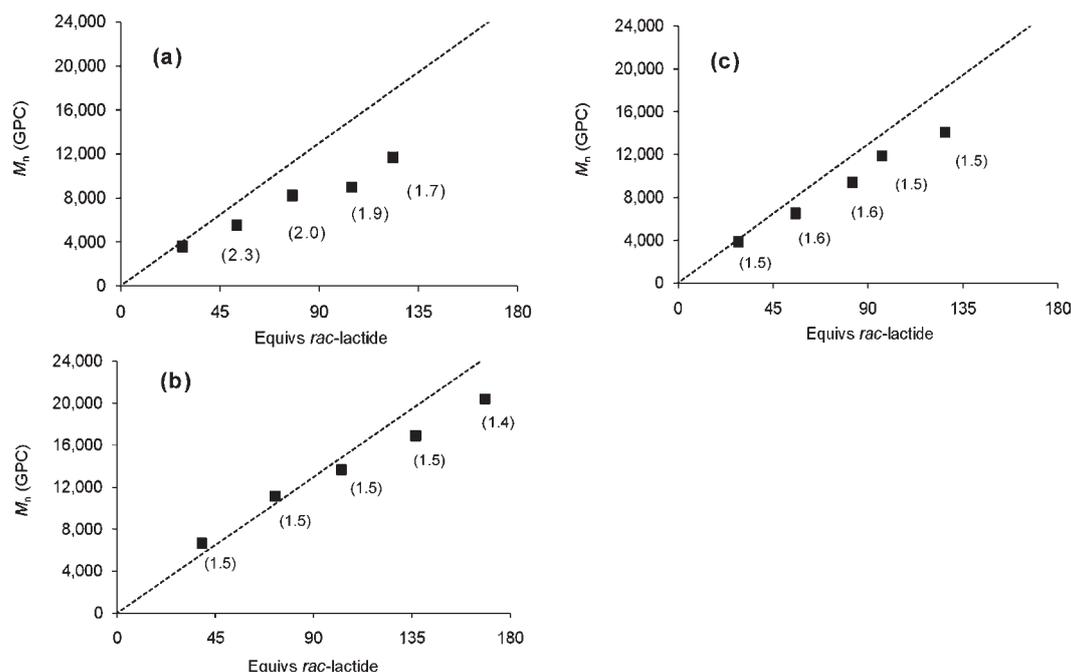
(76) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.

(77) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785.

(78) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.

(79) Patel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6840.

(80) Schwarz, A. D.; Thompson, A. L.; Mountford, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *48*, 10442.



**Figure 9.** Plot of  $M_n$  (black squares, determined by GPC) vs equivalents for the polymerization of *rac*-LA using (a)  $Sm(O_2N^{OMe})(BH_4)(THF)$  (**2**), (b)  $Sm(O_2N^{NMe_2})(BH_4)(THF)$  (**3**), and (c)  $Sm(O_2N^{py})(BH_4)(THF)$  (**4**). The dotted lines are those predicted on the basis of equivalents of *rac*-LA converted. Conditions:  $[rac-LA]_0:[Sm]_0 = 40\text{--}200:1$ ; 0.20 g of *rac*-LA, 2 mL of THF; 5 min polymerization time at RT.

To gain further insight into the degree of control of the ROP in terms of both the  $O_2N^L$  ligand and the  $M-X$  initiating group (borohydride vs amide), additional experiments were performed using **2**, **3**, **4**, **7**, and **12**. For each initiator, four further polymerizations were carried out with  $[rac-LA]_0:[Sm]_0$  ratios of 40:1, 80:1, 120:1, and 160:1 for a 5 min reaction time (to minimize post-polymerization artifacts). The additional data were combined with the  $[rac-LA]_0:[Sm]_0 = 200:1$  values at 5 min from Table 2. The results are depicted in Figures 9 and 10 as plots of  $M_n$  versus equivalents of *rac*-LA converted.

The data for the borohydrides  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  (**2–4**, Figure 9) confirm the presence of a small pendant arm effect on the control of the ROP. In terms of agreement between expected and predicted  $M_n$  (dotted line on each graph), and PDI values, the order of ROP control is  $L = NMe_2 > py > OMe$ . Also consistent with Table 2, initiator **3** is the fastest for each number of equivalents added (as judged by equivalents of *rac*-LA consumed). The corresponding results for the amide systems **7** and **12** are given in Figure 10. For all  $[rac-LA]_0:[Sm]_0$  values, for both initiators, the  $M_n$  data are substantially higher than predicted because of the unfavorable relative rates of initiation and propagation and/or side reactions that reduce the effective amount of active initiator in the system. The PDIs are also fairly broad but become less so as the  $[rac-LA]_0:[Sm]_0$  ratio is increased. As can be seen for both amide plots, there is an increase in  $M_n$  with increasing  $[rac-LA]_0:[Sm]_0$  ratio. Analogous results and  $M_n$  versus conversion plots have been reported and discussed previously in the literature for metal amide initiators.

**Structures of the Poly(*rac*-lactide) Formed.** The poly(*rac*-LA)s formed with the new borohydride and amide initiators

were heterotactically enriched as judged by their  $P_r$  values (probabilities of racemic enchainment; final column in Table 2) determined from the selectively homonuclear decoupled  $^1H$  NMR spectra of the polymers.<sup>81</sup> These generally lie in the range 0.76–0.84, with the borohydride initiators generally giving better values (0.82–0.84 after 5 min, entries 1–6 in Table 2). These  $P_r$  values are competitive with some of the best systems so far reported in the literature for lanthanide initiators.<sup>25,26,28,74</sup> Gratifyingly, the fastest and best-behaved initiator in Table 2,  $Sm(O_2N^{NMe_2})(BH_4)(THF)$  (**3**), gave some of the most heterotactically enriched poly(*rac*-LA). In general, however, the  $P_r$  values for all three borohydrides **2–4** were rather similar, and within this series varying the  $O_2N^L$  ligand pendant donor has little effect. The  $P_r$  values for the amide initiators after 5 min were generally slightly lower (range 0.76–0.81) than for their borohydride counterparts. In all instances this selectivity arises from chain end control as proposed by Carpentier for bis-(phenoxide)amine-supported lanthanide initiators<sup>25</sup> and others more generally.<sup>26,76,78,82–84</sup>

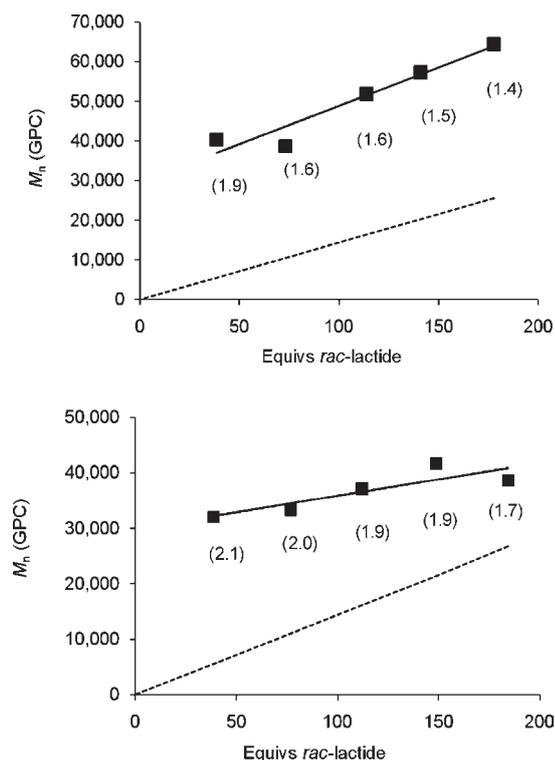
For both types of initiator, the  $P_r$  values measured after 30 min were in most cases slightly reduced compared to those measured at 5 min reaction time (cf. entries 1, 3, 5 and 2, 4, 6). As shown above, all of these systems undergo transesterification or other chain length modification reactions both during and subsequent to the polymerization process, which could in principle lead to some scrambling of the *S,S,R,R* (isi) and *S,R,R,S* (sis) tetrad units along the polymer chains. The observation that the  $P_r$  values do not decrease substantially may indicate that transesterification also occurs with considerable selectivity

(82) Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48.

(83) Hormnirun, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688.

(84) Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.

(81) Zell, M. T.; Padden, B. E.; Paterick, A. J.; Thakur, K. A. M.; Kean, R. T.; Hillmyer, M. A.; Munson, E. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7700.



**Figure 10.** Plot of  $M_n$  (black squares, determined by GPC) vs equivalents for the polymerization of *rac*-LA using  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  (**7**, upper) and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$  (**12**, lower). The dotted line is that predicted on the basis of equivalents of *rac*-LA converted. The solid line is the best linear fit to the data. The numbers in parentheses are the PDIs. Conditions:  $[\text{rac-LA}]_0:[\text{Sm}]_0 = 40\text{--}200:1$ ; 0.20 g of *rac*-LA, 2 mL of THF; 5 min polymerization time at RT.

in the same way as monomer enchainment. However, further work will be required to understand this aspect.

As mentioned in the Introduction, the ROP of cyclic esters with borohydride initiators can lead to  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polyesters. In the case of lactide, literature reports have suggested that poly(*rac*-LA) with either  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  or  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$  end groups may be formed.<sup>46,48,49</sup> To address this question, low molecular weight polymers formed with the borohydrides **2–4** using  $[\text{rac-LA}]_0:[\text{Sm}]_0 = 30:1$  were analyzed using MALDI-ToF mass spectrometry. The experimental and simulated spectra for **3** are shown in Figure 11, and those for **2** and **4** are shown in Figures S5 and S6 of the Supporting Information.

The MALDI-ToF mass spectra of all three poly(*rac*-LA) samples show peak envelopes with a  $\Delta(m/z)$  separation of 72, which is half of a whole LA moiety (i.e.,  $-\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})-$ ), consistent with the transesterification processes mentioned above. Interestingly, the proportion of chains containing half the LA moieties differs between the different supporting ligands at the same reaction times, indicative of differing degrees of transesterification (cf. Figure 11 ( $\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$ ) and Figures S5 ( $\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}}$ ) and S6 ( $\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}}$ ) of the Supporting Information). All three spectra show the presence of cyclic structures  $[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})]_x$ , which are specifically formed by intramolecular transesterification or “backbiting”. Each spectrum also reveals  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polymers of the form  $\text{H}-[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})]_x-\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$ . The  $\text{HOCH}(\text{Me})-$  end group arises from protonolysis of the metal-bound “end” of

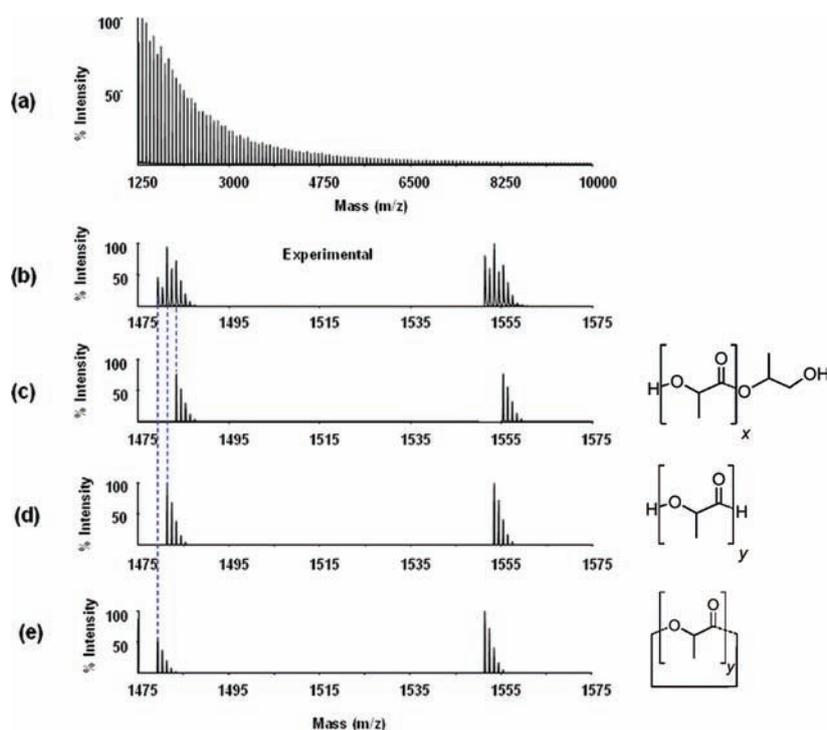
the growing polymeryl chain (i.e., from the last enchaind *rac*-LA), whereas the  $-\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  end group shows clearly that the initiating  $\text{Sm}-\text{BH}_4$  group has reduced one of the carbonyl groups of the first enchaind *rac*-LA monomer. However, whereas the experimental spectra for the poly(*rac*-LA) formed with **2** and **4** contain only cyclic and  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated poly(*rac*-LA), that for **3** (Figure 11) also shows a third type of polymer of the type  $\text{H}-[\text{OCH}(\text{Me})\text{C}(\text{O})]_x-\text{H}$ , which contains both a  $\text{HOCH}(\text{Me})-$  (alcohol) end group and a  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$  (aldehyde) end group. Therefore, depending on the supporting bis(phenolate)ligand, the initiators  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  can form both  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated and mixed hydroxy-aldehyde-terminated polymers, in addition to cyclic structures. DFT studies of the mechanism of the two possible initial ring-opening steps (which ultimately leads to the two types of polymer end group) are discussed below.

The MALDI-ToF spectra of the poly(*rac*-LA) formed with the amide initiators  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  (**7**) and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$  (**12**) were dominated by cyclic polymers, as was the case for the poly( $\epsilon$ -CL) discussed above. Linear chains could not be observed even with a starting  $[\text{rac-LA}]_0:[\text{Sm}]_0$  ratio of 20:1, which may be due to the poor rate of initiation compared to propagation, which leads to linear chains with  $M_n$  values too high to be observed by MALDI-ToF mass spectrometry.

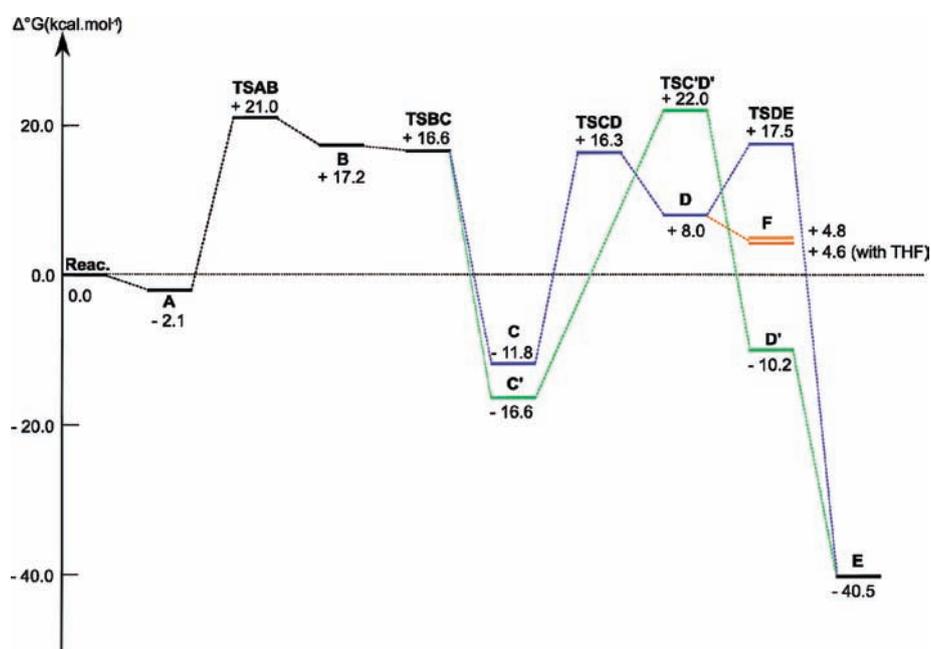
**DFT Calculations.** In order to gain further insight into the origin of the two end groups ( $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  and  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$ ) and the first ring-opening step(s) of the borohydride-initiated ROP of LA, a DFT investigation was carried out. Special attention was paid to the formation of the two different observed chain ends. The calculations were carried out starting from base-free  $\text{Eu}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)$  as the active initiator assuming that THF is lost prior to monomer coordination and insertion into the metal-BH<sub>4</sub> moiety. The model ligand  $\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$  is analogous to that in the real system **3** (i.e.,  $\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$ ), except that the *tert*-butyl groups have been removed for computational efficiency. *L*-LA was used as the substrate. Calculations were at the DFT (B3PW91) level, and as in previous studies of the Ln-BH<sub>4</sub> initiated ROP of  $\epsilon$ -CL,<sup>45,52</sup> Eu was used as the lanthanide for technical reasons (see Computational Details). The overall energy profile leading to the formation of either an alcohol ( $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$ ) or aldehyde ( $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$ ) chain end is given in Figure 12. Representations of the key intermediate and transition states are given in Figures 13 and 14.

The first part of the energy profile (up to intermediate **C'**, Figure 12) is common to all eventual outcomes. This corresponds to the nucleophilic attack of one of the BH<sub>4</sub> ligand hydrides on one of the carbonyl carbons ( $\text{C}_{\text{C=O}}$ ) of the bound *L*-LA and the subsequent trapping of BH<sub>3</sub> (in **C'**) by the exocyclic carbonyl oxygen of the *L*-LA ( $\text{C}=\text{O}_{\text{e}}$ , Figure 13). This mechanism is typical for borohydride ROP initiators as previously described for  $\epsilon$ -CL (cf. Scheme 1, **IV**  $\rightarrow$  **V**).<sup>45,52</sup> The reaction begins by the coordination of the *L*-LA to form adduct **A** (Figure 13). The coordination is predicted to be exergonic by 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> and occurs through an exocyclic oxygen of one carbonyl (labeled  $\text{O}_{\text{e}}$  in Figure 13). The coordination has little effect on the metal center or LA since neither the  $\text{C}_{\text{C=O}}-\text{O}_{\text{e}}$  nor the B-H bond (1.22 and 1.24 Å, respectively) are elongated with respect to the starting materials.

From **A** the system evolves to transition state **TSAB**, which corresponds to the nucleophilic attack of the borohydride ligand on the  $\text{C}_{\text{C=O}}$  of the lactide. From a kinetic point of view, this activation barrier (23.1 kcal mol<sup>-1</sup>) is predicted



**Figure 11.** Experimental and simulated MALDI-ToF mass spectra of the poly(*rac*-LA)s formed with  $Sm(O_2N^{NMe_2})(BH_4)(THF)$  (**3**). (a) Full experimental spectrum. (b) Expansion of experimental spectrum in the range  $m/z = 1475$ – $1575$  amu. (c) Calculated spectrum for  $[H-[OCH(Me)C(O)]_x-OCH(Me)CH_2OH + K]^+$  ( $x = 19, 20$ ). (d) Calculated spectrum for  $[H-[OCH(Me)C(O)]_x-H + K]^+$  ( $x = 20, 21$ ). (e) Calculated spectrum for cyclic  $[[OCH(Me)C(O)]_x + K]^+$  ( $x = 20, 21$ ). The cationization agent was potassium trifluoroacetate.

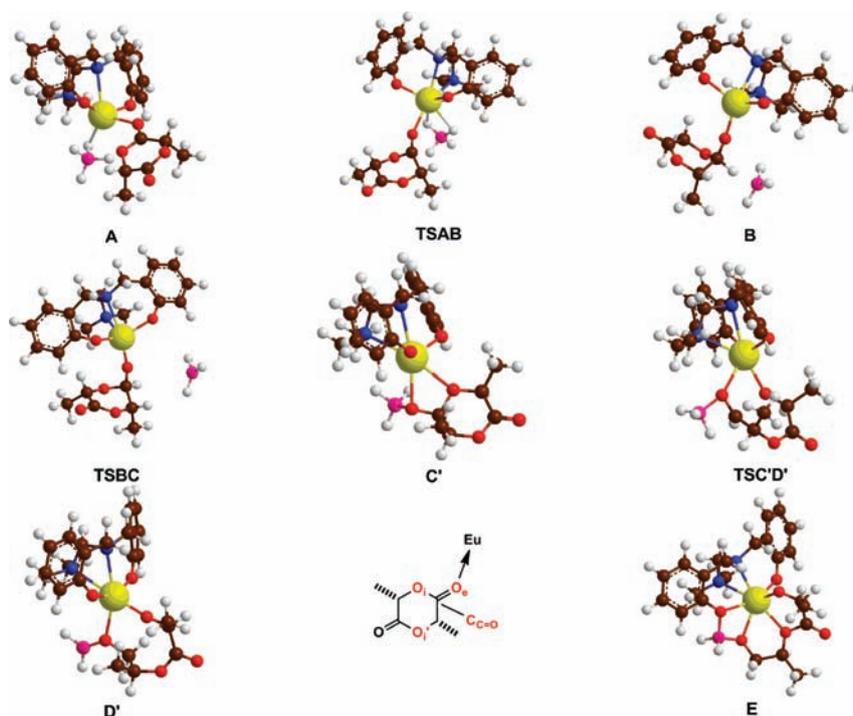


**Figure 12.** Computed free energy profile of reaction between  $Eu(O_2'N^{NMe_2})(BH_4)$  and *L*-LA at room temperature, leading to an alcohol ( $-CH(Me)CH_2OH$ ) chain end (in **E**) or an aldehyde ( $-CH(Me)CHO$ ) chain end (in **F**) +  $BH_3$ .

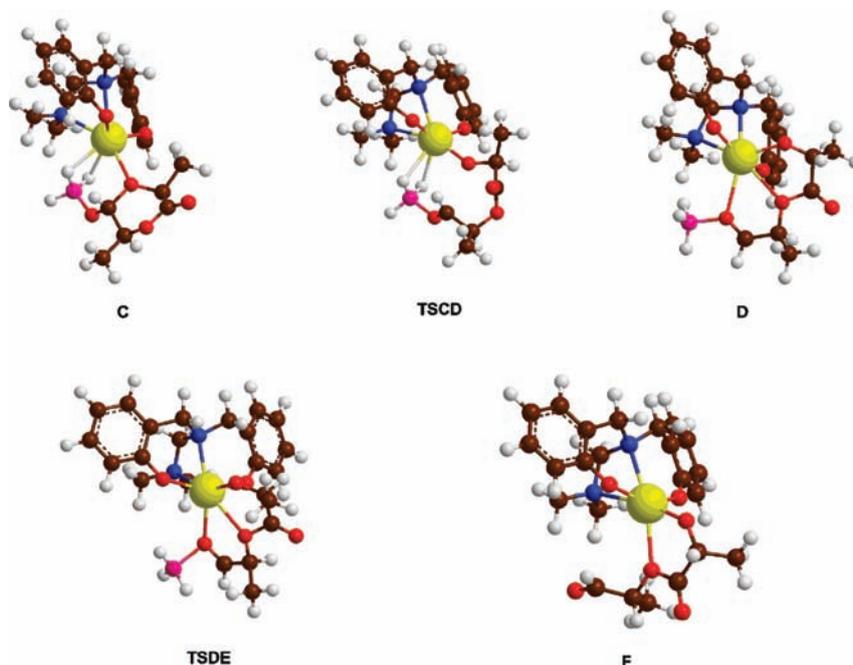
to be accessible. At the transition state, the  $Eu-O_e$  distance is short (2.39 Å) and the  $C_{C=O}-O_e$  bond is slightly elongated (1.24 Å). This elongation reflects a rehybridization of  $C_{C=O}$  from  $sp^2$  toward  $sp^3$ , as shown by a pyramidalization of this atom (sum of the angles at  $C_{C=O} = 353^\circ$ ). The evolving  $sp^3$  acceptor orbital is oriented toward one of the terminal hydrogens of the  $BH_4$  (Ht1), which starts to migrate to  $C_{C=O}$

( $B-Ht1 = 1.26$  Å and  $C_{C=O} \cdots Ht1 = 1.66$  Å). This hydride transfer occurs with B, Ht1,  $C_{C=O}$ , and  $O_e$  in the same plane. In **TSAB** the  $\kappa^2$ -bound  $BH_4$  moiety interacts with the metal center through only two hydrogens (av  $Eu \cdots H = 2.48$  Å).

Following the intrinsic reaction coordinate, **TSAB** leads to the thermodynamically unstable intermediate **B** ( $G = 17.2$  kcal mol $^{-1}$  with respect to the reactants), which, in turn,



**Figure 13.** Details of the labeling scheme used for the Eu–LA moiety and optimized structures of intermediates and transition states from A to E via the concerted ring-opening pathway (cf. Figure 12).



**Figure 14.** Optimized structures of intermediates and transition states pertinent to the two-step ring-opening process ( $C \rightarrow TSDE$ ) and also formation of F (cf. Figure 12).

reaches the transition state **TSBC**. This second step is barrierless since **TSBC** is effectively at the same free energy as **B** ( $17.2$  vs  $16.6$  kcal mol<sup>-1</sup>), taking into account the precision of the method. The sequence **TSAB**  $\rightarrow$  **B**  $\rightarrow$  **TSBC** is the motion needed to transfer Ht1 from boron to C<sub>C=O</sub> and the BH<sub>3</sub> to O<sub>e</sub>. This trapping step starts to occur at a long B $\cdots$ O<sub>e</sub> distance ( $4.01$  Å) and is driven by an electrostatic interaction (NBO charges of  $-1.1$  on O<sub>e</sub> and  $+0.3$  on B).

**TSBC** leads to two different and stable borate complexes, namely, **C** ( $-11.8$  kcal mol<sup>-1</sup>, Figure 14) and **C'** ( $-16.6$  kcal mol<sup>-1</sup>, Figure 13). Complex **C'** is clearly the most favored and is analogous to that found and described previously with  $\varepsilon$ -CL (i.e., **V** in Scheme 1). The BH<sub>3</sub>, as mentioned, has been trapped by O<sub>e</sub>. Both the BH<sub>3</sub> group and O<sub>e</sub> interact with the metal (Eu–O<sub>e</sub> =  $2.52$  Å, Eu $\cdots$ B =  $2.55$  Å), with the BH<sub>3</sub> moiety being  $\kappa^2$ -coordinated to Eu. Note that the intracyclic

oxygen  $O_i$  is also interacting with the metal center ( $Eu-O_i = 2.56 \text{ \AA}$ ). The isomer **C** is related to **C'** in having  $BH_3$  bound to  $O_e$  and also  $\kappa^2$ -coordinated to Eu. However, whereas  $O_i$  is also still coordinated to the metal in **C**,  $O_e$  is puckered away and there is no significant  $O_e \cdots Eu$  interaction.

As Figure 12 shows in different colors, several alternative pathways were found from **C** and **C'**. From **C'** concerted ring-opening of the LA can occur via **TSC'D'** and a second hydride transfer (**B-Ht2**) step. **TSC'D'** directly cleaves the  $C_{C=O}-O_i$  bond and forms the new  $C_{C=O}-Ht2$  bond in one step. This process has been previously observed and discussed for  $\epsilon$ -CL (**V**  $\rightarrow$  **VI**, Scheme 1). The product **D'** corresponds to **VI** in Scheme 1, but the most stable outcome is in fact **E**, in which the boron is further stabilized by an additional dative  $O \rightarrow B$  interaction involving one of the phenolate oxygen atoms. In **E** the  $C_{C=O}-O_e$  distance has increased to  $1.42 \text{ \AA}$ , indicating a single bond. The interaction with the three oxygens has been strengthened (distances of  $2.44$ ,  $2.16$ , and  $2.44 \text{ \AA}$  for  $Eu-O_e$ ,  $Eu-O_i$ , and  $Eu-O_i'$ , respectively). The sequence **C'**  $\rightarrow$  **TSC'D'**  $\rightarrow$  **D'**  $\rightarrow$  **E** perfectly accounts for the eventual observation of  $-CH(Me)CH_2OH$  end groups in the real systems **2-4** after protolytic workup of the ROP mixtures.

**TSC'D'** lies  $+38.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  above the most stable intermediate, **C'**. A more kinetically accessible mechanism for ring-opening of the LA ( $C_{C=O}-O_i$  bond cleavage) was found, as indicated by the blue lines in Figure 12. This involves rearrangement ( $\Delta G = 4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) of **C'** to **C** (via **TS2**,  $+33.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  above **C'**) and then a *two-step* process through the sequence **C**  $\rightarrow$  **TSCD**  $\rightarrow$  **D**  $\rightarrow$  **TSDE** (see Figure 14 for the geometries). Transition state **TSDE** is the highest point on this reaction coordinate, and the energy difference between **TSC'D'** and **TSDE** is  $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , which is significant and within the precision of the method according to Truhlar.<sup>85,86</sup> The first stage of this two-step process (**C**  $\rightarrow$  **TSCD**  $\rightarrow$  **D**) involves ring-opening without **B-Ht** hydride transfer. The activation barrier from **C** to **TSCD** is accessible ( $32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  with respect to complex **C'**). At this transition state, the ring is already opened ( $C_{C=O} \cdots O_i = 2.51 \text{ \AA}$ ) and the  $BH_3$  remains  $\kappa^2$ -bound to Eu and datively coordinated to  $O_e$ . Whereas  $O_e$  is not coordinated to the metal in **TSCD** ( $Eu \cdots O_e = 3.65 \text{ \AA}$ ),  $O_i$  remains strongly coordinated ( $Eu-O_i = 2.22 \text{ \AA}$ ). The charge variation of the oxygens follows the distance changes (reduction of the  $O_e$  charge to  $-0.43$  and increase for  $O_i$  to  $-1.03$ ). At the same time, and as expected, the  $C_{C=O}-O_e$  distance has decreased by ca.  $0.1 \text{ \AA}$ , indicating the relocalization of an aldehydic  $C=O$  double bond.

**TS3** leads to the seven-coordinate complex **D** ( $G = +24.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  with respect to **C'**), in which both  $O_i$  and the other intracyclic oxygen ( $O_i'$ ) of the LA interact with the metal center ( $Eu-O_i' = 2.69 \text{ \AA}$ ). At the same time, a residual interaction between  $O_e$  of the metal center is also observed ( $Eu-O_e = 2.84 \text{ \AA}$ ). The ring-opened complex **D** is clearly different from **D'** (and also **VI** in Scheme 1 formed in the case of  $\epsilon$ -CL). Complexes **D'** and **VI** contain chelating  $-CH_2OBH_2$  moieties, whereas **D** can be considered to contain a  $BH_3$ -capped chelating aldehyde group ( $-CHO \cdot BH_3$ ). However, **D'** lies  $-18.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  below **D** on the free energy surface (and  $-10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  below the starting borohydride and *L-LA*). This is reminiscent of complexes of the

type **VI**, which are calculated to be significantly more stable (by between ca.  $-15$  and  $-35 \text{ kcal mol}^{-1}$  depending on the ancillary ligand(s)<sup>45,52</sup>) than the separated  $(L)Ln(BH_4)$  and  $\epsilon$ -CL. In contrast, the  $BH_3$ -capped aldehyde complex **D** is  $8.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  less stable than separated  $Eu(O_2'N^{NMe_2})-(BH_4)$  and *L-LA*.

From complex **D**, two possibilities emerge: either a second hydride transfer (**B-Ht2**) can occur via **TSCD** or  $BH_3$  elimination can take place to form **F**. We will first consider hydride transfer. The necessary transition state (**TS4**) is at a very similar energy to **TS3** ( $\Delta G = 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) and is readily accessible. The  $C_{C=O}-O_e$  distance is ca.  $1.24 \text{ \AA}$ , and an  $sp^3$  hybrid orbital is again formed. This is directed toward the hydride to be transferred (**Ht2**), and the charge of  $O_e$  increases to  $-0.62$ . The transfer is less advanced than in the related **TS1** (**B-Ht2** =  $1.22 \text{ \AA}$  and  $C \cdots Ht2 = 2.18 \text{ \AA}$ ). The three oxygens of the LA ( $O_e$ ,  $O_i$ , and  $O_i'$ ) remain interacting with the metal center ( $Eu-O$  distances of  $2.68$ ,  $2.63$ , and  $2.18 \text{ \AA}$ , respectively). **TSCD** leads to the aforementioned final  $Eu-BH_4$  insertion product **E**, where **Ht2** has been transferred ( $C_{C=O}-Ht2 = 1.11 \text{ \AA}$ ).

Experimentally, for  $Sm(O_2N^{NMe_2})(BH_4)(THF)$  (**3**), aldehyde-terminated as well as  $\alpha,\omega$ -dihydroxy poly(*rac*-LA) can be formed. We therefore considered whether loss of  $BH_3$  from the  $BH_3$ -capped aldehyde **D** would occur competitively with **TSCD** to form a borane-free aldehyde-terminated analogue of **D**, which could then insert further equivalents of lactide. Figure 12 shows the result of dissociating  $BH_3$  from **D** to form **F** and free  $BH_3$  (orange line). The structure of **F** is similar to that of **D** except that  $O_e$  no longer coordinates to Eu. As is usually the case for dissociative processes of this type, no transition state for **D**  $\rightarrow$  **F** +  $BH_3$  could be located, but the barrier is expected to be insignificant. The formation of **F** +  $BH_3$  from **D** is calculated to be exergonic by  $-3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , but the products still lie at  $+4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  relative to the reactants and  $+45.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  relative to **E**. Since the reactions are carried out in THF solvent, we considered trapping the free  $BH_3$  with THF (as the known Lewis adduct  $BH_3 \cdot THF$ ). As shown in Figure 12, this does lead to a slight stabilization of the products (**F** +  $BH_3 \cdot THF$ ) relative to **D** + THF, but not significantly so. While in the presence of an excess of THF, the equilibrium between **D** and **F** +  $BH_3 \cdot THF$  could be expected to be displaced in favor of the latter, overall, the calculation shows that it is thermodynamically much more favorable (and kinetically viable) for intermediate **D** to transfer a further **B-H** to the  $C_{C=O}$  carbon to form **E**. However, we cannot *a priori* rule out other other processes involving the eliminated  $BH_3$  (e.g., a reaction with LA) that could overall make formation of **F** more thermodynamically viable.

## Conclusions

In this contribution we have developed significantly the range of bis(phenolate)amine-supported borohydride complexes as initiators for the well-controlled ROP of *rac*-LA. Complexes of four different three- or four-coordinate bis(phenolate)amine ligands,  $O_2N^L$  ( $L = OMe, NMe_2, py, \text{ or } Pr$ ) were prepared and structurally characterized as both monomeric and dimeric samarium borohydrides. The dimers form through bridging phenolate oxygens and not  $BH_4$  groups, as was previously proposed. All of the borohydrides are monomers in the presence of THF. We have also prepared new amide complexes  $Sm(O_2N^L)\{N(SiMe_2R)_2\}(L')$  ( $L = OMe, NMe_2; R = H \text{ or } Me; L' = THF, Et_2O, \text{ or } none$ ) for the purposes of comparison of their ROP capability with their borohydride counterparts under

(85) Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 185.

(86) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.

experimentally identical conditions. Depending upon the particular protio-ligand  $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  and tris(amide) starting material  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiRMe}_2)_2\}_3(\text{L})_n$  ( $\text{R} = \text{H}$  or  $\text{Me}$ ;  $(\text{L})_n = (\text{THF})_2$  or none) under consideration, the reactions between them gave lesser or greater amounts of zwitterionic complexes having no  $\text{Sm}-\text{N}(\text{SiRMe}_2)_2$  bond. Indeed, the complexes  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})_n$  could not be prepared by protonolysis but only from the corresponding borohydride compound and  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ .

All four borohydrides **2–5** were very efficient for the ROP of  $\epsilon$ -CL in THF at room temperature, giving dihydroxy-telechelic poly( $\epsilon$ -CL) as expected, along with cyclic poly( $\epsilon$ -CL) in all cases. The best performing initiator was  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  (**2**) taking into account both PDI and agreement between experimental and predicted  $M_n$ . Of the amide initiators assessed,  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})$  (**14**) was the best by the same criteria. However, the PDIs of the poly( $\epsilon$ -CL)s formed with the amide initiators were generally broader than with their borohydride counterparts, and the MALDI-ToF mass spectra were dominated by low molecular weight cyclic polymers.

With regard to the ROP of *rac*-LA, there were several pendant arm effects for the borohydride initiators **2–5**. Only the compounds with tetradentate  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$  ligands produced poly(*rac*-LA), with  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$  (**5**) being inactive. The ROP activity for **2–5** increased in the order  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}} = \text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}} \approx \text{O}_2\text{N}^{\text{Npy}} < \text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2}$ . The latter ligand also gave the best control of the ROP, as judged by PDIs and agreement between experimental and expected  $M_n$  for various ratios of  $[\mathbf{3}]_0:[\textit{rac}\text{-LA}]_0$ . All three initiators **2–5** gave heterotactically enriched poly(*rac*-LA) with  $P_r$  values in the range 0.82–0.84 at 5 min polymerization time. In all cases, the effects of transesterification were noticeable after 30 min reaction time, as judged by the  $M_n$ , PDI, and  $P_r$  values. MALDI-ToF MS analysis of the polymers formed with **3** showed (in addition to the expected  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$ ) the presence of both  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$  and  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  end groups originating from the insertion of the first lactide monomer into the  $\text{Sm}-\text{BH}_4$  moiety of **3**. In contrast, **2** and **4** formed only  $\alpha,\omega$ -dihydroxy-terminated polyesters (i.e., containing  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OH}$  from the initiating step and  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$  from the last inserted monomer before protolytic termination). The ROP of *rac*-LA was also evaluated for certain amide initiators, namely,  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{L}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})$  ( $\text{L} = \text{OMe}$  (**7**) or  $\text{py}$  (**9**)) and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{Et}_2\text{O})$  (**12**). All three were significantly faster than the borohydride systems (ca. 90–95% conversion after 5 min), but the polymerization was much less well controlled, as judged by very poor agreement between experimental and predicted  $M_n$  after 5 min, broader PDIs after longer reaction times, and slightly lower  $P_r$  values for the same supporting ligand  $\text{O}_2\text{N}^{\text{L}}$ . Although the experimental  $M_n$  values were all much higher than expected after 5 min, the same mixtures sampled after 30 min gave good agreement, showing the effects of post-polymerization transesterification. The broadened PDIs after 30 min were consistent with this phenomenon. Overall, the borohydride initiators were found to be superior for the controlled ROP of both  $\epsilon$ -CL and *rac*-LA when compared to otherwise identical amide initiators, although on the data so far accumulated it is not possible to identify a particular pendant donor that is overall more effective than any of the others (i.e.,  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OMe}$ , or pyridyl).

The DFT calculations for  $\text{Eu}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4)$  with lactide show that the reaction pathway leading to a  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OBH}_2$ -terminated growing chain is kinetically accessible and thermodynamically favorable. The initial hydride

transfer step from  $\text{Eu}-\text{BH}_4$  to a lactide  $\text{C}=\text{O}$  carbon and partial transfer of the residual  $\text{BH}_3$  to the exocyclic oxygen is reminiscent of the previously calculated mechanisms for  $\epsilon$ -CL with several initiators  $(\text{L})\text{Ln}(\text{BH}_4)$ . However, while a concerted second hydride transfer with concomitant LA ring-opening is possible (as was found for  $\epsilon$ -CL, see  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  in Scheme 1), it is more kinetically favorable (in this model system at least) to achieve this in two steps. The first of these steps forms a ring-opened intermediate **D** with a  $\text{BH}_3$ -capped chelating aldehyde group  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}\cdot\text{BH}_3$ . The sequence  $\text{Eu}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})(\text{BH}_4) \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$  (Figure 12) is reminiscent of that usually found with metal-hydride, alkyl, amide, and alkoxide initiators (cf.  $\text{VIII} \rightarrow \text{IX} \rightarrow \text{X}$  in Scheme 2 in the case of  $\epsilon$ -CL). While loss of  $\text{BH}_3$  from the intermediate species **D** is possible, it is thermodynamically more likely that a second irreversible hydride transfer from  $\text{BH}_3$  to the  $-\text{CH}(\text{Me})\text{CHO}$  carbonyl carbon would occur, hence explaining the preference of  $\alpha,\omega$ -dihydroxy poly(*rac*-LA) formation with **2–4** in general. Nonetheless, the experimental observation of some aldehyde-terminated polymers supports this new (two-stage) mechanism of ring-opening for a metal borohydride initiator.

## Experimental Section

**General Methods and Instrumentation.** All manipulations were carried out using standard Schlenk line or drybox techniques under an atmosphere of argon or dinitrogen. Solvents were predried over activated 4 Å molecular sieves and were refluxed over potassium (tetrahydrofuran, hexane, benzene), sodium/potassium alloy (pentane, diethyl ether), or sodium (toluene) under a dinitrogen atmosphere and collected by distillation. Deuterated solvents were dried over potassium ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF- $d_8$ , toluene- $d_8$ ) or calcium hydride ( $\text{CDCl}_3$ ), distilled under reduced pressure, and stored under dinitrogen in Teflon valve ampoules.

NMR tube samples were prepared under dinitrogen in 5 mm Wilmad 507-PP tubes fitted with J. Young Teflon valves.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , and  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra were recorded on Varian Mercury-VX 300 and Varian Unity Plus 500 spectrometers at ambient temperature unless stated otherwise.  $^{11}\text{B}$  spectra were referenced externally to  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ . Other NMR spectra were referenced internally to residual protio-solvent ( $^1\text{H}$ ) or solvent ( $^{13}\text{C}$ ) resonances and are reported relative to tetramethylsilane ( $\delta = 0$  ppm).  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  assignments were confirmed using two-dimensional  $^1\text{H}-^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  NMR correlation experiments. Chemical shifts are quoted in  $\delta$  (ppm) and coupling constants in Hz. IR spectra were recorded on a Nicolet Magna 560 ESP FTIR spectrometer. Samples were prepared in a drybox as Nujol mulls between NaCl plates, and the data are quoted in wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ ). Elemental analyses were carried out by the Elemental Analysis Service at the London Metropolitan University.

MALDI-ToF-MS analysis was performed on a Voyager DE-STR from Applied Biosystems equipped with a 337 nm nitrogen laser. An accelerating voltage of 25 kV was applied. Mass spectra of 1000 shots were accumulated. The polymer samples were dissolved in THF at a concentration of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$ . The cationization agent used was potassium trifluoroacetate (Fluka, > 99%) dissolved in THF at a concentration of  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ . The matrix used was *trans*-2-[3-(4-*tert*-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) (Fluka) and was dissolved in THF at a concentration of  $40 \text{ mg mL}^{-1}$ . Solutions of matrix, salt, and polymer were mixed in a volume ratio of 4:1:4, respectively. The mixed solution was hand-spotted on a stainless steel MALDI target and left to dry. The spectra were recorded in the reflectron mode. Polymer molecular weights ( $M_n$ ,  $M_w$ ) were determined by GPC using a Polymer Laboratories Plgel Mixed-D column (300 mm length, 7.5 mm diameter) and a Polymer Laboratories PL-GPC50 Plus instrument equipped with a

refractive index detector. THF (HPLC grade) was used as an eluent at 30 °C with a rate of 1 mL min<sup>-1</sup>. Linear polystyrenes were used as primary calibration standards, and Mark-Houwink corrections for poly( $\epsilon$ -CL) or poly(*rac*-LA) in THF were applied for the experimental samples.<sup>87-89</sup>

**Starting Materials.**  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$ ,<sup>90</sup>  $Sm\{N(SiHMe_2)_2\}_3(THF)_2$ ,<sup>91</sup>  $Sm\{N(SiMe_3)_2\}_3$ ,<sup>92</sup>  $Na_2O_2N^{Pr}$ ,<sup>65</sup>  $Na_2O_2N^{Py}$ ,<sup>93</sup>  $H_2O_2N^{NMe_2}$ ,<sup>94</sup>  $H_2O_2N^{OMe}$ ,<sup>35</sup>  $H_2O_2N^{Pr}$ ,<sup>94</sup> and  $H_2O_2N^{Py}$ <sup>95</sup> were synthesized according to published procedures.  $Na_2O_2N^{NMe_2}$  and  $Na_2O_2N^{OMe}$  were synthesized by analogy with  $Na_2O_2N^{Pr}$ <sup>65</sup> and  $Na_2O_2N^{Py}$ <sup>93</sup> and used as prepared.  $\epsilon$ -CL was dried over  $CaH_2$  for 5 days at RT and then distilled and stored over molecular sieves (4 Å) at 4 °C. Prior to use for polymerization it was distilled for a second time. *rac*-LA was recrystallized twice from sodium-dried toluene and subsequently sublimed twice prior to use.

**$Sm(O_2N^{OMe})(BH_4)(THF)$  (2).** To a solution of  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  (0.400 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise a solution of  $Na_2O_2N^{OMe}$  (0.540 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL). The solution was stirred at RT for ca. 15 h, during which time a white precipitate formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting pale yellow powder was extracted into toluene (3 × 10 mL). Upon removal of the volatiles under reduced pressure, recrystallization from a saturated pentane solution (4 °C), and careful drying *in vacuo*, **2** was obtained as off-white, diffraction-quality crystals. Yield: 0.428 g (59%). <sup>1</sup>H NMR ( $C_6D_6$ , 299.9 MHz, 293 K): 8.67 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 7.60 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 4.02 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 2.21 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2O$  or  $NCH_2Ar$ ), 2.07 (2 H, d,  $J = 12$  Hz,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2O$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.80 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 0.80 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.62 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.82 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2O$  or  $NCH_2Ar$ ), -3.17 (3 H, s, OMe), -8.06 (br s, 4 H,  $BH_4$ ) ppm. The remaining resonance could not be assigned due to paramagnetic effects. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR ( $C_6D_6$  + 4 drops THF- $d_8$ , 96.0 MHz, 293 K): -41.1 (br s,  $BH_4$ ) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2436 (m,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2222 (w, br,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 1411 (w), 1364 (w), 1320 (w), 1291 (m), 1239 (w), 1225 (m), 1201 (m), 1166 (s), 1112 (w), 1058 (s), 1016 (m), 877 (m), 843 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for  $C_{33}H_{55}BNO_3Sm$ ): C, 58.66 (58.72); N, 1.99 (2.08); H, 8.15 (8.21). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, THF-free **2**.

**$Sm(O_2N^{NMe_2})(BH_4)(THF)$  (3).** To a solution of  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  (0.400 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise a solution of  $Na_2O_2N^{NMe_2}$  (0.553 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL). The solution was stirred at RT for ca. 15 h, during which time a white precipitate formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting pale yellow powder was extracted into toluene (3 × 10 mL). Upon removal of the volatiles under reduced pressure, crystallization from pentane (15 mL) at 4 °C, and careful drying *in vacuo*, **3** was obtained as an off-white microcrystalline powder. Yield: 0.514 g (70%). <sup>1</sup>H NMR ( $C_6D_6$  + 4 drops THF- $d_8$ , 299.9 MHz, 333 K): 8.55 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 7.48 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 3.99 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 2.29 (2 H, br s,  $CH_2$  of

$NCH_2CH_2N$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.88 (2 H, d,  $J = 12$  Hz,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2N$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.74 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.12 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.36 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.84 (2 H, d,  $J = 12$  Hz,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2N$  or  $NCH_2Ar$ ), -2.28 (6 H, s,  $NMe_2$ ), -10.5 (4 H, br q,  $J^1 = 78$  Hz,  $BH_4$ ) ppm. The remaining resonance could not be assigned due to paramagnetic effects. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR ( $C_6D_6$  + 4 drops THF- $d_8$ , 96.0 MHz, 293 K): -41.9 (br s,  $BH_4$ ) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2464 (w,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2221 (w,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2161 (sh,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 1602 (w), 1414 (w), 1361 (w), 1361 (w), 1329 (w), 1302 (m), 1279 (m), 1256 (w), 1238 (w), 1203 (w), 1167 (m), 1132 (w), 1109 (w), 911 (w), 804 (w) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for  $C_{34}H_{58}BN_2O_2Sm$ ): C, 59.34 (59.36); N, 3.71 (4.07); H, 8.37 (8.50). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, THF-free **3**.

**$Sm(O_2N^{Py})(BH_4)(THF)$  (4).** To a solution of  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  (0.400 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise a solution of  $Na_2O_2N^{Py}$  (0.573 g, 0.973 mmol) in THF (20 mL). The solution was stirred at RT for ca. 15 h, during which time a white precipitate formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting pale yellow powder was extracted into toluene (3 × 10 mL). Upon removal of the volatiles under reduced pressure, crystallization from pentane (15 mL), and careful drying *in vacuo*, **4** was obtained as an off-white powder. Yield: 0.570 g (75%). <sup>1</sup>H NMR ( $C_6D_6$ , 299.9 MHz, 293 K): 8.42 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 7.46 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 5.99 (1 H, app t,  $J = 8$  Hz,  $NC_5H_4$ ), 5.78 (1 H, app d,  $J = 8$  Hz,  $NC_5H_4$ ), 4.48 (1 H, br s,  $NC_5H_4$ ), 3.83 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 3.62 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CN$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.89 (2 H, d,  $J = 12$  Hz,  $CH_2$  of  $NCH_2CN$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.75 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.40 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.20 (4 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -1.40 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CN$  or  $NCH_2Ar$ ), -8.56 (br s, 4 H,  $BH_4$ ) ppm. The remaining resonances could not be observed due to paramagnetic effects. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR ( $C_6D_6$  + 4 drops THF- $d_8$ , 96.0 MHz, 293 K): -42.0 (br s,  $BH_4$ ) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2432 (w,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2218 (w,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2160 (sh,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 1653 (m), 1559 (m), 1419 (w), 1387 (w), 1361 (w), 1304 (m), 1288 (w), 1165 (m), 1099 (w), 1055 (w), 1016 (w) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for  $C_{36}H_{54}BN_2O_2Sm$ ): C, 60.99 (61.07); N, 3.95 (3.96); H, 7.62 (7.69). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, THF-free **4** (i.e., **1**<sup>40</sup>).

**$Sm(O_2N^{Pr})(BH_4)(THF)_2$  (5).** To a solution of  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  (0.200 g, 0.486 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise a solution of  $Na_2O_2N^{Pr}$  (0.260 g, 0.486 mmol) in THF (30 mL). The solution was stirred at RT for ca. 15 h. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting yellow powder was extracted into toluene (3 × 10 mL). Upon removal of the volatiles under reduced pressure, recrystallization from a saturated pentane solution (-30 °C), and careful drying *in vacuo*, **5** was obtained as off-white, diffraction-quality crystals. Yield: 0.408 g (89%). <sup>1</sup>H NMR ( $C_6D_6$ , 299.9 MHz, 293 K): 8.54 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 7.46 (2 H, s,  $C_6H_2^1Bu$ ), 4.12 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 2.67 (2 H, d,  $J = 12$  Hz,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2CH_3$  or  $NCH_2Ar$ ), 2.40 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2CH_3$  or  $NCH_2Ar$ ), 1.67 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.02 (8 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -0.23 (3 H, br t,  $J = 6$  Hz,  $NCH_2CH_2CH_3$ ), -1.49 (8 H, br s,  $OCH_2CH_2$ ), -1.91 (2 H, br s,  $CH_2$  of  $NCH_2CH_2CH_3$  or  $NCH_2Ar$ ), -7.94 (br s, 4 H,  $BH_4$ ) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR ( $C_6D_6$  + 4 drops THF- $d_8$ , 96.0 MHz, 293 K): -43.1 (br s,  $BH_4$ ) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2445 (m,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 2223 (w, br,  $\kappa^3$ - $BH_4$ ), 1414 (m), 1362 (w), 1351 (w), 1323 (m), 1296 (s), 1277 (m), 1238 (m), 1203 (w), 1167 (s), 1130 (w), 1119 (w), 1025 (s), 913 (m), 882 (m), 868 (m), 835 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for  $C_{33}H_{55}BNO_2Sm$ ): C, 60.08 (60.15); N, 2.08 (2.13); H, 8.51 (8.41). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, THF-free **5** (i.e., **6**).

**$[Sm(\mu-O_2N^{Pr})(BH_4)]_2$  (6).** To a solution of  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  (0.200 g, 0.486 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise a solution of  $Na_2O_2N^{Pr}$  (0.260 g, 0.486 mmol) in THF (30 mL). The solution was stirred at RT for ca. 15 h. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting yellow powder was extracted into toluene (3 × 10 mL). Upon removal

(87) Rudin, A.; Hoegy, H. L. *W. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1972**, *10*, 217.

(88) Barakat, I.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Teyssié, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 505.

(89) Dorgan, J. R.; Janzen, J.; Knauss, D. M.; Hait, S. B.; Limoges, B. R.; Hutchinson, M. H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 3100.

(90) Mirsaidov, U.; Shaimuradov, I. B.; Khikmakov, M. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 753.

(91) Anwander, R.; Runte, O.; Eppinger, J.; Gerstberger, G.; Herdtweck, E.; Speigler, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 847.

(92) Brady, D. C.; Ghotra, J. S.; Hart, F. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.

(93) Touponce, T.; Dubberley, S. R.; Rees, N. H.; Tyrrell, B. R.; Mountford, P. *Organometallics* **2002**, *21*, 1367.

(94) Tshuva, E.; Goldberg, I.; Kol, M.; Goldschmidt, Z. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4263.

(95) Shimazaki, Y.; Huth, S.; Odani, A.; Yamauchi, O. *Angew. Chem., Int. Ed* **2000**, *39*, 1666.

of the volatiles under reduced pressure, triple recrystallization from saturated pentane solutions (4 °C), and drying *in vacuo*, **6** was obtained as pale yellow diffraction-quality crystals. Yield: 0.088 g (28%). <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, 299.9 MHz, 213 K): 8.50 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 7.30 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 7.17 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 5.06 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 3.42 (2 H, m, CH<sub>2</sub> of CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.72 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.05 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 0.47 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.32 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), -0.60 (2 H, d, *J* = 12 Hz, NCH<sub>2</sub>Ar), -2.00 (2 H, br t, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -2.26 (2 H, d, *J* = 12 Hz, NCH<sub>2</sub>Ar), -2.6 (2 H, d, *J* = 12 Hz, NCH<sub>2</sub>Ar), -5.02 (2 H, d, *J* = 12 Hz, NCH<sub>2</sub>Ar), -7.21 (br s, 4 H, BH<sub>4</sub>) ppm. <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 96.0 MHz, 293 K): -31.9 (br s, BH<sub>4</sub>) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2462 (w, κ<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>), 2221 (w, κ<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>), 2156 (w, κ<sup>3</sup>-BH<sub>4</sub>), 1413 (w), 1363 (m), 1307 (m), 1272 (m), 1238 (w), 1225 (w), 1202 (w), 1175 (m), 1127 (w), 1096 (m), 881 (w), 839 (m) cm<sup>-1</sup>. Elemental analysis as given under **5** above.

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)<sub>2</sub>{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(THF) (7).** To a solution of Sm{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (0.300 g, 0.434 mmol) in pentane (20 mL) was added dropwise a solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup> (0.220 g, 0.434 mmol) in pentane (20 mL), at RT. The solution was stirred for ca. 15 h, and a white precipitate formed over time. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting yellow powder was recrystallized from a saturated pentane solution at 4 °C. Upon filtration and drying *in vacuo*, **7** was obtained as very pale yellow, diffraction-quality crystals. Yield: 0.239 g (64%). <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, 299.9 MHz, 353 K): 8.25 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 8.17 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 6.12 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 3.73 (2 H, d, *J* = 12 Hz, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 2.98 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.79 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.16 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 1.03 (12 H, s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -0.07 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), -0.60 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -1.40 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), -1.81 (3 H, br s, OMe), -3.81 (2 H, br s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2079 (br with low-frequency sh, Si-H), 1600 (w), 1412 (w), 1362 (m), 1326 (w), 1298 (m), 1277 (w), 1202 (w), 1165 (w), 1026 (m), 897 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>41</sub>H<sub>73</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Sm): C, 56.89 (56.96); N, 3.16 (3.24); H, 8.42 (8.51).

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>)<sub>2</sub>{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(THF) (8).** To a solution of Sm{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (0.582 g, 0.762 mmol) in pentane (20 mL) was added dropwise a solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup> (0.400 g, 0.762 mmol) in pentane (30 mL), at -78 °C. The pale yellow solution was allowed to warm to RT and stirred for ca. 15 h. The volatiles were removed under reduced pressure and the resulting yellow powder crystallized from a saturated pentane solution at -30 °C. Upon filtration and drying *in vacuo*, **8** was obtained as a pale yellow microcrystalline powder. Yield: 0.435 g (65%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299.9 MHz, 333 K): 8.49 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 8.41 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 4.76 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or NCH<sub>2</sub>Ar), 3.75 (2 H, br d, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or NCH<sub>2</sub>Ar), 3.53 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.90 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.59 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or NCH<sub>2</sub>Ar), 1.17 (12 H, s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -1.72 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -2.01 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -4.21 (2 H, br s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -4.43 (6 H, br s, NMe<sub>2</sub>) ppm. The remaining CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or NCH<sub>2</sub>Ar resonance could not be accurately assigned due to paramagnetic effects. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2084 (br with low-frequency sh, Si-H), 1601 (w), 1413 (w), 1360 (m), 1328 (m), 1300 (s), 1279 (s), 1242 (s), 1202 (w), 1165 (w), 1133 (w), 1116 (w), 1026 (s), 958 (w), 899 (s), 876 (m), 834 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>42</sub>H<sub>76</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Sm): C, 57.39 (57.48); N, 4.77 (4.79); H, 8.76 (8.73).

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)<sub>2</sub>{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}(THF) (9).** To a solution of Sm{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (0.240 g, 0.354 mmol) in pentane (20 mL) was added dropwise a slurry of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup> (0.190 g, 0.354 mmol) in pentane (20 mL) at RT. The mixture was stirred for ca. 15 h, and a white precipitate resulted over time. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting yellow powder was recrystallized from a saturated pentane solution at -30 °C. Upon filtration and drying *in vacuo*, **9** was obtained as a white microcrystalline solid. Yield: 0.222 g (70%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299.9 MHz, 333 K): 8.16 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 8.13 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 5.60 (1 H, t, *J* = 9 Hz, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 5.27 (1 H, d, *J* = 9 Hz, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 5.04 (2 H, br s,

CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CN or NCH<sub>2</sub>Ar), 4.55 (1 H, br s, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 4.06 (2 H, br d, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CN or NCH<sub>2</sub>Ar), 3.40 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CN or NCH<sub>2</sub>Ar), 2.90 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.78 (18 H, s, <sup>1</sup>Bu), 1.11 (12 H, s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), -0.54 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -0.94 (4 H, br s, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -3.41 (2 H, br s, N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) ppm. The remaining NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub> resonance could not be observed due to paramagnetic effects. IR (NaCl plates, Nujol mull): 2047 (br with sh, Si-H), 1603 (m), 1466 (s), 1413 (w), 1382 (m), 1334 (w), 1320 (w), 1297 (m), 1240 (m), 1201 (w), 1165 (w), 1133 (w), 1103 (w), 1079 (w), 1024 (m), 969 (w), 897 (m), 834 (s), 759 (m) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Sm): C, 58.90 (58.88); N, 4.58 (4.68); H, 7.98 (8.08).

**Sm<sub>2</sub>(μ-O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(THF) (10).** To a solution of Sm{N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (0.200 g, 0.289 mmol) in pentane (20 mL) was added dropwise at RT a solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup> (0.215 g, 0.434 mmol) in pentane (20 mL). The solution was stirred for ca. 15 h, and a white precipitate formed over time. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resultant white powder was recrystallized from a saturated pentane solution at -80 °C. Upon filtration and drying *in vacuo*, **10** was obtained as white, diffraction-quality crystals. Yield: 0.169 g (63%). <sup>1</sup>H NMR (toluene-*d*<sub>8</sub>, 299.9 MHz, 293 K): 14.37 (br d, *J* = 12 Hz, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar), 13.46 (br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar), 8.76 (br s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>), 8.21 (br s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>), 6.29 (br s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>), 6.02, (br d, *J* = 12 Hz, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar), 4.76 (br s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu<sub>2</sub>), 3.99 (br d, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar), 2.84 (br s, <sup>1</sup>Bu), 1.88 (br s, 2 × <sup>1</sup>Bu), 1.40 (br s, 2 × <sup>1</sup>Bu), 0.60 (br s, 2 × <sup>1</sup>Bu), 0.34 (br s, <sup>1</sup>Bu), -0.03 (br m, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -6.86 (br s, <sup>1</sup>Bu or OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), -7.67 (br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar), -8.84 (br m, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> or NCH<sub>2</sub>Ar) ppm. The remaining resonances could not be accurately assigned due to paramagnetic effects. IR (NaCl plates, Nujol mull): 1606 (w), 1414 (s), 1362 (s), 1300 (s), 1239 (s), 1203 (m), 1166 (m), 1133 (w), 912 (w), 879 (w), 834 (s), 742 (s), 666 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>103</sub>H<sub>161</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Sm<sub>2</sub>): C, 66.76 (66.72); N, 2.25 (2.27); H, 8.83 (8.75).

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(OEt<sub>2</sub>) (12).** To a solution of Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (**2**, 0.464 g, 0.620 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise, at RT, a solution of KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.124 g, 0.620 mmol) in toluene (20 mL). The resulting pale yellow solution was stirred for ca. 15 h at RT, after which time a white precipitate had formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the pale yellow powder was extracted into 3 × 10 mL of a pentane/diethyl ether mixture (4:1 v/v). Cooling to 4 °C, filtration, and careful drying *in vacuo* gave **12** as a white microcrystalline powder. Yield: 0.34 g (61%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299.9 MHz, 333 K): 8.65 (4 H, br s, 2 × C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 6.21 (3 H, br s, OMe), 3.27 (4 H, br m, CH<sub>2</sub> of O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.50 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 2.09 (18 H, br s, <sup>1</sup>Bu), 1.67 (18 H, br s, <sup>1</sup>Bu), 1.10 (6 H, br t, *J* = 9 Hz, CH<sub>3</sub> of O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.76 (2 H, br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 0.47 (2 H, v br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), -3.21 (18 H, br s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.41 (2 H, v br s, CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar) ppm. IR (NaCl plates, Nujol mull): 1603 (w), 1413 (m), 1362 (m), 1320 (m), 1301 (s), 1243 (s), 1203 (w), 1167 (w), 1134 (w), 1108 (w), 1066 (m), 1029 (s), 985 (s), 913 (w), 834 (s), 768 (m) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>39</sub>H<sub>69</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Sm): C, 57.0 (57.1); N, 2.7 (3.4); H, 8.7 (8.5). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, OEt<sub>2</sub>-free **12**.

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)<sub>2</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}(OEt<sub>2</sub>) (13).** To a solution of Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Py</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (**4**, 0.404 g, 0.518 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise, at RT, a solution of KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.103 g, 0.518 mmol) in toluene (20 mL). The resulting pale yellow solution was stirred for ca. 15 h at RT, after which time a white precipitate had formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the residues were extracted into 3 × 10 mL of a pentane/diethyl ether mixture (4:1 v/v). Cooling to 4 °C, filtration, and careful drying *in vacuo* gave **13** as diffraction-quality crystals. Yield: 0.29 g (59%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299.9 MHz, 343 K): 16.94 (1 H, br s, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 8.62 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 8.51 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 7.74 (1 H, br s, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 6.94 (1 H, br t, *J* = 9 Hz, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 5.47 (1 H, br d, *J* = 9 Hz, NC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), 3.29 (4 H, m, CH<sub>2</sub> of O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23 (2 H, br s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 2.06 (18 H, br s, <sup>1</sup>Bu), 1.54 (18 H, br s,

<sup>1</sup>Bu), 1.22 (2 H, br s, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O or NCH<sub>2</sub>Ar), 1.10 (6 H, t,  $J = 9$  Hz, CH<sub>3</sub> of O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -3.69 (18 H, br s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. The remaining resonance could not be observed due to paramagnetic effects. IR (NaCl plates, Nujol mull): 1602 (m), 1413 (w), 1290 (s), 1240 (s), 1202 (w), 1099 (w), 992 (s), 983 (s), 875 (s), 831 (s) cm<sup>-1</sup>. Anal. Found (calcd for C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sm): C, 58.97 (59.10); N, 4.87 (4.92); H, 7.96 (8.03). The CHN analysis corresponds to rigorously vacuum-dried, OEt<sub>2</sub>-free **13**.

**Sm(O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (14).** To a solution of Sm(O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF) (**3**, 0.401 g, 0.528 mmol) in toluene (15 mL) was added dropwise, at RT, a solution of KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.105 g, 0.528 mmol) in toluene (20 mL). The resulting salmon-pink solution was stirred for ca. 15 h at RT, after which a white precipitate had formed. The volatiles were removed under reduced pressure, and the resulting oily powder was extracted into 3 × 10 mL of a pentane/diethyl ether mixture (4:1 v/v). Cooling to 4 °C gave **14** as a beige, highly sensitive, diffraction-quality crystals. Yield: 0.189 g (43%). <sup>1</sup>H NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 299.9 MHz, 333 K): 8.75 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 8.30 (2 H, s, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>1</sup>Bu), 3.42 (4 H, br s, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.89 (18 H, br s, <sup>1</sup>Bu), 2.05 (18 H, br s, <sup>1</sup>Bu), -0.29 (4 H, br, 2 × CH<sub>2</sub> of NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N or NCH<sub>2</sub>Ar), -3.80 (18 H, br s, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. The remaining resonances could not be observed due to paramagnetic effects. IR (NaCl plates, Nujol mull): 1603 (m), 1413 (s), 1361 (s), 1239 (s), 1202 (m), 1167 (m), 976 (m), 877 (s), 834 (s), 743 (m), 666 (m) cm<sup>-1</sup>. A satisfactory elemental analysis could not be obtained due to the sensitivity of the sample.

**General Procedure for the Polymerization of  $\epsilon$ -CL.** In a glovebox, previously dried and distilled  $\epsilon$ -CL (0.51 g) was weighed into a vial and dissolved in 2 mL of anhydrous toluene. A sufficient quantity of catalyst ( $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{Sm}]_0 = 275$ ) was weighed into a separate vial and dissolved in 0.2 mL of anhydrous THF and 2 mL of anhydrous toluene. The  $\epsilon$ -CL solution was added in one portion with vigorous stirring. After 2 min the polymerization was quenched by addition of a few drops of wet toluene. An aliquot was taken for NMR analysis (determination of conversion). Poly( $\epsilon$ -CL) was precipitated from ethanol (~0 °C, 50 mL), filtered, and dried to constant weight *in vacuo*. Low molecular weight samples for MALDI-ToF MS analysis ( $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{Sm}]_0 = 30:1$ ) were prepared in an analogous way except that the polymerization mixtures were simply evaporated to dryness after 2 min.

**General Procedure for Solution Polymerization of *rac*-LA.** In the glovebox, 0.200 g of *rac*-lactide was weighed into a vial and dissolved in 1.5 mL of anhydrous THF. A sufficient amount of catalyst ( $[\textit{rac}\text{-LA}]_0/[\text{Sm}]_0 = 200$ ) was weighed into a separate vial and dissolved in 0.5 mL of THF. The *rac*-lactide solution was added in one portion with vigorous stirring. After the desired time interval the polymerization was quenched by addition of ca. 0.5 mL drops of wet THF. Samples were evaporated to dryness, and conversions were determined by <sup>1</sup>H NMR integration of the OCHMe resonance relative intensities of the residual *rac*-LA and poly(*rac*-LA). Low molecular weight samples for MALDI-ToF MS analysis ( $[\epsilon\text{-CL}]_0/[\text{Sm}]_0 = 30:1$  (borohydride initiators) or 20:1 (amide initiators)) were prepared as above for  $\epsilon$ -CL.

**Crystal Structure Determinations of Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF)·0.25(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) (2·0.25(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)), Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(BH<sub>4</sub>)(THF)<sub>2</sub>·0.3(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>) (5·0.3(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)), [Sm( $\mu$ -O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (6·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), Sm(O<sub>2</sub>N<sup>OMe</sup>)(N(SiHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(THF)·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (7·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), Sm<sub>2</sub>( $\mu$ -O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(THF) (10), Sm(O<sub>2</sub>N<sup>Pr</sup>)(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(OEt<sub>2</sub>) (13), and Sm(O<sub>2</sub>N<sup>NMe<sub>2</sub></sup>)(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (14).** Crystal data collection and processing parameters are given in Table S1 of the Supporting Information. Crystals were mounted on glass fibers using perfluoropolyether oil and cooled rapidly in a stream of cold N<sub>2</sub> using an Oxford Cryosystems Cryostream unit. Diffraction data were measured using an Enraf-Nonius KappaCCD diffractometer. As appropriate, absorption and decay corrections were applied to the data

and equivalent reflections merged.<sup>96</sup> The structures were solved with SIR92,<sup>97</sup> and further refinements and all other crystallographic calculations were performed using the CRYSTALS program suite.<sup>98</sup> Other details of the structure solution and refinements are given in the Supporting Information (CIF data). A full listing of atomic coordinates, bond lengths and angles, and displacement parameters for all the structures has been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre. See Notice to Authors, Issue No. 1.

**Computational Details.** The calculations were carried out on europium compounds, due to a technical problem of Gaussian03, which cannot handle easily f-in-core RECP with an even number of core electrons (e.g., Nd). Previous studies on the lanthanides series<sup>99,100</sup> have shown that there is very little difference in the reactivity between Nd, Sm, or Eu, especially when dealing with thermodynamic data. Europium was represented with a Stuttgart–Dresden pseudopotential that includes the 4f electrons in core in combination with its adapted basis set.<sup>101</sup> The basis set has been augmented by an f function ( $\alpha = 1.0$ ). Carbon, oxygen, and hydrogen atoms have been described with all-electron 6-31G(d,p) double- $\zeta$  quality basis sets.<sup>102</sup> Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.<sup>103,104</sup> Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions; the nature of the extrema (minima and transition states) were verified with analytical frequency calculations. Connectivity of each transition state was determined while following their intrinsic reaction coordinates (IRC). All the computations were performed with the Gaussian 03 suite of programs.<sup>105</sup> The electronic density was analyzed according to the natural population analysis (NPA) scheme.<sup>106</sup> The NBO analysis on a europium complex was carried out using the technique proposed by Clark et al.<sup>107</sup>

**Acknowledgment.** We thank the EPSRC, the Leverhulme Trust, the Royal Society of Chemistry, the Royal Society, Center Novem, Dolphys Medical, CNRS, and UPS for financial support. L.M. also thanks the Institut Universitaire de France. CalMip (CNRS, Toulouse, France) and CINES (CNRS, Montpellier, France) are acknowledged for use of

(97) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, G.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.

(98) Betteridge, P. W.; Cooper, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1487.

(99) Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1036.

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

(101) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.

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

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

(104) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, W. In *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Dobson, J. F., Vignale, G., Das, M. P., Eds.; Plenum: New York, 1998.

(105) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

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

(107) Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Poli, R. *Organometallics* **2002**, *21*, 5000.

(96) Otwinowski, Z.; Minor, W. *Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode*; Academic Press: New York, 1997.

Article

*Organometallics*, Vol. 29, No. 16, 2010 3621

their calculation facilities. We thank Dr. A. R. Cowley for collecting the X-ray data for compound **7**.

**Supporting Information Available:** Preliminary structure determination of  $[\text{Sm}(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Py}})(\text{BH}_4)]_2$  (**1**), tables of X-ray data collection and processing parameters and full crystallographic data in CIF format for the structure determinations of  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})(\text{BH}_4)(\text{THF})\cdot 0.25(\text{C}_5\text{H}_{12})$  (**2**·0.25(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)),

$\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2\cdot 0.3(\text{C}_5\text{H}_{12})$  (**5**·0.3(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)),  $[\text{Sm}(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{BH}_4)]_2\cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  (**6**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{OMe}})\{\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2\}(\text{THF})\cdot \text{C}_5\text{H}_{12}$  (**7**·C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>),  $\text{Sm}_2(\mu\text{-O}_2\text{N}^{\text{Pr}})_2(\text{O}_2\text{N}^{\text{Pr}})(\text{THF})$  (**10**),  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{Py}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{OEt}_2)$  (**13**), and  $\text{Sm}(\text{O}_2\text{N}^{\text{NMe}_2})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$  (**14**), additional MALDI-ToF mass spectra, and Cartesian coordinates and energies for the computed structures. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

### 2.1.3 Discussion et profil réactionnel

Dans cet article, une très large partie est consacrée à l'expérience. La partie théorique à laquelle nous avons participé ne concerne que l'explication du mécanisme de l'insertion du premier monomère de lactide.

D'après les résultats des expériences, on remarque premièrement que les catalyseurs donnent des poly lactides avec des tacticités disparates. Les études RMN menées sur les chaînes de polymères ont montré un enchainement hétérotactique des monomères et un mélange racémique sur les chaînes. On constate donc qu'il n'y a pas de préférence entre les différents isomères du lactide : on ne trouve pas d'énantiosélectivité dans cette réaction. De plus, il a été observé une meilleure réactivité de la part des borohydrures sur la polymérisation par ouverture de cycle des deux cycloesters utilisés et plus particulièrement si le ligand est le  $NMe_2$ . Le ligand semble donc jouer un rôle important dans le processus de polymérisation. Mais le phénomène le plus notable dans la polymérisation du lactide est donnée par l'analyse de bouts de chaînes par spectroscopie de masse MALDI ToF : certaines chaînes présentent une terminaison aldéhydique parmi des chaînes en terminaisons alcooliques largement majoritaires. En suivant le mécanisme de polymérisation, on peut s'apercevoir que cette terminaison est déterminée par l'étape de première insertion. En effet, le mécanisme de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone et du lactide est un mécanisme d'insertion dans la liaison métal-oxygène. Avec un tel procédé, le premier monomère inséré se retrouve être le dernier monomère de la chaîne polymérique.

Par conséquent, notre but a été de déterminer un mécanisme réactionnel valable pouvant expliquer la formation non seulement des terminaisons alcooliques mais surtout des terminaisons aldéhydiques. Pour cela, nous avons effectué des calculs sur la réaction entre le L-lactide (avec vérification des barrières pour le R-lactide, pour la côté non-stéréosélectif) et le catalyseur le plus performant, à savoir le  $Sm(O_2N^L)(BH_4)(THF)$  que l'on a modélisé par le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$ .

Le profil suivant a été déterminé pour l'insertion d'un monomère de lactide dans le processus de polymérisation par ouverture de cycle catalysée par le complexe  $N_2O_2EuBH_4$  [figure 2.1]. Il s'agit d'un processus multi-étapes avec plusieurs voies pour obtenir les différentes terminaisons : deux voies menant au produit alcoolique et une voie pour le produit aldéhydique. On retrouve quelques étapes de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone : l'attaque nucléophile par un des hydrides du groupement  $BH_4^-$  (ET à 21 kcal.mol<sup>-1</sup>) ; le piégeage du  $BH_3$  par l'oxygène extracyclique (ET à 16.6 kcal.mol<sup>-1</sup>) et l'ouverture du cycle avec un second transfert d'hydrogène simultané (ET à 22 kcal.mol<sup>-1</sup>). Toutes ces barrières sont cinétiquement accessibles. Cependant, on a pu déterminer un chemin réactionnel qui, à partir du piégeage du  $BH_3$ , permet d'ouvrir le cycle et de transférer l'hydrogène en deux étapes avec des états de transition à 15.3 et 17.5 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement. Et, il est "possible" de faire piéger (ou de décoordonner) le  $BH_3$  après l'ouverture de cycle pour empêcher la réduction de la cétone et ainsi garder la forme aldéhydique.

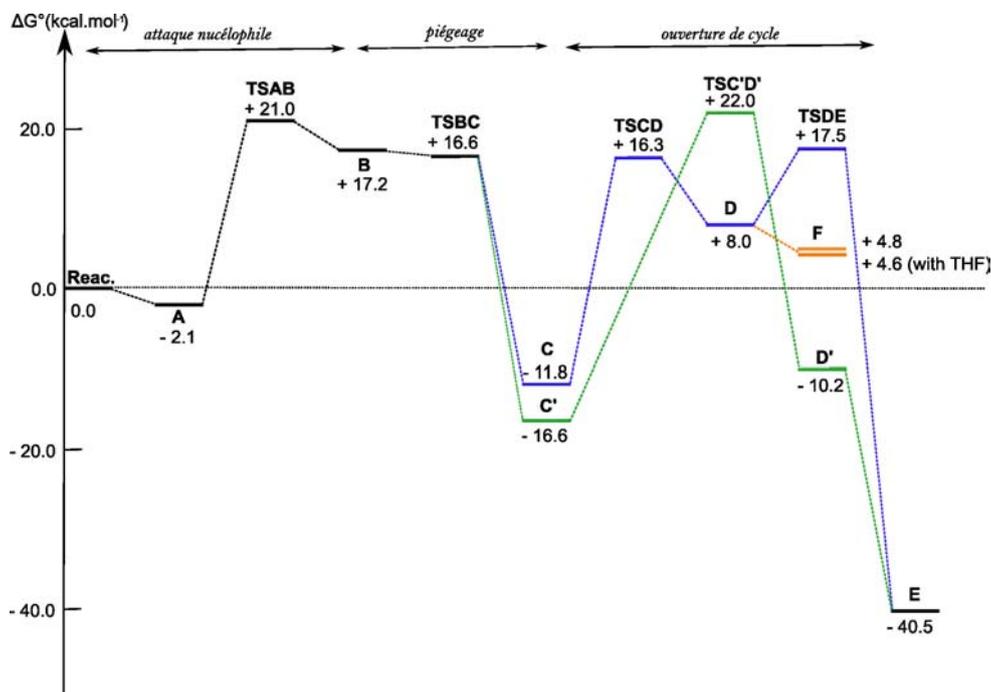


Fig. 2.1: Profil réactionnel pour la polymérisation du lactide par le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$

### 2.1.3.1 Voie classique menant à la terminaison Alcool

Cette voie (des réactifs au produit **E** en passant par l'état de transition **TSC'D'**) ressemble au chemin réactionnel établi pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone [figure 2.2]. Une grande différence apparaît cependant : le piégeage n'est pas le résultat direct de l'attaque nucléophile d'un hydrure du  $BH_4^-$  mais d'un état de transition supplémentaire. De plus, ces deux états de transition sont plus bas en énergie que l'état de transition unique pour la lactone : 21 et 16.5 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement pour l'ET d'attaque nucléophile et celui du piégeage contre 32.2 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'étape unique avec l' $\epsilon$ -caprolactone. Le système évolue vers un adduit fortement stabilisé (**C'**) à -16.6 kcal.mol<sup>-1</sup> pour parvenir à l'état de transition d'ouverture de cycle avec un transfert du deuxième hydrure simultané (**TSC'D'**). Cet ET est bien accessible cinétiquement à 22 kcal.mol<sup>-1</sup> et conduit à un adduit **D'** qui, par une meilleure isomérisation, donne le produit **E**. Ce produit est le résultat de la première insertion de monomère, thermodynamiquement stable (énergie à -40.5 kcal.mol<sup>-1</sup>) dont la chaîne se termine par la fonction  $-CH(Me)CH_2OBH_2$ . L'ensemble de la réaction est favorable et rendra le processus de polymérisation encore actif tant qu'il n'y aura pas de défauts de réactifs (défaut de lactide ou catalyseur encombré). Après les multiples insertions des monomères suivants entre le catalyseur et la chaîne polymérique croissante, il suffira de réaliser une hydrolyse :  $-CH(Me)CH_2OBH_2 + H_2O \rightarrow -CH(Me)CH_2OH + BH_2OH$  pour obtenir le polymère avec le bout de chaîne ayant une fonction hydroxyle.

### 2.1.3.2 Seconde voie Alcool en deux étapes

Après l'ET de piégeage, une autre forme isomère de l'adduit, moins stable, peut être trouvée [figure 2.3]. Le groupe  $BH_3$  ne fait pas d'interaction avec le métal, ce qui rend le système un peu plus haut en énergie (**C**) (-11.8 kcal.mol<sup>-1</sup> au lieu de -16.6 kcal.mol<sup>-1</sup> pour l'adduit **C'**). Mais cet adduit peut mener à un autre ET qui correspond à l'ouverture simple du cycle (**TSCD**). Cet état de transition est accessible avec une énergie de 15.3 kcal.mol<sup>-1</sup> puis est suivi d'un adduit (**D**) relativement stabilisé à 8

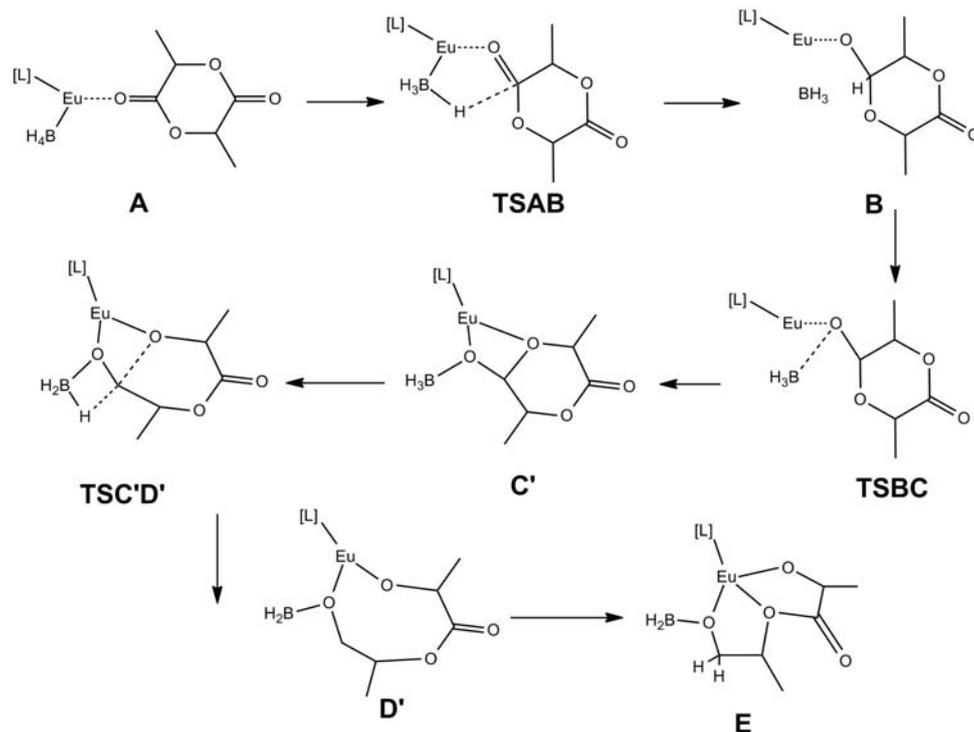


Fig. 2.2: Schéma des étapes du profil réactionnel : première voie menant la terminaison alcool

kcal.mol<sup>-1</sup> et d'un ET de second transfert d'hydrogène accessible à 17.5 kcal.mol<sup>-1</sup>(**TSDE**). Enfin, le système évolue vers le produit **E** déjà décrit dans la voie classique. Au regard des différents étapes et barrières, on pourrait penser que ce mécanisme serait le plus favorable car les états de transition sont plus bas en énergie que l'état de transition unique pour l'ouverture et le second transfert **TSC'D'**. Cependant, l'adduit **C** est moins stable que l'adduit **C'** et reste un passage obligé pour accéder à l'ouverture simple. Devant l'écart faible entre ces deux adduits, environ 5 kcal.mol<sup>-1</sup>, nous sommes obligés de constater que les deux voies menant au produit alcoolique sont compétitives et peuvent très bien se produire simultanément.

### 2.1.3.3 Voie menant à la terminaison Aldéhyde

Après avoir découvert deux façons différentes de réaliser une chaîne polymérique en terminaisons alcool, il a fallu rechercher une façon d'obtenir l'aldéhyde en fin de chaîne. Si l'on observe les étapes du processus, la fonction aldéhyde n'apparaît que si le deuxième transfert n'a pas lieu (pas de réduction de la cétone) [figure 2.4]. En effet, une terminaison  $-CH(Me)CHO$  n'apparaît que si l'on garde le premier transfert d'hydrure. On doit alors conserver la forme  $-CH(Me)CHOBH_3$  et supprimer le groupement  $BH_3$  tout en ouvrant le cycle. Ainsi, on ne peut pas partir sur la voie classique car elle produit le second transfert en même temps que l'ouverture de cycle. En revanche, sur la seconde voie, celle en deux étapes, il existe un point stationnaire intéressant sur la surface d'énergie potentielle : l'adduit **D**. Il est le résultat de l'ouverture de cycle après avoir transféré un hydrure et le deuxième transfert n'a pas encore eu lieu : le bout de la chaîne est donc encore sous la forme  $-CH(Me)CHOBH_3$ . C'est à partir de ce point que nous avons cherché à garder la forme aldéhyde du système. Pour cela, nous nous sommes mis à la recherche d'un état dissociatif. Comme pour la plupart des états dissociatifs, nous n'avons pas pu localiser un état de transition et l'on suppose que la barrière est faible. La dissociation à partir de l'adduit **D** est exergonique de 3.2 kcal.mol<sup>-1</sup> pour mener au produit **F** (situé à 4.8 kcal.mol<sup>-1</sup> au-dessus du niveau énergétique des réactifs). Comme la plupart des réactions se déroule dans du solvant

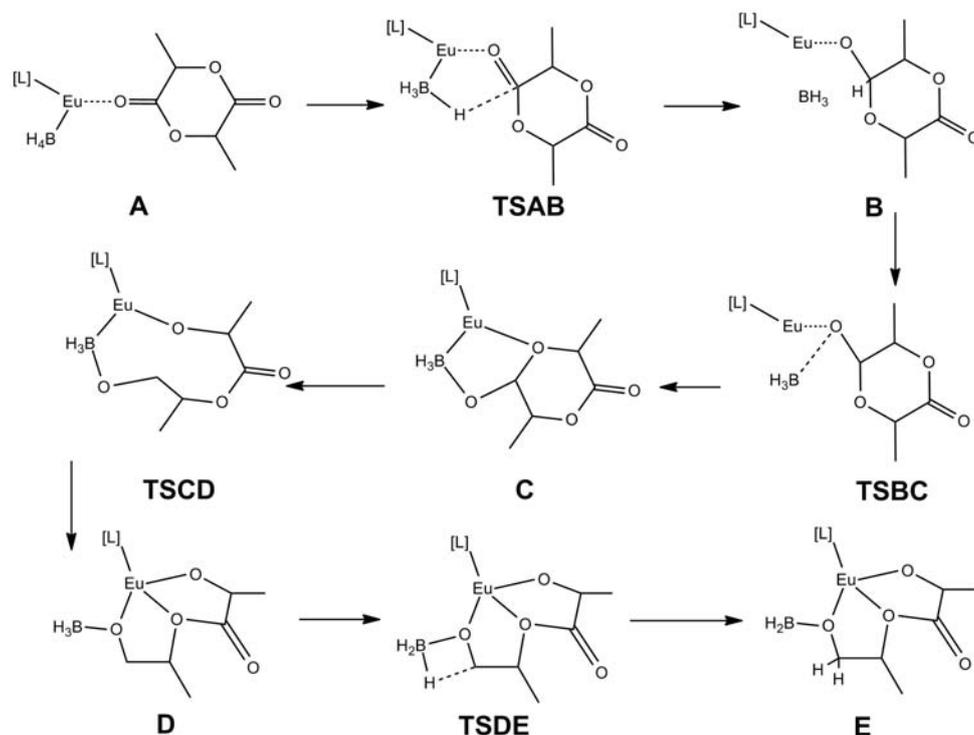


Fig. 2.3: Schéma des étapes du profil réactionnel : seconde voie menant la terminaison alcool

(le tétrahydrofurane THF dans notre cas), nous avons calculé la dissociation du  $BH_3$  et la formation de l'adduit  $BH_3 - THF$  : cette réaction est exergonique aussi mais de  $3.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  seulement (ce qui place le système à une énergie de  $4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport à la voie d'entrée). On peut supposer qu'un excès de solvant pourra déplacer l'équilibre vers la formation de l'adduit  $BH_3 - THF$  et ainsi abaisser le niveau énergétique. Le produit Aldéhyde est donc difficile à former. Mais au final, il semble qu'il sera plus favorable à l'adduit **D** de transférer un autre hydrure pour former le produit Alcool **E**. Cela explique bien l'apparition de traces de produits avec une terminaison Aldéhyde dans une phase prépondérante de terminaisons Alcool.

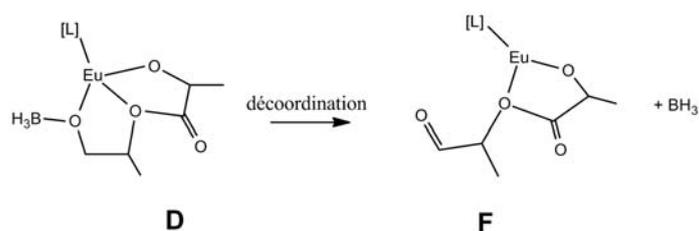


Fig. 2.4: Schéma des étapes du profil réactionnel : voie menant à la terminaison aldéhyde

## 2.2 Polymérisation du lactide avec le catalyseur biphosphinimino

Le catalyseur lanthanidique, théoriquement et expérimentalement, a réussi à polymériser le lactide. Nous avons voulu vérifier si le lactide était polymérisable aussi avec le catalyseur biphosphinimino  $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2Y(BH_4^-)_2\}$ , catalyseur métallique du bloc *d*. Nous avons donc réalisé des calculs pour déterminer un profil réactionnel possible que l'on pourra comparer avec celui obtenu avec le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$ .

### 2.2.1 Profil réactionnel

Le profil réactionnel de la première insertion d'un lactide dans le processus de polymérisation a été déterminé ci-après [figure2.5].

La formation du produit en terminaison  $-CH(Me)CH_2OBH_2$  peut se produire à partir de deux voies différentes, comme dans le cas du catalyseur de lanthanide. Dans la première partie du profil réactionnel, nous passons par deux états de transition correspondant à l'attaque nucléophile d'un hydrure d'un des groupements borohydrures (**TSAB** à  $13.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et le piégeage du groupe  $BH_3$  restant par l'oxygène extracyclique (**TSBC** à  $15.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Après le piégeage, deux voies sont possibles. La première voie avec l'ouverture de cycle et le second transfert d'hydrogène simultané ne présente qu'un seul ET (**TSC'E** à  $26.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). La seconde voie décrit les mêmes phénomènes mais en deux étapes avec des ET à  $17.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**TSCD**) pour l'ouverture simple et à  $17.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**TSDE**) pour le transfert d'hydrogène. L'ensemble du phénomène est cinétiquement accessible : tous les états de transition ont une énergie inférieure à  $30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Enfin le produit ouvert en terminaison  $-CH(Me)CH_2OBH_2$  est obtenu et est thermodynamiquement stable à  $43.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

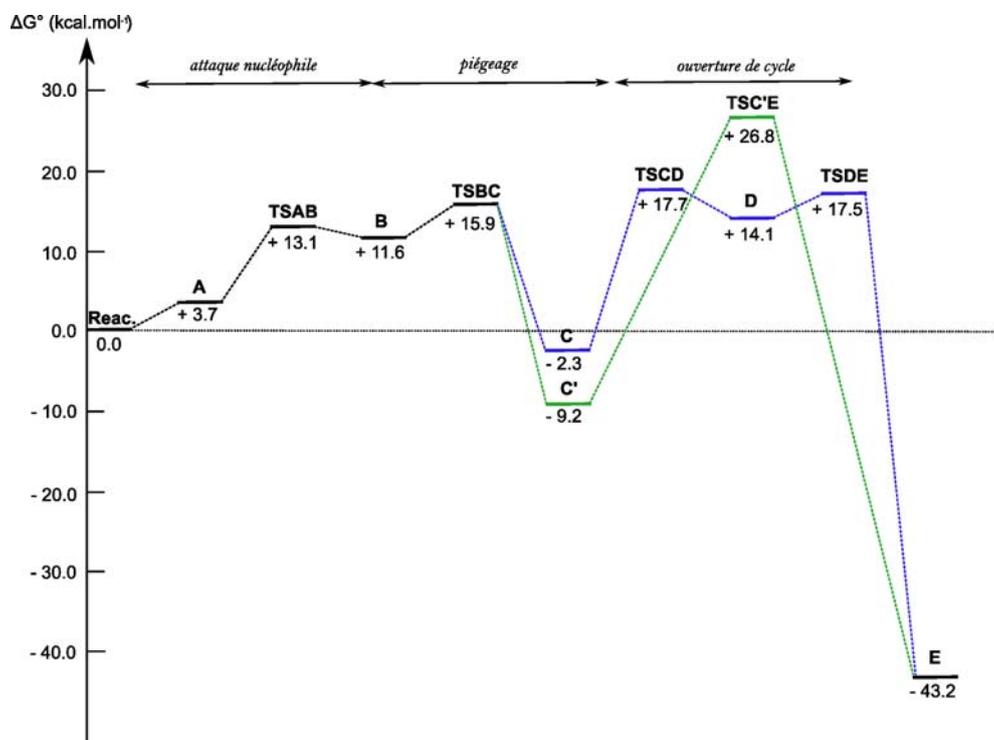


Fig. 2.5: Profil réactionnel de la polymérisation du lactide par le complexe biphosphinimino

### 2.2.2 Attaque nucléophile - Piégeage

Pour cette première partie de la réaction, qui est commune aux deux voies, les réactifs sont mis en réaction et font un adduit de coordination (**A**) légèrement endothermique à  $3.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Dans cette conformation, le lactide se coordonne au métal par l'intermédiaire de son oxygène extracyclique ( $d_{Y-O} = 2.45 \text{ \AA}$ ) [figure2.6 a)]. En effet, les analyses NBO montrent qu'un des doublets non-liants crée une forte interaction avec l'Yttrium avec plusieurs contributions de donations électroniques. De plus, cet oxygène est toujours hybridé  $sp$  car sa liaison double est toujours maintenue avec le carbone du cycle. Par ailleurs, ce carbone n'est pas pyramidalisé. Quant aux borohydrures, l'un d'eux passe de la position  $\eta^3$  à  $\eta^2$ . Le bore se retrouve au centre d'un tétraèdre avec deux hydrogènes pointant vers le métal (on voit une forte implication de ces liaisons  $B \dots H$  dans la stabilisation du métal avec d'impor-

tantes donations électroniques) et deux hydrogènes en position opposée, dont l'un,  $H_T$ , se place face au lactide ( $d_{C-H} = 2.86 \text{ \AA}$ ) et le second en retrait. Au niveau angulaire,  $Y\hat{B}H_T = 134.5^\circ$ .

Le système évolue vers l'état de transition de l'attaque nucléophile (**TSAB**) à  $13.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'oxygène extracyclique vient se rapprocher du métal à  $2.26 \text{ \AA}$  et le groupe  $BH_4^-$  bascule pour faire pointer l'hydrogène  $H_{t1}$  vers le carbone :  $Y\hat{B}H_{t1} = 96.5^\circ$  et  $d_{C-H} = 1.45 \text{ \AA}$  [figure 2.6 b)]. D'ailleurs, la somme des angles autour du carbone a évolué pour montrer un début de pyramidalisation : on passe de  $360^\circ$  à  $346.5^\circ$ . Au niveau électronique, on remarque toujours une forte participation des liaisons  $B \dots H$  en donations vers le métal. En revanche, l'oxygène extracyclique vient récupérer et allonger la double liaison  $C = O$  pour obtenir un troisième doublet non-liant : la distance  $O \dots C$  passe de  $1.22$  à  $1.27 \text{ \AA}$ . Ce changement du nombre de doublets autour de l'oxygène renforce un peu plus son interaction avec le métal et explique ainsi son rapprochement. L'adduit qui est produit à partir de cet ET est légèrement stabilisé à  $11.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . On y observe l'allongement de la liaison  $O \dots C$  qui est désormais à  $1.31 \text{ \AA}$ , un léger rapprochement de l'oxygène vers le métal à une distance de  $2.23 \text{ \AA}$  et une participation à la stabilisation de l'Yttrium par l'oxygène intracyclique grâce à un de ses doublets (le cycle s'est quasiment retourné pour que l'oxygène intracyclique se rapproche du métal) [figure 2.7 a)]. Toutefois, une grande différence apparaît : après le transfert total de l'hydrogène  $H_{t1}$ , le groupe  $BH_3$  restant s'est totalement décoordonné du métal : il est devenu totalement plan et se retrouve presque dans le prolongement de la liaison  $C \dots H_T$  ( $B\hat{H}_{t1}C = 163^\circ$ ) à une distance de  $1.52 \text{ \AA}$  de l'hydrogène  $H_{t1}$ .

Ce groupe  $BH_3$  n'étant pas cinétiquement stable seul, il est nécessaire qu'il se fasse piéger. Pour cela, un état de transition intervient à  $15.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**TSBC**) et correspond au piégeage du groupe  $BH_3$  restant par l'oxygène extracyclique [figure 2.7 b)]. En effet, celui-ci possède toujours trois doublets non-liants et un seul suffirait à récupérer le  $BH_3$  par l'orbitale vacante du bore. Lors de cet ET, la liaison  $B \dots O$  n'est pas encore créée. Cependant, l'oxygène maintient toujours ces trois doublets non-liants qui participent, d'après l'analyse NBO au second ordre, à la stabilisation du métal. Mais le groupe  $BH_3$  s'est déplacé en se rapprochant de l'oxygène. On peut l'observer grâce à l'angle  $B\hat{H}_{t1}C$  qui est devenu plus fermé en passant à  $138.8^\circ$  et à la distance  $d_{B-H} = 2.56 \text{ \AA}$ . En ce qui concerne le reste de la molécule, l'oxygène se rapproche de nouveau du métal à une distance  $d_{Y-O} = 2.08 \text{ \AA}$  donne plus au métal. Ce rapprochement induit aussi une élongation de la liaison  $O \dots C$  à  $1.35 \text{ \AA}$ . Enfin, la contribution de l'oxygène intracyclique pour le métal a disparu, temporairement.

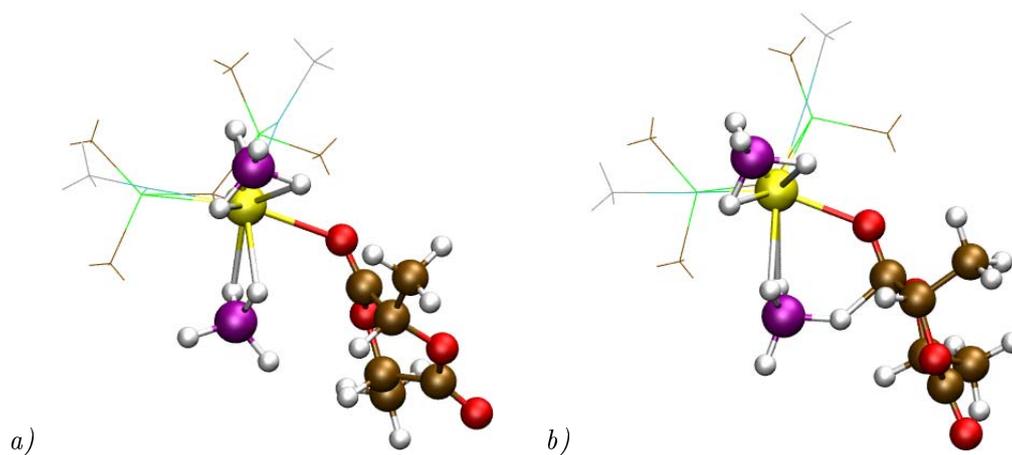


Fig. 2.6: Représentations : a) adduit **A** ; b) état de transition **TSAB**

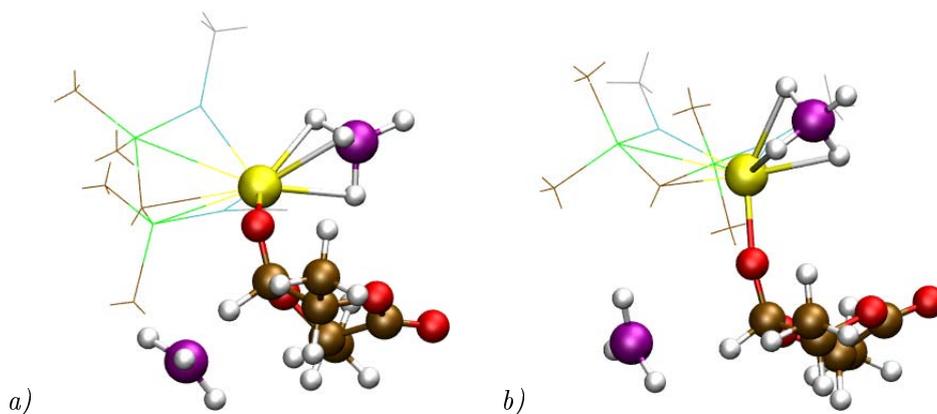


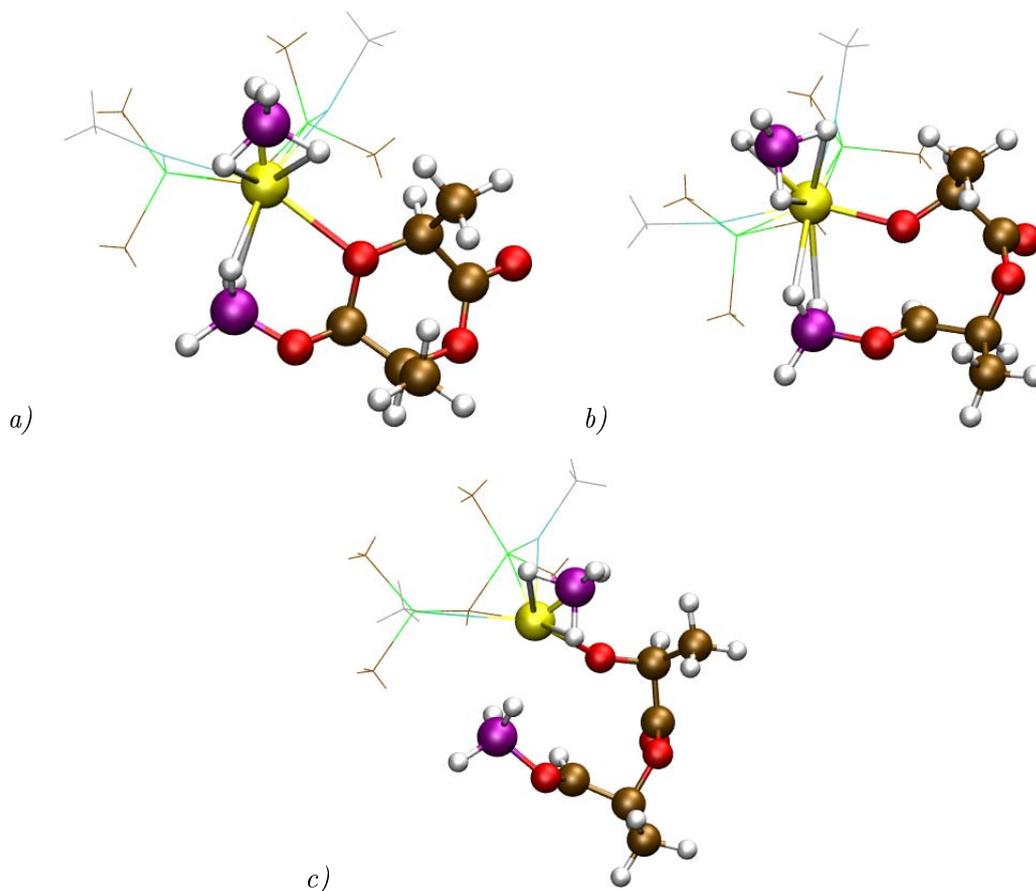
Fig. 2.7: Représentations : a) adduit **B** ; b) état de transition **TSBC**

### 2.2.3 Ouverture de cycle et transfert d'hydrogène en deux étapes

Une fois le  $BH_3$  piégé par l'oxygène, il faut maintenant ouvrir le cycle [figure 2.9]. L'ET de piégeage mène à un adduit qui va préparer l'ouverture. L'adduit (**C**) est le premier niveau d'énergie qui passe sous le niveau des réactifs à  $-2.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [figure 2.8 a)]. Pour cet état stationnaire, l'oxygène extracyclique ne participe plus à la stabilisation du métal : les deux liaisons  $B \dots H$ , avec les hydrogènes pointant vers le métal, vont ainsi remplacer la contribution de l'oxygène. Celui-ci va alors perdre un des trois doublets pour créer une liaison dative avec le bore ( $d_{B-O} = 1.48 \text{ \AA}$ ), bore qui se retrouve pyramidalisé ( $325^\circ$ ). On peut observer une torsion du cycle qui ramène l'oxygène extracyclique proche du métal, à  $2.52 \text{ \AA}$  et aussi une donation importante de ses doublets vers l'Yttrium. Enfin, la liaison entre le C et l'O est allongée de  $0.08 \text{ \AA}$ .

Le système évolue bien vers une ouverture de cycle, au niveau de l'état de transition (**TSCD**) situé à  $17.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [figure 2.8 b)]. Cette fois, l'état de transition est bien retardé vu que le cycle est déjà bien ouvert :  $d_{C-O} = 2.26 \text{ \AA}$ . L'oxygène intracyclique vient de récupérer les électrons de la liaison avec le carbone : il se retrouve avec trois doublets non-liants, avec l'un desquels il entre en interaction avec le métal par donation électronique. Le carbone du cycle se retrouve dans une position où il est trivalent : l'analyse NBO montre la formation d'une liaison double avec l'oxygène extracyclique (qui est lié au groupe  $BH_3$ ) par perte d'un de ses propres doublets. De plus, au niveau géométrique, cette

liaison double est bien réelle vu que la distance  $d_{C-O}$  a été raccourcie à  $1.25\text{\AA}$ , caractéristique d'un liaison double  $C=O$ . Le résultat de cet état de transition nous mène vers un adduit légèrement plus stable (**D**) à  $14.1\text{ kcal.mol}^{-1}$  [figure 2.8 c)]. Le cycle est vraiment bien ouvert : la distance entre le carbone et l'oxygène intracyclique est de  $3.13\text{\AA}$ . De plus, les interactions provenant des liaisons  $B\dots H$  ont quasiment disparu : elles se retrouvent à un niveau de donation électronique très faible.



**Fig. 2.8:** Représentations : a) adduit **C** ; b) état de transition **TS<sub>CD</sub>** ; c) adduit **D**

Après avoir ouvert le cycle, un nouvel (et dernier pour ce processus d'insertion) état de transition intervient : il permet de transférer le deuxième hydrogène sur le carbone afin de réduire la cétone. Cet ET est obtenu pour une énergie pas très élevée par rapport à l'ET précédent (**TS<sub>DE</sub>** à  $17.5\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [figure 2.10 a)]. Le groupe  $BH_3$  s'est retourné pour placer un hydrogène face au carbone et faciliter ainsi un second transfert. Ce second hydrogène à transférer,  $H_{t2}$ , se retrouve à  $2.08\text{\AA}$  du carbone mais reste encore sous influence du bore : distance  $d_{B-H_{t2}} = 1.23\text{\AA}$  et  $\widehat{OBH_{t2}} \simeq 90^\circ$ . De plus, l'oxygène, qui retient le groupe  $BH_3$ , maintient sa double liaison avec le carbone et garde une forte interaction avec le groupe  $BH_3$ , interaction traduite par une donation donneur-accepteur et non plus d'une liaison covalente.

Cet ET conduit au produit (**E**), thermodynamiquement très stable à  $-43.2\text{ kcal.mol}^{-1}$  [figure 2.10 b)]. Le transfert s'est bien produit et le groupe  $BH_2$  restant recrée une liaison avec l'oxygène extracyclique qui perd sa liaison double avec le carbone. Pour se stabiliser de nouveau, des donations proviennent de l'oxygène intracyclique (qui a conservé ses trois doublets non-liants) et de l'oxygène extracyclique portant le groupe  $BH_2$  et faisant une liaison simple avec le carbone (cet oxygène possède

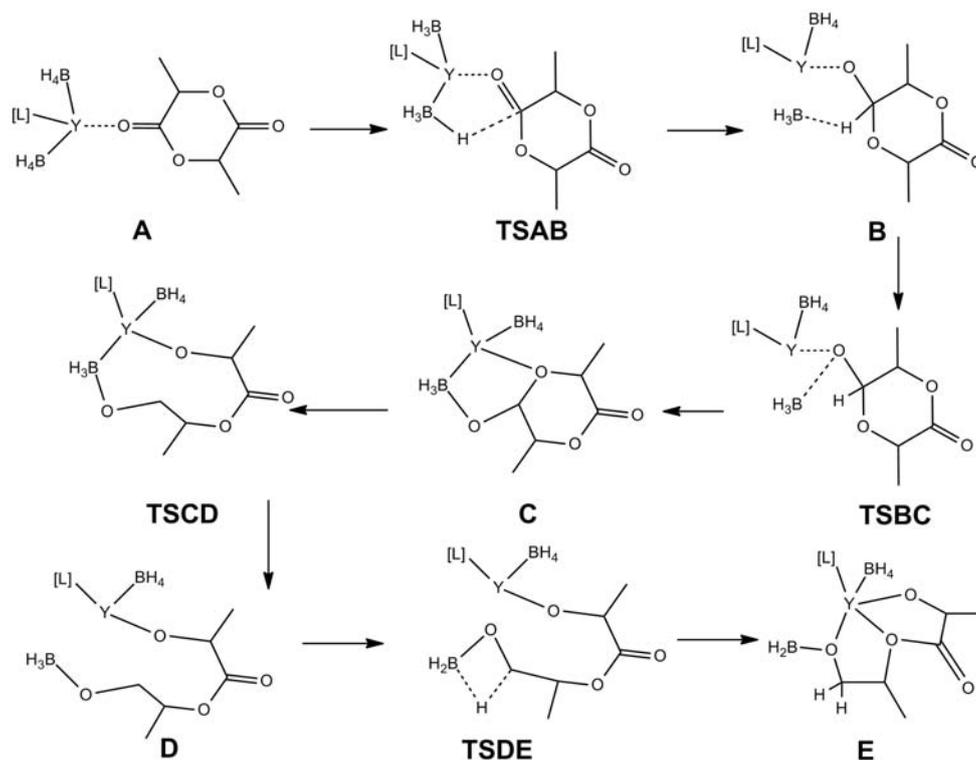


Fig. 2.9: Schéma des étapes du profil réactionnel : première voie menant à la terminaison alcool

ainsi deux doublets non-liants). Mais, fait nouveau dans cette réaction : l'autre oxygène extracyclique (celui de la seconde fonction ester du lactide) intervient et interagit avec le métal : il se retrouve à 2.61Å de l'Yttrium et un de ses doublets effectue une donation assez importante au métal. Finalement, nous trouvons une formation tridentate avec trois oxygènes qui interagissent avec l'Yttrium.

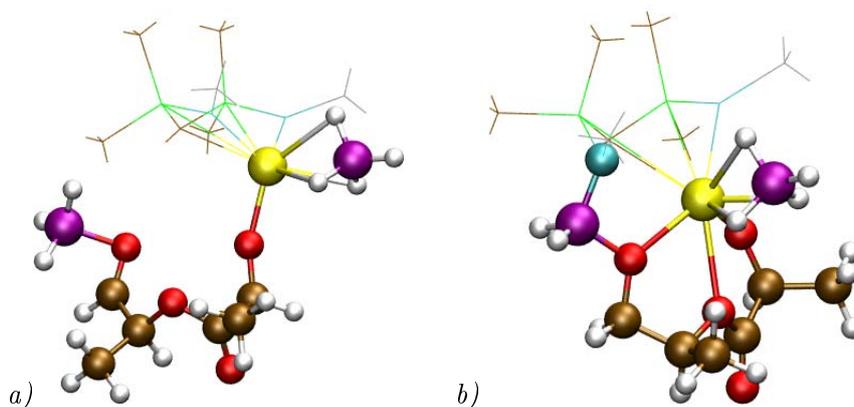


Fig. 2.10: Représentations : a) état de transition *TSDE*; b) produit *E*

#### 2.2.4 Ouverture de cycle et transfert d'hydrogène simultané

En comparant avec la réaction utilisant le catalyseur d'Europium, nous avons cherché une deuxième voie en une seule étape [figure 2.12]. Nous avons trouvé, après l'ET de piégeage un nouvel adduit, un peu plus stable que l'adduit (C), situé à  $-9.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (C') [figure 2.11 a)]. Contrairement à son homologue, l'adduit (C') ne présente pas d'interaction de l'oxygène intracyclique avec le métal. Cependant, l'oxygène extracyclique, lui, interagit avec l'Yttrium au moyen d'un doublet non-liant. De

plus, il se retrouve plus près dans ce cas :  $d_{Y-O} = 2.27\text{\AA}$  dans (**C'**) alors que  $d_{Y-O} = 3.48\text{\AA}$  dans (**C**). Les liaisons  $B \dots H$  participent toujours à la stabilisation du métal par l'intermédiaire de donations électroniques. Étant donné que l'oxygène intracyclique ne s'est pas rapproché du métal, le cycle n'a pas eu à se tordre et donc il y a moins d'effets stériques : le système est plus stable que l'adduit (**C**).

La réaction se poursuit vers un ET haut en énergie, le plus haut de la réaction, à  $26.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**TSC'E**) : il s'agit de l'état de transition qui va permettre au cycle de s'ouvrir et d'effectuer la réduction de la cétone en même temps, en transférant le deuxième hydrogène vers le lactide [figure 2.11 b)]. Au cours de cet ET, le groupe  $BH_3$  a cessé d'interagir avec l'Yttrium pour pouvoir placer correctement l'hydrogène,  $H_{t2}$ , prêt à être transféré. Cet hydrogène se place à  $1.69\text{\AA}$  du carbone et avec l'oxygène intracyclique, ils semblent former un alignement :  $H_{t2}\hat{C}O = 168.2^\circ$ . Cette fois, l'oxygène intracyclique vient remplacer le manque d'interactions de liaisons  $B \dots H$  en offrant des donations provenant de ses doublets. Puis il a complètement permis au cycle de s'ouvrir vu qu'il a récupéré les électrons de la liaison qu'il formait avec le carbone : l'oxygène se retrouve avec trois doublets non-liants et le carbone avec une orbitale vacante, selon les analyses NBO. De plus, la distance entre carbone et oxygène est conséquente :  $d_{C-O} = 2.08\text{\AA}$ . L'arrivée de l'hydrogène  $H_{t2}$  sur le carbone et la rupture de la liaison  $C \dots O$  semblent aller de paire : l'un entraîne l'autre et vice-versa. Malgré tout et bien que cet ET mène au produit décrit dans la voie à deux étapes, cet état de transition reste très limitant pour la réaction et il semble plus favorable d'effectuer l'ouverture cyclique et le second transfert en deux étapes.

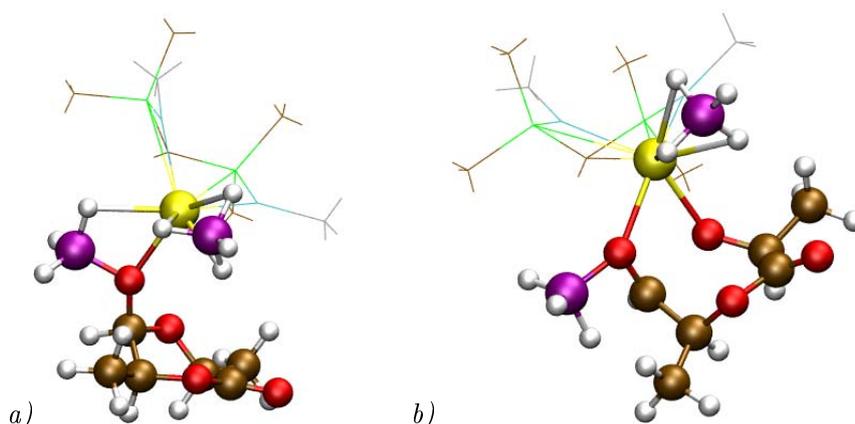


Fig. 2.11: Représentations : a) adduit **C'** ; b) état de transition **TSC'E**

## 2.3 Polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le catalyseur $N_2O_2EuBH_4$

### 2.3.1 Contexte de l'étude

Précédemment, nous avons pu voir que le catalyseur de type  $N_2O_2EuBH_4$  rendait la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone et du lactide favorables. Nous allons alors l'utiliser sur le méthacrylate de méthyle car il a été montré que les complexes borohydrures de lanthanides de type métallocène, notamment avec le Samarium, ne parvenaient pas à le polymériser<sup>213</sup>. Nous espérons ainsi soit retrouver le même phénomène, soit, à l'inverse, trouver un mécanisme de polymérisation pour le MMA. Nous allons donc déterminer les étapes-clés du processus : insertion et attaque nucléophile, piégeage du groupe  $BH_3$  et enfin la formation du complexe céto-énolate par l'insertion d'un deuxième motif de MMA.

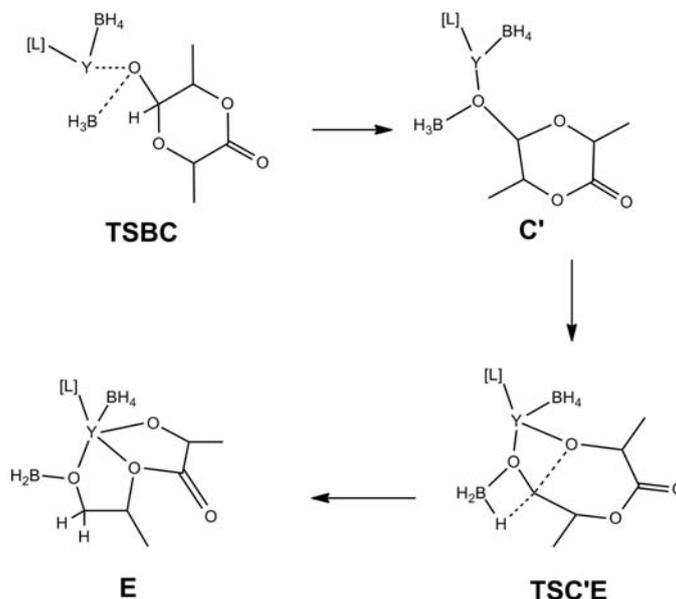


Fig. 2.12: Schéma des étapes d'ouverture : seconde voie menant à la terminaison alcool

Nous avons pu réaliser ce travail avec l'équipe du Professeur P. Mountford qui a réalisé les expériences de polymérisation. En revanche, contrairement au lactide et à l' $\epsilon$ -caprolactone, le catalyseur utilisé n'est plus tout à fait le même. En effet, le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  avec comme ligand une amine  $NMe_2$  [ $N^{NMe_2}NO_2EuBH_4$ ] n'est pas efficace pour cette réaction, en contraste avec un très bon comportement cinétique du catalyseur ayant la pyridine à la place de l'amine [ $N^{Py}NO_2EuBH_4$ ]. Ce comportement a été observé au niveau expérimental. Ainsi donc, nous avons aussi modifié notre catalyseur pour coller au mieux avec l'expérience. L'ensemble de ces résultats est regroupé dans une publication, qui est en cours de soumission, dans laquelle nous expliquons le mécanisme réactionnel obtenu par DFT après les résultats expérimentaux de polymérisation du MMA avec le catalyseur. Encore une fois, cette publication fait l'objet d'une coopération entre la théorie et l'expérience.

### 2.3.2 Article

Article en cours de finition, à soumettre prochainement, intitulé : Polymerization of MethylMethacrylate (MMA) by bis(phenolate)amine-supported samarium borohydride complexes : an experimental and DFT study.

Auteurs : Hellen E. Dyer, Nicolas Susperregui, Fanny Bonnet, Andrew D. Schwarz, Laurent Maron, Philip Mountford

# Polymerization of MethylMethacrylate (MMA) by bis(phenolate)amine-supported samarium borohydride complexes: an experimental and DFT study

Hellen E. Dyer,<sup>a</sup> Nicolas Susperregui,<sup>b</sup> Fanny Bonnet,<sup>a</sup> Andrew D. Schwarz,<sup>a</sup> Laurent Maron,<sup>b,\*</sup> and Philip Mountford<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Department of Chemistry, Chemistry Research Laboratory, University of Oxford, Mansfield Road, Oxford OX1 3TA, U.K. Email: philip.mountford@chem.ox.ac.uk;*

<sup>b</sup> *Université de Toulouse; INSA, UPS; LPCNO, 135 avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France. Email: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr.*

## Abstract

To be inserted.

## Introduction

Poly-MethylMethacrylate(MMA) is a transparent plastic whose applications include use as a shatterproof replacement for glass and controlling its polymerisation appears to be very attractive. Moreover, as MMA is an achiral molecule, search for catalysts which play a role in stereoselectivity is of interest. Indeed, the properties, and so the applications, of the resulting polymeric material are defined by the stereochemistry of the polymer chains.<sup>1</sup>The polymerization of methacrylates and acrylates with rare earth initiators has been extensively reviewed along with other polar monomers and also non polar monomers.<sup>2</sup> The postulated reaction mechanism defined ester enolates as active species in MMA polymerization. Side reactions can be involving: (i) nucleophilic attack of the ester enolate on the ester group of the monomer or the polymer chain and (ii) aggregation of the ester enolates which broaden the molecular weight distribution of the polymeric material and lead to non-living systems.<sup>3</sup> As an example, organolithium initiators can polymerize MMA in a living fashion at positive temperature using hydrocarbon solvents.<sup>4</sup>

As already mentioned the control of the tacticity is of great interest and is reported to be influenced by subtle effects (nature of the complex, charge of the complex, solvent, steric hindrance...). For example, syndiotactically enriched poly(MMA) is prepared with the highly active anionic complexes  $[\{\text{Me}_2\text{Si}(\text{NPh})_2\}\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2][\text{Li}(\text{DME})_3]$ ,<sup>5</sup> where Ln= Yb and Sm; R= H / Ln= Yb; R= Me, in THF at room temperature but change in stereoselectivity may appear, due to the coordination of THF.<sup>6</sup> Similarly, the mixture of cationic species, like  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+$  and  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  and also one component cationic ansa-linked catalyst  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_9\text{H}_7)\}\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  can affect the polymerization of MMA with different stereoselectivities.<sup>2(b),7</sup> Marks *et al.* report for a series of ansa-linked, cyclopentadienyl supported lanthanocene alkyl and amido complexes, the changes in the steric hindrance can have on the stereoselectivity of MMA polymerization.<sup>8</sup> In the early 1990's Yasuda *et al.* reported the living polymerization of MMA with trivalent lanthanocene complexes of the type,  $\text{Cp}^*_2\text{LnR}$  where Ln = Sm, Yb, Y and Lu and R = H or Me.<sup>2(b,d-e)</sup> The apparent rate of polymerization increases with the metal ionic radius and decreases with a raise in the steric demands of the cyclopentadienyl ligands. For the first time, the obtained results were encouraging: excess of 99 % conversion, short polymerization reaction times, large  $M_n$  values, narrow PDIs and a high degree of syndiotactic enrichment (Similar levels of syndiotacticity have been reported with more traditional initiators like bulky alkyllithium, Grignard reagents or aluminium complexes in THF). The group of Do reported the first structurally characterised  $C_s$  symmetric fluorenyl Group 3 ansa-metalloenes active in MMA polymerisation.<sup>9</sup> With complexes of this type, both the nature of

the metal centre and the initiating moiety were shown to significantly affect both activity and stereoselectivity. Dy and Er homologues, in contrast to the Y derivative, were significantly more active at ambient temperature and gave polymeric material with superior levels of stereoselectivity, which the highest was observed for Eu ones.<sup>10</sup> Mechanistically, the initiation step of MMA polymerization with  $[Cp^*_2SmH]_2$  is reported to proceed *via* the formation of an eight-membered cyclic intermediate.<sup>2(b,d-e)</sup> Then, a coordination anionic mechanism for the formation of syndiotactic poly(MMA) with  $[Cp^*_2SmH]_2$  initiation has been proposed<sup>2(b)</sup>. With R= H, the coordination of a MMA molecule to the Samarium centre by the carbonyl oxygen and subsequent hydride transfer to the CH<sub>2</sub> moiety of the MMA molecule yield enolate form. Chain propagation may proceed with 1,2 addition of further MMA molecules, with liberation of the coordinated ester group and regeneration of the 8-membered cyclic intermediate.<sup>11</sup> An analogous mechanism has also been postulated for the formation of syndiotactic enriched poly(MMA) with other rare-earth derived cyclopentadienyl and post-cyclopentadienyl initiators.<sup>4,9</sup> Such a mechanism<sup>2(b)</sup> has been studied by theoretical calculation at the DFT level,<sup>12,13</sup> The calculated free-energy profile for the reaction of MMA with Cp<sub>2</sub>EuH supports the formation of an eight-membered ring enolate. The formation of the enolate is indicated to be both thermodynamically and kinetically favourable.

Isotactic poly(MMA) has also been observed with bivalent bisfluorenyl Yb complexes. However, mechanistic studies were hindered by the conformational fluxionality of these complexes and related indenyl supported derivatives, where in the latter case formation of multi(syndioPMMA-block-iso-PMMA) polymers is postulated.<sup>14</sup> With rare earth initiators less is established mechanistically for the formation of isotactic poly(MMA). Although Marks and co-workers postulated an analogous mechanism to that reported by Yasuda for the formation of syndiotactic poly(MMA).<sup>9</sup> In contrast to the formation of syndiotactic poly(MMA) by generating an enolate, isotactic poly(MMA) is formed if the isomerisation process is more rapid than that of conjugate addition or if the diastereomer equilibrium favours the isomerised product. So, it depends on steric factors and the nucleophilicity of the Ln-R functionality. In general, for C<sub>2</sub>- and C<sub>1</sub>-symmetric cyclopentadienyl catalysts and their derivatives, literature is in accordance with an enantiomorphic site control mechanism, as expected for the formation of isotactic poly(MMA) and inferred by Marks and co-workers.<sup>9,15</sup> However, triad and pentad analysis by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy often indicates neither a chain end control nor enantiomorphic site control mechanism and there remains much ambiguity, with extremely high levels of isotactic enrichment being reported with achiral complexes.<sup>13</sup> Propagation in the absence of any cyclic intermediate facilitates the formation of isotactic poly(MMA) in a highly stereoselective manner<sup>2(d-e)</sup> and this mechanism has been further supported by the work of Novak and Boffa.<sup>16</sup>

In general for rare earth non-cyclopentadienyl initiators, less controlled polymerization processes with broader PDIs are observed, in comparison to the lanthanocene hydride and alkyl complexes of Yasuda and co-workers.<sup>2(d-e)</sup> In 2002, Carpentier *et al.* reported the effective polymerization of MMA in toluene at 0 °C to yield moderately HMW poly(MMA) with Nd alkyl species generated *in situ* from the reaction of Nd<sub>3</sub>(O<sup>t</sup>Bu)<sub>9</sub>(THF)<sub>2</sub> with (Hex)<sub>2</sub>Mg.<sup>4</sup> Similar levels of syndiotacticity were obtained with the non-cyclopentadienyl bimetallic initiator  $\{(CF_3CO_2)_2Y(\mu-CF_3CHO_2)Al(^iBu)_2(THF)_2\}_2$ . However, the conversion was extremely low.<sup>17</sup> With focus on single site initiators, Anwander *et al.* highlight,<sup>18</sup> in addition to steric considerations, the importance of the basicity/nucleophilicity of the Ln-R functionality for control of stereoregularity, the molecular weight and the PDI of the poly(MMA) chains. For instance, with chelating diamide supporting ligands, the highest activities are reported for the scandium complexes in comparison to Y and Lu analogues. Activity is only observed in the presence of a ligand-based pyridyl donor and *ortho*-<sup>i</sup>Pr substituents. With methyl ring substituents and non-donating amide bridging moieties (i.e. CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>) negligible activities and broad PDIs are observed. Atactic poly(MMA) results with

all three initiators and PDI values indicate pseudo-living behaviour. In contrast, highly isotactic poly(MMA) was afforded with both the chiral DACH-bridged bis(iminophosphonamide) (DACH = *trans*-1,2-Diaminocyclohexene) yttrium complexes and the achiral bis(pyrrolylaldiminato) samarium hydrocarbyl complex.<sup>19</sup> However, the superior level of isotactic enrichment achieved with achiral complex at room temperature and the syndiotactic enrichment observed with binaphthyl rare earth complexes in toluene at ambient or elevated temperature is not consistent with the postulate of enantiomorphic control mechanism. The ligand is thus found to exert a substantial effect on the tacticity of the poly(MMA) produced. PDI values are indicative of a pseudo-living system and are much narrower than those generally observed under these conditions. The divalent ytterbium  $\beta$ -diketiminato complex initiates the polymerization of MMA quantitatively in toluene.<sup>20</sup> Superior activity, narrower PDI and a higher level of stereoselectivity are observed with this initiator, in comparison to the cyclopentadienyl and indenyl analogues. Similar levels of syndiotactic enrichment and broad PDIs are also observed with Ln(III) bis(guanidinate) methyl 'ate' complexes.<sup>21</sup> Elevated temperatures are required to achieve reasonable activities. However, this is accompanied by a loss of stereocontrol. The Groups of Roesky and Glanz highlighted the effect of metal centre ionic radius on the activity and stereoselectivity of MMA polymerization with a series of lanthanide chloride complexes.<sup>22</sup> In the presence of the cocatalyst AlEt<sub>3</sub>, in toluene at -78 °C HMW polymer with good conversion, narrow PDIs and superior levels of syndiotactic enrichment were observed with the lanthanum derivative. Recently, Bochmann *et al.* have shown lanthanide (Ln = Y and Sm) 'ate' and anionic allyl complexes to be efficient highly active catalysts for the polymerization of MMA.<sup>11</sup> Also of interest are the bis(allyl), bis(amido) and related bifunctional initiators reported predominantly by Novak and Boffa.<sup>19,23</sup> Solvent has an high effect on activity. This type of initiator has enabled the synthesis of linked-functionalized polymers.<sup>24</sup> In the last few years further reports about rare earth borohydride compounds initiating the polymerization of MMA have emerged. Currently, none of the borohydride initiators exhibit behaviour approaching that of a well controlled living polymerization, with inferior performances being noted in comparison to the initiators of Yasuda and co-workers.<sup>2(d-e)</sup> Guillaume *et al.* report the ability of the samarocene borohydride derivative Cp\*<sub>2</sub>SmBH<sub>4</sub>(THF) to make the polymerization of MMA, in addition to the tris(borohydride) compounds Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (where Ln = Nd and Sm), in the absence of ancillary ligation.<sup>10</sup> With these initiators HMW poly(MMA) with narrow to moderate PDIs is formed in toluene, THF and dichloromethane. The yields are low and only moderate levels of syndiotactic enrichment are noted. Theoretical calculations at the DFT level with the model compound, Cp<sub>2</sub>EuBH<sub>4</sub> support the experimental observations and attribute the non-quantitative nature of the process and the poor efficiency observed to result from the high energetic cost of eliminating BH<sub>3</sub> upon hydride transfer to yield an enolate species.<sup>25</sup> The process of BH<sub>3</sub> release is calculated to be endergonic by 43.10 kcal mol<sup>-1</sup>. DFT found a coordination-insertion mechanism which favoured coordination of the MMA molecule by the carbonyl oxygen. BH<sub>3</sub>-free enolate formation is thermodynamically unfavourable due to the energetically unfavourable release of BH<sub>3</sub>. Subsequent addition of the BH<sub>3</sub> to the oxo group of the enolate would yield. This species is thermodynamically favourable and could in principle provide a pathway for MMA polymerization. Although formation of the enolate is disfavoured, a small quantity of the borane adduct could in principle initiate the polymerization of MMA as per Yasuda's mechanism to yield the syndiotactically enriched poly(MMA) observed experimentally. However, the calculation failed to identify a viable transition state for C-C bond formation arising from borane and MMA. The thermodynamic features are therefore consistent with the processes observed experimentally.<sup>11</sup>

With focus on non-cyclopentadienyl supported systems, Bonnet and Mountford reported a series of rare earth complexes of the type [Ln(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub>NN<sup>py</sup>)BH<sub>4</sub>]<sub>2</sub> where Ln = Y, Sm and Nd.<sup>33(b)</sup> These latter complexes were synthesised previously within the Group by Hillier. The molecular structure</sup>

of  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})(\mu-Cl)]_2$ , exhibiting a  $C_s$  symmetric dimeric structure with a centre of inversion.

To summarize, in general, the use of achiral ligands results in the formation of syndiotactically enriched poly(MMA) as expected with a chain end control mechanism.<sup>26</sup>

In this paper, we report a joint experimental/theoretical study of MMA polymerisation catalysed by amine-supported group 3 complex. Group 3 complexes supported by a range of bi- and tri-dentate bis(amide) ligands have already been reported in the literature.<sup>27</sup> In general, tren-type ligands have been extremely successful in developing Group 3 and lanthanide chemistry. However, as a trianionic moiety these successes are hampered,<sup>28</sup> in particular for developing single site initiators for polymerization and other catalytic applications due to the absence of further metal electrons to bind additional anionic ligands. We recently proposed the use of the diamide-diamine donor ligands  $(2-C_5H_4N)CH_2N(CH_2CH_2N^{SiMe_2R})_2$  ( $N_2^{SiMe_2R}NN^{py}$ ) where  $R = Me$  or  $tBu$  and subsequently synthesised an array of five- and six- Group 4 and 5 singly and multiply bonded complexes (Figure 5.8).<sup>29</sup> These complexes exhibit trigonal bipyramidal coordination geometries, as previously observed with tren donor ligands, and possess an additional ligand whose reactivity can be further investigated. This work has been further extended to include the synthesis of a range of rare earth complexes.<sup>30</sup> Initial focus was on the synthesis of yttrium and scandium centred, five- and six-coordinate alkyl, amide and benzimidate complexes.<sup>33(a)</sup> More recently, lanthanide and rare earth chloride and borohydride complexes supported by the  $N_2^{SiMe_3}NN^{py}$  ligand and its mesityl derivative,  $N_2^{Mes}NN^{py}$  have also been prepared.<sup>33(b)</sup> However, the borohydride complexes have shown to initiate the polymerization of MMA and a detailed analysis is reported here.<sup>33(b)</sup>

### Computational Details.

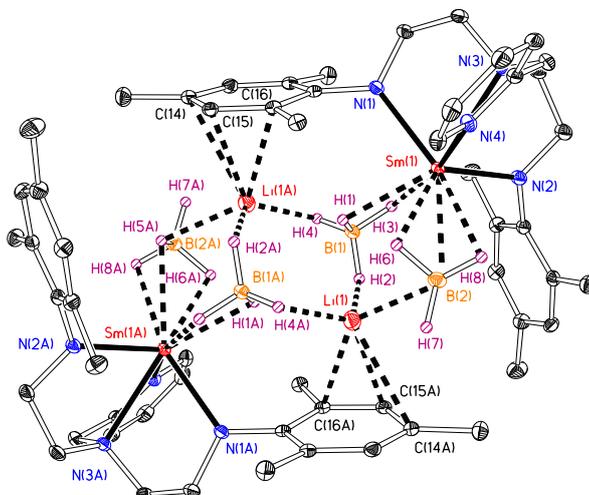
The calculations were carried out on Europium compounds, due to a technical program of Gaussian03 that cannot handle easily f-in-core RECP with an even number of core electrons (e.g., Nd). Previous studies on the lanthanides series<sup>31</sup> have shown that there is very little difference on the reactivity between Nd, Sm or Eu, especially when dealing with thermodynamic data.

Europium was represented with a Stuttgart–Dresden pseudo-potential that includes the 4f electrons in core in combination with its adapted basis set.<sup>32</sup> The basis set has been augmented by f function ( $\alpha = 1.0$ ). Carbon, oxygen and hydrogen atoms have been described with all electrons 6–31G(d,p) double- $\zeta$  quality basis sets.<sup>33</sup> Calculations were carried out at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.<sup>34</sup> Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions; the nature of the *extrema* (*minima* and transition states) was verified with analytical frequency calculations. Connectivity of each transition state was determined while following their intrinsic reaction coordinates (IRC). All the computations were performed with the Gaussian 03 suite of programs.<sup>35</sup> The electronic density was analyzed according to the Natural Population Analysis (NPA) scheme.<sup>36</sup> The NBO analysis<sup>36</sup> on a europium complex was carried out using the technique proposed by Clark *et al.*<sup>37</sup>

### Results and discussion

As reported in the 2005 communication,<sup>33(b)</sup> the samarium borohydride complex  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4]_2$  (**5.35**) was observed to be an efficient catalyst for the polymerization of MMA at ambient temperature, in toluene with 10 % THF (v:v) to solubilise the catalyst in solution. In comparison to the Nd and Y analogues, the samarium complex was more active and gave polymer with narrower PDI and  $M_n(GPC)$  values in accordance with those calculated for a single site initiator. As a result of the superior control observed with the samarium initiator (and the predominant focus of this Thesis on samarium complexes and their ensuing catalytic activity), the following discussion will focus on  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4]_2$  and also the mesityl substituted ‘ate’

complex,  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  (Figure 5.12, **5.36**). The inactivity of  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\mu\text{-Cl})_2]$  under analogous polymerization conditions highlights the inertness of the Ln-NR linkages towards MMA polymerization and is consistent with the  $\text{BH}_4$  moiety or a hydride derived from this functionality initiating the polymerization of MMA.



**Figure 5.12** Molecular structure of  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  (**5.36**).<sup>33(b)</sup>

Structurally, the ‘ate’ complex  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  has one residual  $\text{LiBH}_4$  molecule per samarium metal centre (as confirmed by  $^1\text{H}$  NMR and  $^7\text{Li}$  spectroscopy). Each samarium metal centre is 9 coordinate, including 5  $\text{Sm}\cdots\text{H}(\text{B})$  contacts and is coordinated to two  $\text{BH}_4$  moieties, one in a bidentate fashion with  $\text{Sm}(1)\cdots\text{B}(2)$  2.764 Å and one in a tridentate fashion ( $\text{Sm}(1)\cdots\text{B}(1) = 2.927$  Å). As discussed extensively in Chapter 2, these bond distances are in the range reported for bridging  $\text{Sm}\cdots\text{B}$  bond distances. The samarium amido borohydride fragments are bridged by the lithium atoms, with the latter being coordinated to 3 hydrogen atoms of three unique  $\text{BH}_4$  moieties and further stabilised by coordination of the mesityl ring. No solvent stabilisation is required.

Also discussed within the context of this Thesis is the tendency for rare earth complexes, possessing bridging chloride and borohydride functionalities to yield ‘ate’ complexes when synthesised using a salt elimination route. Many examples have been reported in the literature.<sup>14, 38</sup> However, in the case of  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  the most similar example is for an ytterbocene borohydride ate complex reported by Khvostov *et al.*<sup>39</sup>

Complexes  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  and  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})\text{BH}_4]_2$  were investigated in terms of their ability to effect the polymerization of MMA. The results are summarised in Table 5.1.

**Table 5.1** MMA polymerization experiments with borohydride complexes  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})\text{BH}_4]_2$  (**5.35**) and  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$  (**5.36**).<sup>33(b)</sup>

Initiator	T (°C)	<sup>a</sup> Yield (%)	<sup>b</sup> $M_n(\text{GPC})$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$	<sup>c</sup> Tacticity (%)		
					mm	mr	rr
<b>5.35</b>	25	50	35,660	1.21	27	38	35
<b>5.35</b>	0	50	52,800	1.25	7	35	58
<b>5.35</b>	-78	8	d	d	10	25	65
<b>5.36</b>	25	26	12,400	1.64	25	40	35

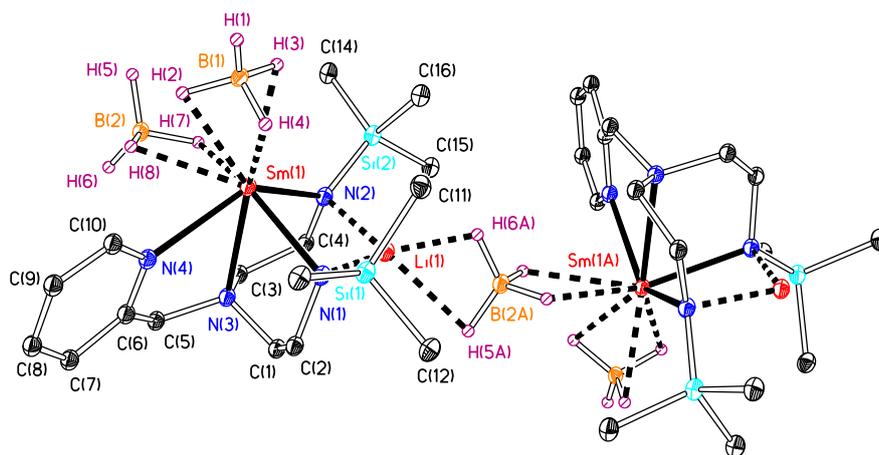
<sup>a</sup> Conditions: solvent = 1 mL toluene and 0.1 mL THF over 12 h,  $[\text{MMA}]:[\text{catalyst}] = 400$ ; <sup>b</sup> Measure by GPC at 30 °C in THF, calibrated against polystyrene standards with Mark-Houwink corrections ( $K = 12.8$ ,  $\alpha = 0.69$ ). <sup>c</sup> Measured by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy in  $\text{CDCl}_3$ . <sup>d</sup> Insoluble in THF.

Both complexes **5.35** and **5.36** were active initiators for the polymerization of MMA, in toluene at ambient temperature. Non-‘ate’ complex, **5.35** was the most active and lead to narrow PDIs in the range reported for living systems (*ca* 1.2). Polymerization with **5.35** occurs over a wide temperature range, from 25 °C to -78 °C and the polymer microstructure was, as expected observed to be dependent on the latter. The stereoselectivity increased with decreasing temperature, with 64.5 % syndiotactic enrichment of the poly(MMA) chains being noted at -78 °C. This is far superior to the 35 % syndiotactic enrichment observed at ambient temperature. Compound **5.36** was not tested at low temperatures due to the low activity at ambient temperature (26 %).

Mono(guanidinate) lanthanide borohydride complexes of the type  $\{(Me_3Si)_2NC(NCy)_2\}Ln(BH_4)_2(THF)_2$ ,<sup>40</sup> where Ln = Yb and Er were active for the polymerization of MMA, in toluene at 0 °C with moderately high catalytic activity (Eu>Y) and broad PDIs (~2.65).

### Characterisation of $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})(BH_4)_2Li]_\infty$ (**30**).

During the course of further studies with bisphenolate supported samarium complexes, a crystal structure of the complex formed from the reaction of  $Li_2N_2^{SiMe_3}NN^{py}$  with  $Sm(BH_4)_3(THF)_3$  under analogous conditions to those reported for the formation of  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4]_2$  (**5.35**) was obtained by the Author. In contrast to the predicted non-‘ate’ dimeric structure a supramolecular network is observed in the solid state, with formula  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})(BH_4)_2Li]_\infty$  (**30**). The molecular structure of **30**, obtained upon analysis of single crystals grown from a saturated solution of Et<sub>2</sub>O at 4 °C is shown in Figure 5.13 and key bond distances and angles in Table 5.2.



**Figure 5.13** Molecular structure of  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})(BH_4)_2Li]_\infty$  (**30**) (25% probability level). C-bound H atoms omitted for clarity. Sm(1A) is related to Sm(1B) counterpart by the symmetry operator  $2-x, y^{1/2}, 1-z$ . Part of an infinite chain linked through Li(1)-H(5,6)-B(2).

The supramolecular network comprises  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4]$  units bridged by interaction with a  $LiBH_4$  group. The Li atom of the  $LiBH_4$  molecule is coordinated to one  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4]$  unit via the two nitrogen donors of the  $N^{SiMe_3}$  functionalities and to a bridging  $BH_4$  group in a bidentate fashion. Analogous to that noted for the solvated Li atom,  $Li(THF)_4$  of previously reported rare earth discrete ion pairs<sup>41</sup> or  $Li(THF)_x$  of rare earth ‘ate’ complexes,<sup>35, 42</sup> a pseudo-tetrahedral geometry is noted around the Li atom as indicated by the N(1)-Li(1)-N(2) bond angle of 102.2(8)°. No further comment can be made due to the estimated positions of H(5A) and H(6A) based on original Fourier maps.

**Table 5.2** Key bond distances (Å) and angles (°) for compounds  $[Sm(N_2^{SiMe_3}NN^{Pr})(BH_4)_2Li]_\infty$  (**30**).

	<b>30</b>
Sm...B(1)	2.636(10)
Sm...B(2)	2.967(12)
Sm-N(4)	2.544(9)
Sm-N(3)	2.559(7)
Sm-N(1)	2.417(8)
Sm-N(2)	2.363(8)
Li(1)...B(2A)	2.434(19)
Li(1)...N(1)	2.02(2)
Li(1)...N(2)	2.084(19)
Li(1)...H(5A)	2.375
Li(1)...H(6A)	1.848
B(1)-Sm(1)-N(3)	163.8(3)
B(1)-Sm(1)-B(2)	91.2(3)
N(1)-Sm(1)-N(2)	83.9(3)
N(2)-Sm(1)-N(4)	137.9(3)
N(1)-Li(1)-N(2)	102.2(8)

The Sm...B(1) and Sm...B(2) distances of 2.636(10) and 2.967(12) Å are consistent with the terminal tridentate and bridging coordination modes of the BH<sub>4</sub> moieties. Sm...B distances have been reported in the range of that of **30** for the bridging BH<sub>4</sub> moiety of  $\{(Me_3Si)_2NC(N-Cy)_2\}_2Sm(\mu-BH_4)_2Li(THF)_2$  (2.7019(15) and 2.8937(17) Å),<sup>35(a)</sup>  $\{(Me_3Si)_2NC(N-^iPr)_2\}_2Sm(\mu-BH_4)_2Li(THF)_2$  (2.760(2) Å)<sup>35(c)</sup> and  $[(1,3-^tBu_2-C_5H_3)_2SmBH_4]_2$  (2.882(6) Å).<sup>43</sup> As previously discussed extensively in Chapter 2, bridging Sm...B distances are significantly longer than those of terminal tridentate coordinated BH<sub>4</sub> moieties, as is the case for **30**.

Sm...B distances have also been reported in the range of that of **30** for terminal tridentate coordination of the BH<sub>4</sub> moiety. In addition to those discussed in Chapter 2, distances of 2.666(5) and 2.680(5) Å have been reported for  $\{(Me_3Si)_2NC(N-^iPr)_2\}_2Sm(\mu-BH_4)_2[Li(DME)_3]$ <sup>39(a)</sup> and also 2.607(3), 2.615(4), 2.614(3) and 2.616(3) Å for the two crystallographically independent molecules of  $\{(Me_3Si)_2NC(N-^iPr)_2\}Sm(\mu-BH_4)_2(DME)$ .<sup>35(c)</sup>

The solid state structure of **30** is further supported by IR data, with characteristic B-H stretching frequencies of 2462, 2270, 2225 and 2174 cm<sup>-1</sup> in accordance with both terminal tridentate and bridging coordination modes of the BH<sub>4</sub> moieties.<sup>33(b)</sup>

As previously discussed in Chapter 2, tridentate ligation of the BH<sub>4</sub> moiety is noted for compounds  $Sm(N^{OMe}O_2^{^tBu})BH_4(THF)$  (**2**) and  $Sm(N^{^nPr}O_2^{^tBu})(BH_4)(THF)_2$  (**3**) by the presence of a strong sharp singlet at ~2400 cm<sup>-1</sup> (B(H<sub>i</sub>) A<sub>1</sub> mode) and a broad band centred at ~2220 cm<sup>-1</sup> (B(H<sub>b</sub>)<sub>2</sub> A<sub>1</sub> and E modes) in the IR spectra, consistent with the C<sub>3v</sub> symmetry of the tetrahydroborate ligand. Similar B-H stretching frequencies are also observed for  $\{C_5H_3(SiMe_3)_2\}_2SmBH_4(THF)$ ,<sup>44</sup>  $(C_5H_4CH_2CH_2OMe)_2LnBH_4$ ,<sup>45</sup>  $[K(18-crown-6)][(C_{13}H_8)CPh_2(C_5H_4)]Nd(BH_4)_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ <sup>46</sup>

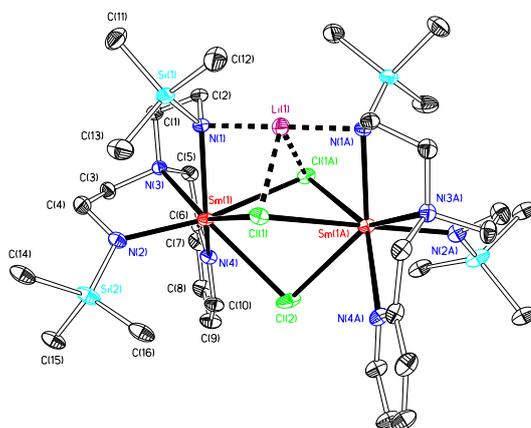
(COT)NdBH<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>,<sup>47</sup> [(THF)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Nd(μ-η<sup>7</sup>:η<sup>7</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)NdBH<sub>4</sub>(THF)<sub>3</sub>]<sup>48</sup> and  
 {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NC(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}Sm(μ-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(DME).<sup>35(c)</sup>

Comparative IR data associated with the B-H stretching frequencies of bridging BH<sub>4</sub> moieties have been reported for {*rac*-(Me)<sub>2</sub>C(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>-3-SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Yb[(μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>B(μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>]<sub>∞</sub><sup>36</sup> and [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NC(N-R)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Ln(μ-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub> (Ln = Yb, Sm and Nd; R = Cy and Ln = Sm and Nd; R = <sup>i</sup>Pr)<sup>35(a), 39(a-b)</sup> where the BH<sub>4</sub> is bridging the rare earth metal centre and the lithium atom, in a (μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>B(μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub> and (μ<sub>2</sub>-H)<sub>2</sub>B(μ<sub>3</sub>-H)<sub>1</sub> fashion, respectively.

Although a supramolecular network is observed for [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li]<sub>∞</sub> (**30**) in the solid state, this structure is not retained in solution. Characterisation by <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li and <sup>11</sup>B NMR was not possible due to the insolubility in non-coordinating solvents and the observation that the solid state supramolecular structure was not retained upon addition of the donor solvents, THF-*d*<sub>8</sub> and py-*d*<sub>5</sub>.

<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li and <sup>11</sup>B NMR investigations suggest the predominant formation of an ion pair [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][Li(THF)<sub>4</sub>], in solution in the presence THF and in addition, a small percentage (<5 %) of a partially solvated structure Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Li(THF)<sub>2</sub>, with coordination of the Li(THF)<sub>2</sub> moiety to the two nitrogen donor atoms of the N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup> moieties.

<sup>7</sup>Li NMR (116 MHz, 298 K, THF-*d*<sub>8</sub>) spectra of **30** exhibit a broad singlet at δ = -0.5 ppm, consistent with that of the solvated lithium cation [Li(THF)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> and also a broad singlet at δ = 17.4 ppm consistent with that observed for the coordinated Li atom of [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(μ-Cl)]<sub>2</sub>·LiCl, in toluene-*d*<sub>8</sub> (δ = ~24 ppm). The molecular structure of [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(μ-Cl)]<sub>2</sub>·LiCl is shown in Figure 5.14 and clearly shows the coordination of the Li atom to the amide nitrogen donor atoms of the N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup> ligand functionalities, in addition to two bridging chlorides. The <sup>7</sup>Li NMR spectra of both **30** and [Sm(N<sub>2</sub><sup>Me<sub>s</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li]<sub>2</sub> (**5.36**) (116 MHz, 298K, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> with 4 drops of py-*d*<sub>5</sub> added) exhibit a singlet at δ = 2.16 and 2.47 ppm, respectively.<sup>33(b)</sup>



**Figure 5.14** Molecular structure of [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(μ-Cl)]<sub>2</sub>·LiCl.

The single broad singlet observed in the <sup>11</sup>B NMR spectra of **30** at δ = -45.1 ppm in THF-*d*<sub>8</sub> (96 MHz, 298 K), was assigned to the equivalent BH<sub>4</sub> moieties of the [Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anion and is in the range of those reported by Trifonov and co-workers for {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NC(N<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Sm(μ-BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>.<sup>39(b)</sup> No resonances are observed in either the <sup>7</sup>Li or <sup>11</sup>B NMR spectra that are consistent with the loss of LiBH<sub>4</sub> upon solvation. Elimination of LiBH<sub>4</sub> would be expected if Sm(N<sub>2</sub><sup>SiMe<sub>3</sub></sup>NN<sup>py</sup>)BH<sub>4</sub>(THF) was formed in the presence of THF.

To conclude, NMR characterisation indicates that **30** is the same compound as that reported by Bonnet and Mountford.<sup>33(b)</sup> However, instead of a dimeric non-‘ate’ structure possessing one BH<sub>4</sub>

moiety per metal centre, compound **30** exists as a supramolecular network in the solid state and as the ion pair  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\text{BH}_4)_2][\text{Li}(\text{THF})_4]$  in the presence of THF (two  $\text{BH}_4$  moieties). The nature of the MMA polymerization catalyst is not  $\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  as previously reported but the anion  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\text{BH}_4)_2]^-$ .

Interestingly, in contrast to what is observed with  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\mu\text{-Cl})_2]\cdot\text{LiCl}$ , where pentane extraction yields the non-'ate' dimeric complex  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})\text{Cl}]_2$ , the analogous synthetic procedure resulted in extensive decomposition of the borohydride analogue **30**.  $\text{H}_2\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}}$  was the major decomposition product. Decomposition in the absence of a donor solvent has also been reported Bulychev.<sup>36, 49</sup>

### Polymerization of MMA

Dianionic tetradentate ligands,  $\text{N}_2^{\text{R}}\text{NN}^{\text{py}}$  are distinct relatives of the bisphenolate ligands, which, as discussed in Chapters 1, 2 and 3 have been successfully exploited for the synthesis of Group 4 and rare earth catalysts for the controlled, pseudo-living polymerization of cyclic esters and for the controlled polymerization of  $\alpha$ -olefins. However, the steric and electronic effects of the phenoxide ring substituents of the bisphenolate ligands are comparatively less expressed than those of the amide N-substituents of the  $\text{N}_2^{\text{R}}\text{NN}^{\text{py}}$  ligands, the latter being directly on the nitrogen atom bonded to the metal centre.

Complexes  $\text{Sm}(\text{N}^{\text{X}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\text{BH}_4(\text{THF})$  where X =  $\text{NMe}_2$  (**1**),  $\text{OMe}$  (**2**)  $^n\text{Pr}$  (**3**) and  $\text{py}$  (**6**), whose synthesis and application for the ROP of  $\epsilon$ -CL and *rac*-lactide have been extensively discussed in Chapters 2 and 3 were also active for the polymerization of MMA. Polymerization studies were carried out in 0.55 mL of toluene over a 12 h period at ambient temperature ( $[\text{M}]_0:[\text{C}]_0 = 400$ ) i.e. under comparable conditions and identical initial concentrations to those used with  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_\infty$ , and  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$ , except in the absence of added THF.<sup>33(b)</sup> The results are shown in Table 5.3.

**Table 5.3** MMA polymerization experiments with borohydride complexes **1-3** and **6**.

Initiator	<sup>a</sup> Yield (%)	<sup>b</sup> $\text{M}_n(\text{GPC})$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	$\text{M}_w/\text{M}_n$	<sup>c</sup> Tacticity (%)		
				mm	mr	rr
<b>1</b>	19	19,360	1.41	92	8	0
<b>2</b>	6	13,902	1.56	72	15	13
<b>6</b>	1	12,359	1.43	67	18	15
<b>3</b>	inactive	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Conditions: solvent = 0.55 mL of toluene,  $[\text{MMA}]_0:[\text{catalyst}]_0 = 400$  at ambient temperature. <sup>b</sup> Measured by GPC at 30 °C in THF, calibrated against polystyrene standards with Mark-Houwink corrections ( $K = 12.8$ ,  $\alpha = 0.69$ ). <sup>c</sup> Measured by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy in  $\text{CDCl}_3$ .

In agreement with what has previously been discussed for the borohydride initiators  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  and  $\text{Sm}$ ),  $\text{Cp}^*\text{SmBH}_4(\text{THF})$ ,  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3\text{NN}^{\text{py}}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_\infty$  and  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$ , significantly higher than expected  $\text{M}_n$  values, low yields and broad PDIs, indicative of a poorly controlled and non-quantitative polymerization process are observed for all active initiators. However, in contrast, a moderate to high level of isotactic enrichment is noted in the resulting polymer chains; the highest level being observed for **1** (mm = 92 %), possessing an  $\text{sp}^3$  hybridised nitrogen donor pendant arm substituent ( $\text{NMe}_2$ ).

The nature of the pendant arm donor substituent significantly affects both the productivity and stereoselectivity of the polymerization process. Activities and stereoselectivities increase in the

order  $NMe_2 > OMe >> py$ . Compound **6**, possessing an  $sp^2$  hybridised pyridyl moiety, is virtually inactive with only 1 % yield after 12 hrs under the conditions discussed and yields polymer chains with only a moderate degree of isotactic enrichment ( $mm = 67\%$ ). This is consistent with previous published work from our Group reporting the inactivity of the bisphenolate supported complexes  $[Ln(N^{py}NO_2^{tBu})BH_4(THF)_x]_2$  ( $Ln = Nd, x = 1$  and  $Ln = Y, x = 0.5$ ) for the polymerization of MMA, under analogous conditions.<sup>50</sup> The absence of a pendant arm donating functionality renders compound **3** inactive for the polymerization of MMA. No reaction is observed between MMA and **3** on the NMR scale.

Kinetic studies carried out on the NMR tube scale with **1** and **6** where  $[M]_0:[C]_0 = 30$  (299 MHz, 298 K,  $C_6D_6$ ) are consistent with the results listed in Table 5.3.

The plot of  $[MMA]_t/[MMA]_0$  vs time for the polymerization of MMA with compound **1** (Figure 5.15) indicates an induction period and subsequent slow consumption with pseudo-first order rate constant ( $k_{obs}$ ) of  $6.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (Figure 5.16). This is in accordance with a 20 % yield upon scale up.

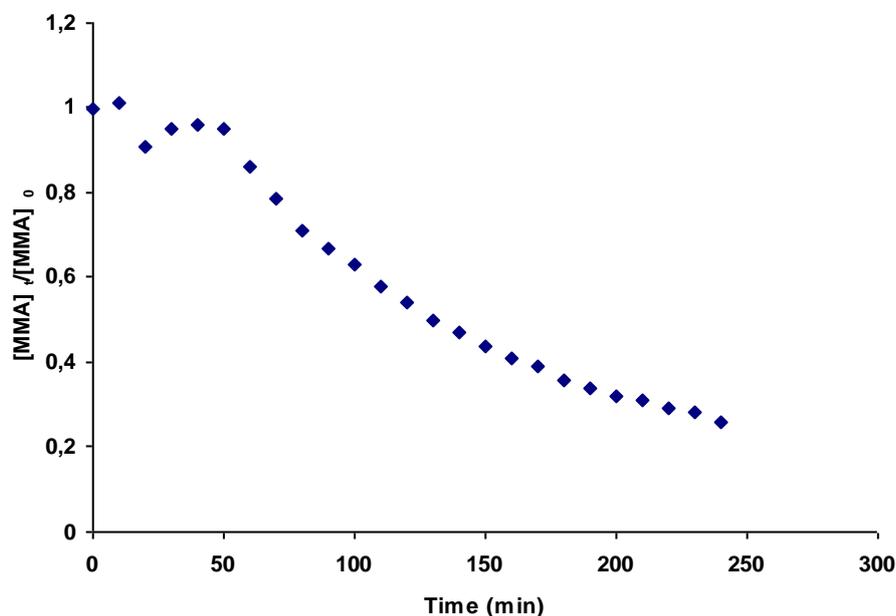


Figure 5.15 Plot of  $[MMA]_t/[MMA]_0$  vs time for MMA polymerization with compound **1**.

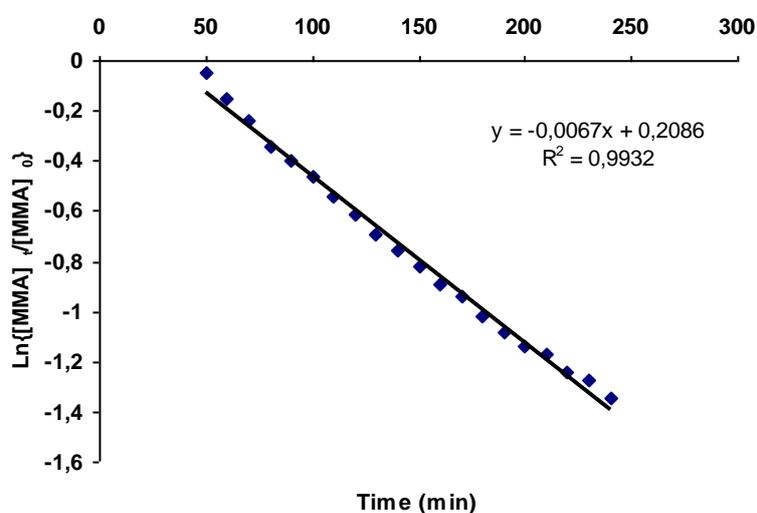
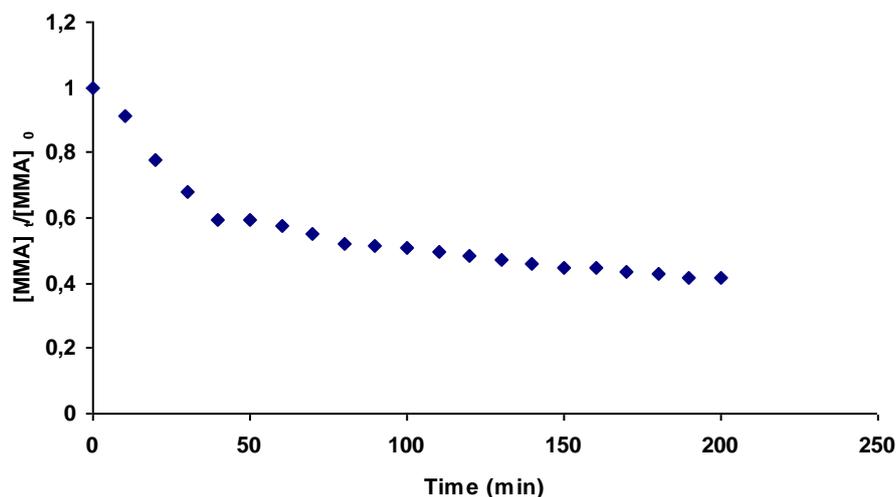


Figure 5.16 Plot of  $\ln\{[MMA]_t/[MMA]_0\}$  vs time for polymerization of MMA with compound **1** (Induction period omitted).



**Figure 5.17** Plot of  $[MMA]_t/[MMA]_0$  vs time for MMA polymerization with compound **6**.

The plot of  $[MMA]_t/[MMA]_0$  vs time for the polymerization of MMA with compound **6** (Figure 5.17) indicates a slightly faster initial polymerization process, with  $k_{obs} = 12.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  but then a slow or even stopped system. This is consistent with the low overall yield of poly(MMA) obtained upon scale up.

Compound **3** is inactive under analogous conditions, as observed upon scale up. Data were not consistent with initiation without subsequent propagation. A pendant arm substituent is required for the polymerization of MMA by initiators of this type.

The induction period, higher activity and higher stereoselectivity observed for compound **1** are postulated to result from one active species being involved in the polymerization of MMA. Consistent with this postulate is the monomodal molecular weight distribution noted upon GPC analysis of the polymeric material isolated from the scale up polymerization ( $[M]_0:[C]_0 = 400$ ). In contrast, bimodal distributions are observed with initiation by **2** and **6** ( $[M]_0:[C]_0 = 30$  and  $400$ ) and a switch in stereo-preference as a function of  $[M]_0:[C]_0$  ratio is also observed. Isotactically enriched poly(MMA) is isolated where  $[M]_0:[C]_0 = 400$  (**2**, mm = 72 % and **6**, mm = 67 %) and syndiotactic poly(MMA) results where  $[M]_0:[C]_0 = 30$  (**2**, rr = 52 % and **6**, rr = 45 %) The latter observations are consistent with multiple active species and the potential for competing mechanisms for the polymerization of MMA with these initiators.

Further investigation showed inhibition of the polymerization process in the presence of excess THF, with initiators **1**, **2** and **6**. Polymerization studies were carried out in toluene at ambient temperature over 4 h with  $[M]_0:[C]_0 = 300$ . Activities were however, observed to be in the order  $\text{NMe}_2 > \text{OMe} \gg \text{py}$ , as noted for the large scale polymerization experiments already discussed. Conversions of 1.5 %, 0.8 % and 0.19 % were obtained for **1**, **2** and **6**, respectively and calculated relative to the internal standard,  $\text{SiMe}_3\text{OSiMe}_3$ . Under analogous conditions but in the absence of THF 1.8 % conversion is obtained with **1**.

The experimental similarities such as low yields, higher than expected molecular weights and broad PDIs observed with both cyclopentadienyl and post-metallocene systems highlights the crucial role of the  $\text{BH}_4$  moiety in the polymerization process and that an analogous mechanism can be postulated for all borohydride initiators discussed, whereby formation of the enolate is thermodynamically unfavourable, due to the essential elimination of  $\text{BH}_3$  and a poorly controlled process results.

As highlighted by Maron and Guillaume in their recent publication the lower electron donating ability of  $\text{BH}_4^-$  in comparison to  $\text{Cp}^-$  results in a more favourable borate derivative with the initiator

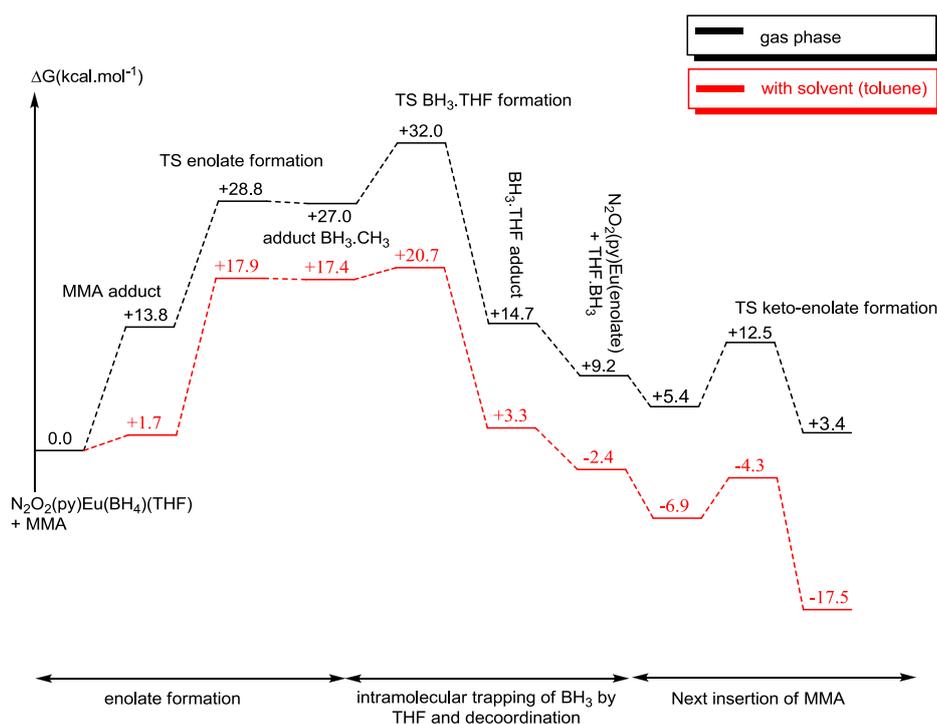
$Ln(BH_4)_3(THF)_3$  ( $Ln = Sm$  or  $Nd$ ), in contrast to  $Cp^*_2SmBH_4(THF)$ .<sup>8</sup> In contrast to literature precedent, this results in cyclopentadienyl ligation having a detrimental affect on the polymerization characteristics.

### DFT calculations

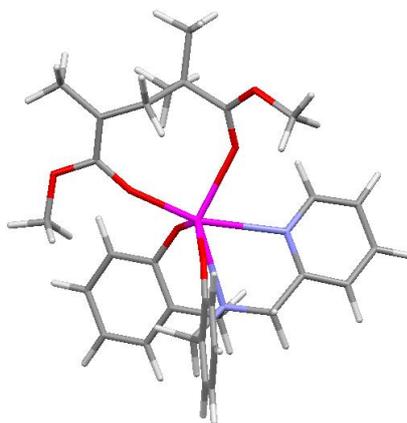
Further study at the DFT level was carried out with the diamido-amine and bisphenolate ligated borohydride complexes to further probe the effect of ancillary ligation on the polymerization characteristics.

The focal point of discussion will be restricted to DFT calculations performed with  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$ , the model system describing the behaviour of  $Sm(N^{py}NO_2^{tBu})BH_4(THF)$  in the polymerization process. The pyridyl derivative  $Sm(N^{py}NO_2^{tBu})BH_4(THF)$  was chosen for study as this system exhibited the best kinetic behaviour in the early stages of the polymerization process, in contrast to the unknown induction observed with  $Sm(N^{NMe_2}NO_2^{tBu})BH_4(THF)$ .

The calculated free-energy profile of the reaction of  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$  with MMA is shown in Figure 1 and highlights a coordination-insertion mechanism involving two MMA monomer molecules and yielding a keto-enolate propagating species (Figure 2) analogous to that proposed, isolated and crystallographically characterised by Yasuda with the initiator,  $[Cp^*_2SmH]_2$  (monomer in solution). This is the first such calculation investigating the formation of the keto-enolate, in addition to the first insertion enolate product.



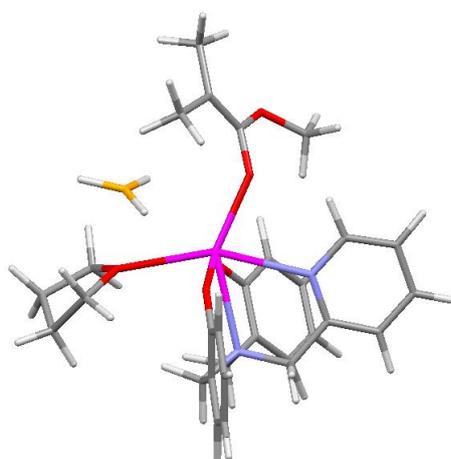
**Figure 1** Calculated free-energy profile of the reaction of  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$  with MMA.



**Figure 2** Optimised structure of the keto-enolate formed during the reaction of  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2)\text{BH}_4(\text{THF})$  with MMA.

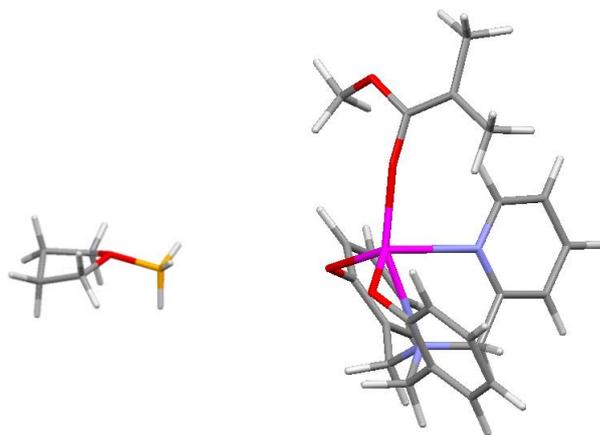
Calculation at the DFT level with  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2)\text{BH}_4(\text{THF})$  highlights the expected thermodynamic unfavourability of enolate formation (endergonic by  $9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) (first insertion product), as observed for  $\text{Cp}_2\text{EuBH}_4$  and consistent with a slow poorly controlled polymerization process. However, in contrast to the  $\text{BH}_3$  (eliminated after hydride transfer to the  $\text{CH}_2$  moiety of the MMA molecule) being trapped in the form of a borane adduct, as calculated for  $\text{Cp}_2\text{EuBH}_4$  (**e-2**), the eliminated  $\text{BH}_3$  is trapped as a THF adduct, with  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2)\text{BH}_4(\text{THF})$ . In fact all attempts to find a reaction in the absence of THF failed and this highlights the importance of  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  formation thermodynamically and kinetically.

Subsequent to MMA coordination and hydride transfer, the eliminated  $\text{BH}_3$  molecule remains loosely associated with the newly formed  $\text{CH}_3$  group of the enolate, in addition to the oxygen atom of the coordinated THF molecules and the metal centre in a bidentate fashion (Figure 3).



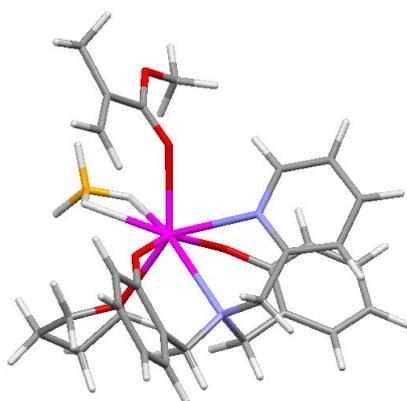
**Figure 3** The optimised structure highlighting coordination of the eliminated  $\text{BH}_3$  molecule prior to adduct formation, formed during the reaction of  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2)\text{BH}_4(\text{THF})$  with MMA.

The  $\text{CH}_3 \cdots \text{B}$  distances are calculated to lengthen until the  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  adduct forms, coordinated in a bidentate fashion to the metal centre which is subsequently released to yield a 5-coordinate lanthanide enolate (Figure 4) that can coordinate an additional MMA monomer and form the keto-enolate propagating species (Figure 2).



**Figure 4** The optimised structure highlighting the  $BH_3 \cdot THF$  adduct and the 5-coordinated lanthanide enolate first insertion product, formed during the reaction of  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$  with MMA.

The unfavourability of MMA adduct formation (Figure 5) (endergonic by  $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), noted with  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$  in contrast to that with base-free  $Cp_2EuBH_4$  (exergonic by  $3.87 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) is due to result from a loss of entropy by coordination.



**Figure 5** The optimised structure of  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(MMA)(THF)$ .

Also indicated by the calculated free energy profile of the reaction of  $Eu(N^{py}NO_2)BH_4(THF)$  with MMA (Figure 1) is the stabilizing effect displayed by the polymerization solvent, toluene. The energetic profile calculated in toluene indicates a significantly more thermodynamic and kinetically favourable process and in contrast to that observed in the gas phase, suggests a favourable formation of the keto-enolate species (exergonic by  $17.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

This study, in extension to the earlier work reported by Maron and Guillaume confirm the feasibility of propagation from the first insertion enolate product despite the large thermodynamic and kinetic barrier associated with its formation, under conditions representative of the polymerization process.<sup>8</sup>

The high thermodynamic and kinetic barrier associated with the first coordination-insertion step (enolate formation) in comparison, to that calculated for the second coordination-insertion step (keto-enolate formation) is consistent with the HMW poly(MMA) chains observed experimentally, in accordance with fast propagation relative to initiation ( $k_i < k_p$ ).

Calculation at the DFT level, of the reaction of  $Eu(N_2^{SiMe_3}NN^{py})BH_4(THF)$  with MMA highlights the increased thermodynamic unfavourability of MMA adduct formation (endergonic by  $24.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) and the higher energy of the transition states associated with  $BH_3 \cdot THF$  adduct formation in comparison to that with the model compound  $Eu(N_2^{SiH_3}NN^{py})BH_4(THF)$ . This is due to steric

effects and although not calculated, the same can be postulated for the reaction of  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  with MMA, in contrast to the analogous reaction with  $\text{Eu}(\text{N}^{\text{py}}\text{NO}_2)(\text{BH}_4)(\text{THF})$ , by the same rationale. Aided by solvent stabilisation, mechanistic details are postulated to differ little from those depicted in Figure 5.18, with polymerization of MMA *via* the formation of an enolate first insertion product and a keto-enolate propagating species. As already mentioned, this mechanism is consistent with the poorly controlled and non-quantitative polymerization process observed experimentally.

Formation of the 8 membered cyclic keto-enolate propagating species is consistent with the formation of both syndiotactically enriched poly(MMA), as observed with  $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}$  and  $\text{Sm}$ ),  $\text{Cp}^*_2\text{SmBH}_4(\text{THF})$ ,<sup>8</sup>  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_\infty$  and  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{Mes}}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_2$ <sup>33(b)</sup> and isotactically enriched poly(MMA) noted with  $\text{Sm}(\text{N}^{\text{X}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\text{BH}_4(\text{THF})$  ( $\text{X} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{OMe}$  and  $\text{py}$ ). Comparable levels of isotactic enrichment have also been reported for  $\text{Y}(\text{N}^{\text{OMe}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{THF})$ .<sup>51</sup> For comparison, at ambient temperature 5 % conversion was noted for the polymerization of MMA with this initiator, after 5 h in toluene ( $[\text{MMA}]_0: [\text{C}]_0 = 500$ ). The bisphenolate supported yttrium alkyl initiator  $\text{Y}(\text{N}^{\text{OMe}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})$  was inactive under analogous conditions.

<sup>11</sup>B NMR investigation of the reaction of  $\text{Sm}(\text{N}^{\text{OMe}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\text{BH}_4(\text{THF})$  (**2**) (96 MHz, 298K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ), with an equivalent of MMA monomer showed the formation of numerous boron containing species, indicative of a non-quantitative and poorly controlled polymerization process. However,  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$  adduct formation and elimination is supported by the presence of a broad singlet at  $\delta = 6.20$  ppm; in the range of that observed upon addition of *rac*-lactide to **2** and postulated to represent the elimination of  $\text{BH}_3$ . The persistence of the resonance assigned to the  $\text{BH}_4$  moiety of compound **2** even 90 minutes after addition of MMA further supports slow initiation relative to propagation ( $k_i < k_p$ ), as indicated by DFT calculation and experimental data.

## Conclusions

This Chapter reports the full characterisation of  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2\text{Li}]_\infty$  (**30**) as the same compound as that reported by Bonnet and Mountford.<sup>33(b)</sup> However, instead of a dimeric non-‘ate’ structure possessing one  $\text{BH}_4$  moiety per metal centre, compound **30** exists as a supramolecular network in the solid state and as the ion pair  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2][\text{Li}(\text{THF})_4]$ , in the presence of THF (two  $\text{BH}_4$  moieties). The nature of the MMA polymerization catalyst is not  $\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)(\text{THF})$  as previously reported but the anion  $[\text{Sm}(\text{N}_2^{\text{SiMe}_3}\text{NN}^{\text{py}})(\text{BH}_4)_2]^-$ .

Complexes  $\text{Sm}(\text{N}^{\text{X}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\text{BH}_4(\text{THF})$  where  $\text{X} = \text{NMe}_2$  (**1**),  $\text{OMe}$  (**2**) and  $\text{py}$  (**6**), are active initiators for the polymerization of MMA to yield HMW isotactically enriched poly(MMA) chains. Experimentally, polymerization of MMA results in low yields by poorly controlled polymerization processes, under the conditions discussed. The requirement of a pendant arm donor substituent for activity is highlighted by the inactivity of  $\text{Sm}(\text{N}^{\text{nPr}}\text{NO}_2^{\text{tBu}})\text{BH}_4(\text{THF})$  under analogous conditions. Polymerization is inhibited by THF. Experimental observations are supported by theoretical calculations at the DFT level.

## References

- <sup>1</sup> (a) M. Van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Schwarz and D. J. Worsford, *Adv. Polym. Sci.*, 1988, **86**, 87. (b) P. E. Allen and C. Mair, *Eur. Polym. J.*, 1984, **20**, 697. (c) K. Hatada, K. Ute, K. Tanaka, Y. Okamoto and T. Kitayama, *Polym. J.*, 1986, **18**, 1037. (d) B. Wesslen and G. Mattsson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1990, **28**, 1033. (e) N. Koide and K. Limura, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 1979, **20**, 558. (f) W. E. Lindsell, F. C. Robertson, I. Soutar and D. H. Richards, *Eur. Polym. J.*, 1981, **17**, 107. (g) K. Matsuzaki, T. Kanai, C. Ichijo and M. Yuzawa, *Macromol. Chem.*, 1984, **185**, 2291. (h) K. Hatada, K. Ute, T. Shinozaki and T. Kitayama, *Polym. Bull.*, 1988, **19**, 231.
- <sup>2</sup> (a) Z. Hou and Y. Wakatsuki, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **231**, 1. (b) H. Yasuda, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **647**, 128. (c) K. Hatada and T. Kitayama, *Polym. Int.*, 2000, **49**, 11. (d) H. Yasuda and E. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 1745. (e) H. Yasuda, *J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chem.*, 2001, **39**, 1955.
- <sup>3</sup> J. Gromada, C. Fouga, T. Chenal, A. Mortreux and J.-F. Carpentier, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, **203**, 550.
- <sup>4</sup> (a) L. Lochmann, M. Rodova and J. Trekoval, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 1974, **12**, 2091. (b) L. Lochmann, J. Pokorny, J. Trekoval, H.-J. Alder and W. Berger, *Makromol. Chem.*, 1983, **184**, 2021. (c) T. Zundel, P. Teyssié and R. Jérôme, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2433. (d) T. Zundel, C. Zune, P. Teyssié and R. Jérôme, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4089.
- <sup>5</sup> L. Zhou, Y. Yao, C. Li, Y. Zhang and Q. Shen, *Organometallics*, 2006, **25**, 2880.
- <sup>6</sup> T. J. Woodman, M. Schormann, D. L. Hughes and M. Bochmann, *Organometallics*, 2004, **23**, 2972.
- <sup>7</sup> T. Stuhldreier, H. Keul and H. Höcker, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2000, **21**, 1093.
- <sup>8</sup> M. A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3276.
- <sup>9</sup> M. H. Lee, J.-W. Hwang, Y. Kim, J. Kim, Y. Han and Y. Do, *Organometallics*, 1999, **18**, 5124.
- <sup>10</sup> C. Qian, W. Nie and J. Sun, *Organometallics*, 2000, **19**, 4134.
- <sup>11</sup> (a) H. Yasuda, H. Yamamoto, K. Yokota, S. Miyake and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4908. (b) H. Yasuda, H. Yamamoto, M. Yamashita, K. Yokota, A. Nakamura, S. Miyake, Y. Kai and N. Kanehisa, *Macromolecules*, 1993, **26**, 7134.
- <sup>12</sup> N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron and S. M. Guillaume, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 1881.
- <sup>13</sup> L. Perrin, L. Maron and O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 4355.
- <sup>14</sup> S. Y. Knjzhaniski, L. Elizalde, G. Candenas and B. M. Bulychev, *J. Polym. Chem., Part A: Polym. Sci.*, 1998, **36**, 1599.
- <sup>15</sup> (a) S. Collins, D. G. Ward and K. H. Suddaby, *Macromolecules*, 1994, **27**, 7222. (b) H. Deng, T. Shiono and K. Soga, *Macromolecules*, 1995, **28**, 3067. (c) H. Deng and K. Soga, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1847.
- <sup>16</sup> L. S. Boffa and M. Novak, *Macromolecules*, 1994, **27**, 6993.
- <sup>17</sup> F. Li, Y. Jin, C. Song, Y. Lin, F. Pei, F. Wang and N. Hu, *Appl. Organomet. Chem.*, 1996, **10**, 761.
- <sup>18</sup> F. Esther, G. Eickerling, E. Herdtweck and R. Anwender, *Organometallics*, 2003, **22**, 1212.
- <sup>19</sup> C. Cui, A. Shafir, C. L. Reader and J. Arnold, *Organometallics*, 2003, **22**, 3357.
- <sup>20</sup> Y. Yao, Y. Zhang, Z. Zhang, Q. Shen and K. Yu, *Organometallics*, 2003, **22**, 2876.
- <sup>21</sup> Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, K. Yu and L. Weng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 318.
- <sup>22</sup> M. T. Garner, M. Rastaetter, P. W. Roesky, A. Steffens and M. Glanz, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 3165.
- <sup>23</sup> (a) L. S. Boffa and M. Novak, *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 1998, **133**, 123. (b) L. S. Boffa and M. Novak, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3494. (c) L. S. Boffa and M. Novak, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 15367.
- <sup>24</sup> M. Nodono, T. Tokimitsu, S. Tone, T. Makino and A. Yanagase, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 2282.
- <sup>25</sup> The Eu...B and Eu...H distances are within the range obtained by X-ray structural analysis of neutral Sm- $\eta^3$ BH<sub>4</sub> complexes and although the hydrogen atoms could not be isolated for Cp\*<sub>2</sub>SmBH<sub>4</sub>(THF) calculations involving the model complex Cp<sub>2</sub>EuBH<sub>4</sub> were carried out assuming  $\eta^3$  coordination of the BH<sub>4</sub> moiety. This

- coordination mode is different to that of a classical hydride and may result in the different reactivity or a different mechanism.
- 26 S. A. Ahmead, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, S. M. Mansell and O. St John, *Organometallics*, 2007, **26**, 538.
- 27 (a) H. Noss, M. Oberthur, C. Fischer, W. P. Kretschmer and R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2283. (b) D. D. Graf, W. M. Davis and R. R. Schrock, *Organometallics*, 1998, **17**, 5820. (c) T. I. Gountchev and T. D. Tilley, *Organometallics*, 1999, **18**, 2896. (d) T. I. Gountchev and T. D. Tilley, *Organometallics*, 1999, **18**, 5661. (e) B. D. Ward, S. R. Dubberley, A. Maise-Francois, L. H. Gade and P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4649. (f) K. C. Hultsch, F. Hampel and T. Wagner, *Organometallics*, 2004, **23**, 2601.
- 28 (a) P. Roussel, N. W. Alcock and P. Scott, *Chem. Commun.*, 1998, 801. (b) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.*, 1997, **30**, 9. (c) J. G. Verkade, *Acc. Chem. Rev.*, 1993, **26**, 483. (d) P. Roussel, N. W. Alcock, R. Boaretto, A. Kingsley, I. J. Munslow, C. P. Sanders and P. Scott, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3651. (e) P. Roussel and P. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1070.
- 29 (a) M. E. G. Skinner, D. A. Cowhig and P. Mountford, *Chem. Commun.*, 2000, 1167. (b) M. E. G. Skinner, Y. Li. and P. Mountford, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1110.
- 30 (a) M. E. G. Skinner and P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1694. (b) F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley and P. Mountford, *Dalton Trans.*, 2005, 421.
- 31 (a) Maron, L.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1036. (b) Maron, L.; Perrin, L.; Eisenstein, O. *Dalton Trans.* **2002**, 534.
- 32 Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- 33 Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- 34 (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Burke, K.; Perdew, J. P.; Wang, W. In *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*; Dobson, J. F. Vignale, G. Das, M.P., Eds.; Plenum: New York, **1998**.
- 35 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratman, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision D-02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- 36 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- 37 Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Hay, P. J.; Martin, R. L.; Poli, R., *Organometallics*, **2004**, *21*, 5000.
- 38 (a) G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, P. M. Castro, G. K. Fukin, A. V. Cherasov, J.-F. Carpentier and A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 3260. (b) P. W. Roesky, *Organometallics*, 2002, **21**, 4756. (c) A. A. Trifonov, G. G. Skvortsov, D. M. Lyubor, G. K. Fukin, E. A. Fedorova and M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2005, **54**, 2511. (d) R. Duchateau, C. T. van Wee, A. Meetsma, P. Th. Van. Duijnen and J. H. Teuben, *Organometallics*, 1996, **15**, 2279.
- 39 A. V. Khvostov, V.K. Belsky, A. I. Sizov, B. M. Bulychev and N. B. Ivchenko, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **564**, 5.
- 40 F. Yuan, Y. Zhun and L. Xiong, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 3377.
- 41 (a) F. T. Edelmann, A. Steiner, D. Stalke, J. W. Gilje, S. Jagner and M. Hakansson, *Polyhedron*, 1994, **13**, 539. (b) C. Qian, W. Nie and J. Sun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3283. (c) Y. Cheng, G.-X. Jin, Q. Shen and Y. Lin, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **631**, 94. (d) H. Schumann, E. Palamidis and J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 1990, **390**, 45.
- 42 (a) G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov and A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2007, **56**, 1742. (b) G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, G. K. Fukin, E. V. Baranov, Yu. A. Kurskii and A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2007, **56**, 456. (c) A. V. Khvostov, V. K. Belsky, A. I. Sizov, B. M. Bulychev and N. B. Ivchenko, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **564**, 5. (d) Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, K. Yu and L. Weng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 318.
- 43 Y. K. Gun'ko and B. M. Bulychev, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **424**, 289.

- <sup>44</sup> M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood and W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 206.
- <sup>45</sup> D. Deng, X. Zheng, C. Qian, J. Sun and L. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **466**, 95. (b) D. A. Laske, R. Duchateau and J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 1993, **462**, 149.
- <sup>46</sup> C. Qian, W. Nie and J. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **626**, 171.
- <sup>47</sup> S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *Organometallics*, 2000, **19**, 5654.
- <sup>48</sup> T. Arliguie, M. Lance, M. Nierlich and M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2501.
- <sup>49</sup> G. L. Soloveichik, S. E. Tokareva, A. P. Savchenkova, K. N. Semenenko and B. M. Bulychev, *Coord. Chimia.*, 1978, **4**, 1211.
- <sup>50</sup> F. Bonnet, A. Cowley and P. Mountford, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9046.
- <sup>51</sup> C.-X. Cai, L. Toupet, C. W. Lehmann and J.-F. Carpentier, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **683**, 131.

### 2.3.3 Discussion et profil réactionnel

Cet article met l'accent sur les applications du PMMA dont l'intérêt principal repose sur la stéréochimie de la chaîne polymérique, vu que le méthacrylate de méthyle est une molécule achirale. De nombreuses études ont montré que le processus de polymérisation fait intervenir des esters énolates comme espèces actives lors de la réaction. Toutefois, la majeure partie des études se porte sur le contrôle de la tacticité du polymère et son contrôle est activement recherché. Plusieurs études ont montré que la tacticité est influencée par de nombreux effets venant principalement du catalyseur : la nature du complexe, sa charge, son encombrement stérique, le solvant dans lequel la réaction a lieu... Après de nombreux exemples de différents catalyseurs et conditions expérimentales, pour résumer, l'utilisation de ligands achiraux entraîne la formation d'un polymère enrichi de façon syndiotactique. Notre but ici est de découvrir un mécanisme réactionnel convaincant pour expliquer les différentes étapes de l'insertion des deux premiers monomères de MMA.

Le profil réactionnel met en avant le mécanisme de coordination-insertion et aboutit à la formation du complexe cétoénolate comme espèce active de propagation [figure 2.14]. Ce profil montre plusieurs étapes : la formation du premier énolate résultant de l'attaque nucléophile du borohydrure (**TSAB** à  $28.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), puis le piégeage du  $BH_3$  par une molécule de tétrahydrofurane THF (**TSBC** à  $32 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), la dissociation de l'adduit  $BH_3 - THF$  (adduit **D** à  $9.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et du complexe énolate et enfin la formation du cétoénolate grâce à la seconde insertion de monomère (**TSEF** à  $12.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Dans cette partie, nous décrirons seulement les étapes du mécanisme réactionnel. Pour plus de facilités lors de la description des étapes, l'ensemble des ligands sera représenté par [L] et les MMA impliqués seront labélisés ainsi [figure 2.13] :

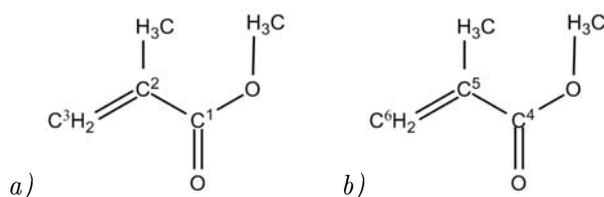


Fig. 2.13: MMA : a) premier monomère ; b) deuxième monomère

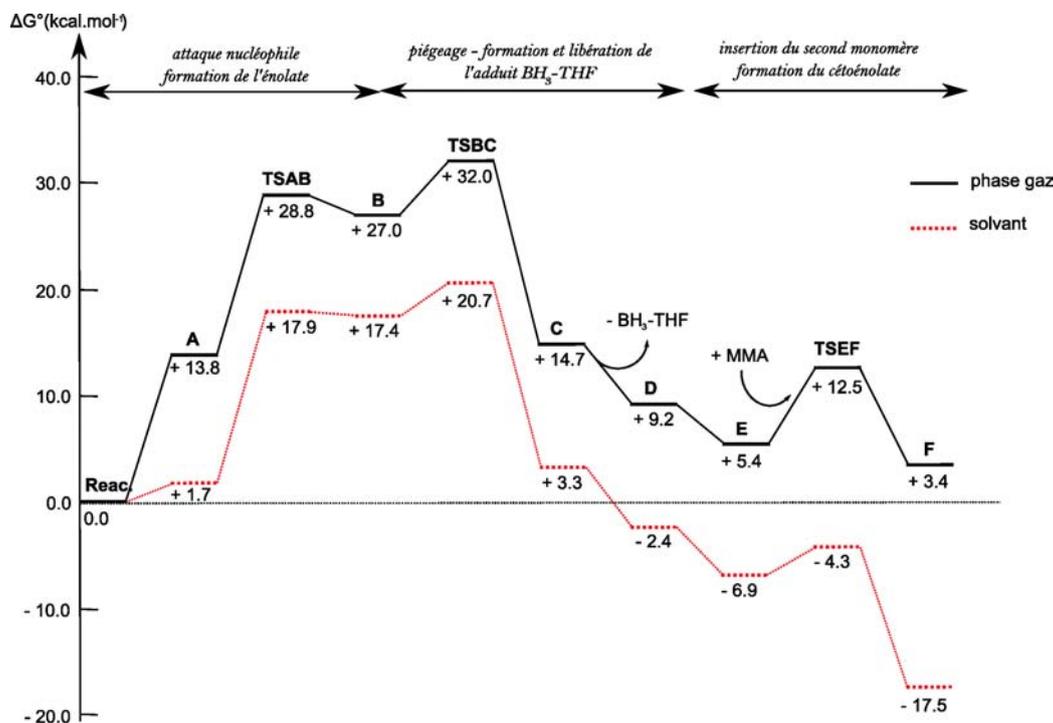


Fig. 2.14: Profil réactionnel de la polymérisation du MMA par le complexe  $N_2O_2EuBH_4$

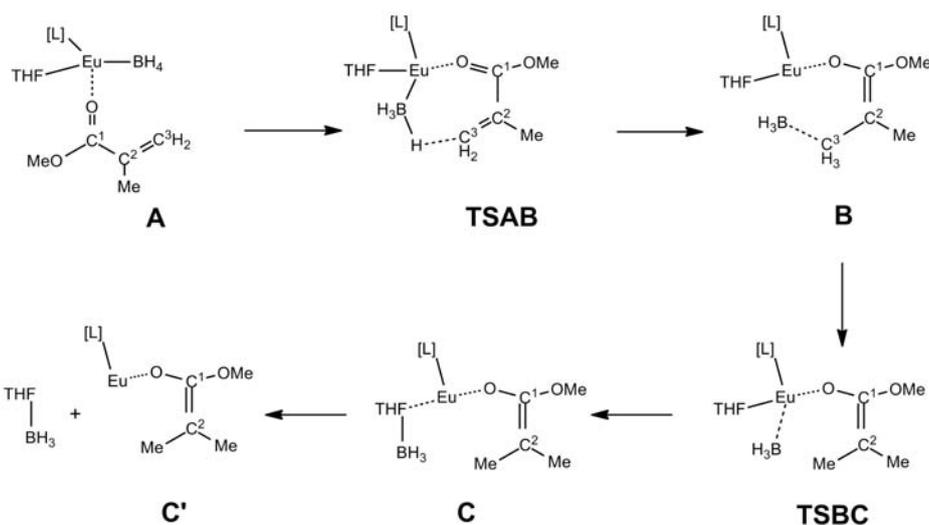


Fig. 2.15: Schéma des étapes du profil réactionnel pour la première insertion

### 2.3.3.1 Attaque nucléophile

La première étape du processus consiste en la mise en commun des réactifs (**A**) qui est une étape endergonique à  $13.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'arrivée du MMA provoque une déstabilisation du système par une perte d'entropie. Le MMA vient se coordonner par l'oxygène de sa cétone sur l'Europium. Puis le système évolue vers l'état de transition d'attaque nucléophile (**TSAB**) où l'on observe le groupe méthylène faisant face à un des hydrures du borohydrures pour ainsi organiser le transfert de l'hydrogène. Puis le système se stabilise légèrement pour former l'énolate (**B** à  $27.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) : l'oxygène coordonné au métal porte une charge formelle négative et une liaison double se forme au cœur du MMA.

### 2.3.3.2 Piégeage du $BH_3$ et formation de l'énolate

Une fois que le transfert a été effectué, le  $BH_3$  se décoordonne du métal et reste faiblement coordonné au méthyle nouvellement formé : un état de transition intervient pour faire piéger le  $BH_3$  par le THF (**TSBC** à  $32.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) qui vient se coordonner au métal par son oxygène. Le  $BH_3$  a une tendance à se détacher du méthyle pour se lier au THF (**C**) à  $14.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'espèce ainsi formée, l'adduit  $BH_3 - THF$ , se détache progressivement du métal pour se dissocier totalement et former un système avec le complexe énolate d'un côté et l'adduit  $BH_3 - THF$  de l'autre : ce système s'est stabilisé à  $9.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**D**).

### 2.3.3.3 Formation de l'espèce propageante cétoénolate

La libération du site occupé par l'adduit  $BH_3 - THF$  permet à un deuxième monomère de venir se coordonner : cela diminue l'énergie du système à  $5.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (**E**), ce qui est inférieur à l'arrivée du premier monomère (**A**). Un état de transition intervient par la suite pour que le processus de polymérisation continue (**TSEF** à  $12.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) : le carbone portant les deux méthyles du premier monomère vient attaquer (via la récupération de la double liaison) le méthylène du deuxième monomère. Cela a pour effet de déplacer la double liaison et de créer un nouvel énolate sur le second monomère. En ce qui concerne le premier monomère, le fait d'attaquer le MMA oblige l'oxygène à se séparer d'un de ses trois doublets pour reformer une liaison double carbone. Ainsi, c'est ce que l'on observe au niveau du produit (**F**) à  $3.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  : le premier monomère est sous forme cétone et le second sous forme énolate. Le produit (**F**) est donc bien le produit cétoénolate attendu [figure 2.16].

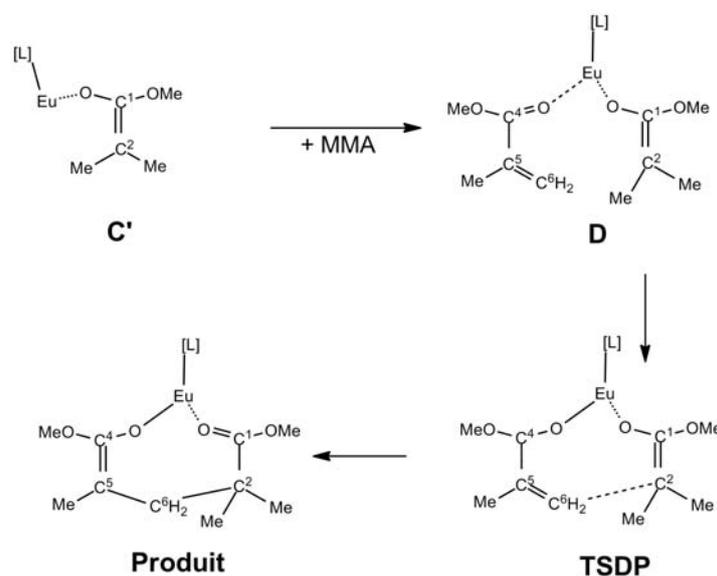


Fig. 2.16: Schéma des étapes du profil réactionnel pour la première insertion

### 2.3.3.4 Quelques remarques

En observant le profil, on peut remarquer tout de même que le produit est endergonique de quelques kilocalories par mole. Cependant, au vu des imprécisions de calculs, on peut tout de même affirmer que la réaction est possible mais difficile. Toutefois, des calculs en phase solvatée (toluène) ont été effectués et si l'on note les barrières, un gain de  $10$  à  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$  est obtenu, ce qui rend d'ailleurs la réaction totalement favorable thermodynamiquement. De plus, l'effet de solvant a joué sur les barrières

qui étaient très élevées en phase gaz, notamment par l'étape de piégeage du  $BH_3$  qui passe de 32.0 kcal.mol<sup>-1</sup> à 20.7 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Enfin, en ce qui concerne l'étape de piégeage, on aurait pu se demander si le THF ne pourrait pas venir se coordonner plus tôt au niveau du métal. Le calcul ainsi mené montre que la formation d'un adduit *catalyseur* – *MMA* – *THF* –  $BH_4$  est endergonique de 13.8 kcal.mol<sup>-1</sup>. Aussi était-il plus favorable de former l'adduit  $BH_3$  – *THF* et de le décoordonner.

## 2.4 Polymérisation du méthacrylate de méthyle avec le catalyseur biphosphinimino

Le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  réussissant difficilement à polymériser le méthacrylate de méthyle en phase gaz (production d'un produit endergonique), nous avons voulu le tester sur le catalyseur biphosphinimino  $\{CH(PPh_2NSiMe_3)_2Y(BH_4^-)_2\}$  pour trouver une mécanisme favorable. Nous pensons retrouver les mêmes étapes de polymérisation pour le MMA avec le catalyseur de lanthanide : insertion et attaque nucléophile du borohydrure, piégeage du groupe  $BH_3$  et enfin la formation du complexe céto-énolate par l'insertion d'un deuxième motif de MMA qui sera l'espèce propageante de la polymérisation. Pour des facilités de lecture, je labeliserai de la même façon les carbones des MMA impliqués.

### 2.4.1 Profil réactionnel

Le profil réactionnel correspondant à la formation de l'énolate (**C**) et du cétoénolate (**Prod.**) a été déterminé [figure 2.17] .

La formation de l'énolate passe par un premier état de transition d'insertion (**TSAB**) - attaque nucléophile avec une barrière de près de 19 kcal.mol<sup>-1</sup>, puis par un second état de transition (**TSBC** à 22.5 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour piéger le  $BH_3$  sur un ligand afin de laisser la polymérisation encore active. L'énolate est ainsi formé et se retrouve stabilisé à - 8.1 kcal.mol<sup>-1</sup> [figure 2.18]. Enfin, l'arrivée d'un second monomère déstabilise légèrement le système pour atteindre un état de transition (**TSDP**) de couplage à 11.4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Le cétoénolate est formé après stabilisation à près de - 5 kcal.mol<sup>-1</sup>.

### 2.4.2 Insertion - Attaque nucléophile

Pour cette première étape, le processus commence par la mise en commun des réactifs, le catalyseur avec une molécule de MMA. La coordination se fait via un adduit (**A**) [figure 2.19 a)] où le MMA vient se coordonner au métal par l'oxygène du groupe carbonyle. Il a été montré que cette coordination est plus favorable que la coordination par la double liaison<sup>213</sup>. Dans cette situation, le MMA se retrouve dans le plan horizontal qui sépare le catalyseur en deux parties : les ligands phosphorés au-dessus, les borohydrures en-dessous. La forme reste cependant défavorable, comme expliquée dans l'article présenté précédemment qui décrit la polymérisation du MMA avec un borohydrure de lanthanide : elle est endergonique d'environ 4 kcal.mol<sup>-1</sup>.

L'analyse NBO de ce système nous confirme la localisation de la double liaison entre l'oxygène et le carbone  $C^1$  : le groupe carbonyle est encore formé. L'oxygène possède aussi ses deux doublets et la liaison double entre carbones est bien effective. En ce qui concerne la coordination du  $BH_4^-$  et du MMA sur l'Yttrium, elle s'effectue par donation des trois liaisons B-H pour le borohydrure et par un des doublets de l'oxygène de la cétone du MMA.

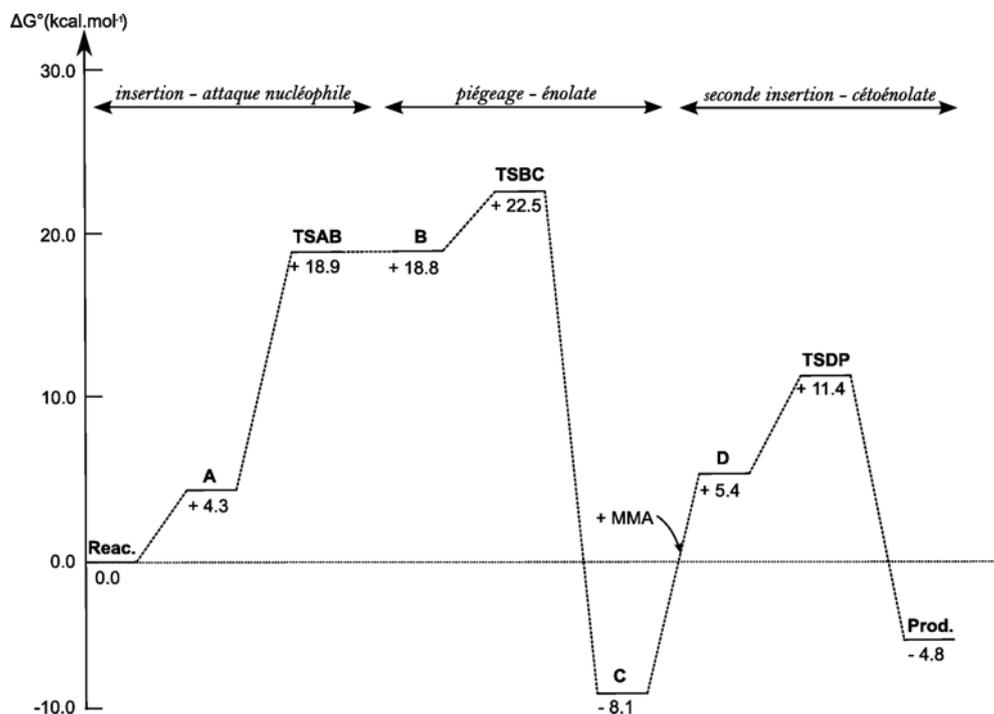


Fig. 2.17: Profil réactionnel de la polymérisation du MMA par le complexe biphosphinimino

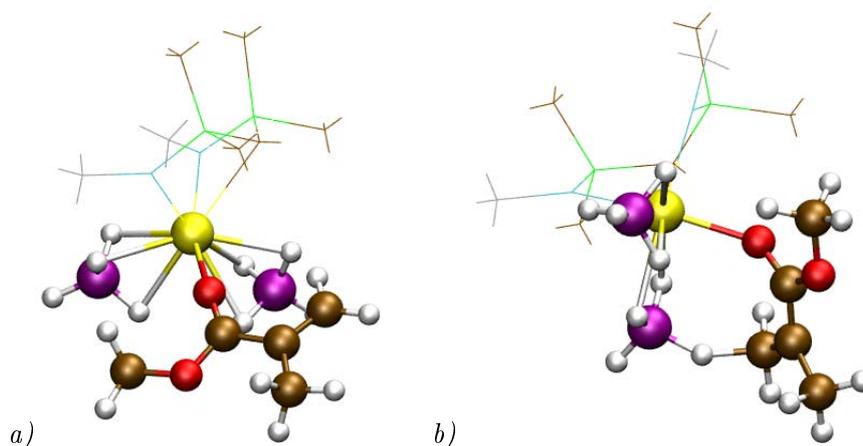
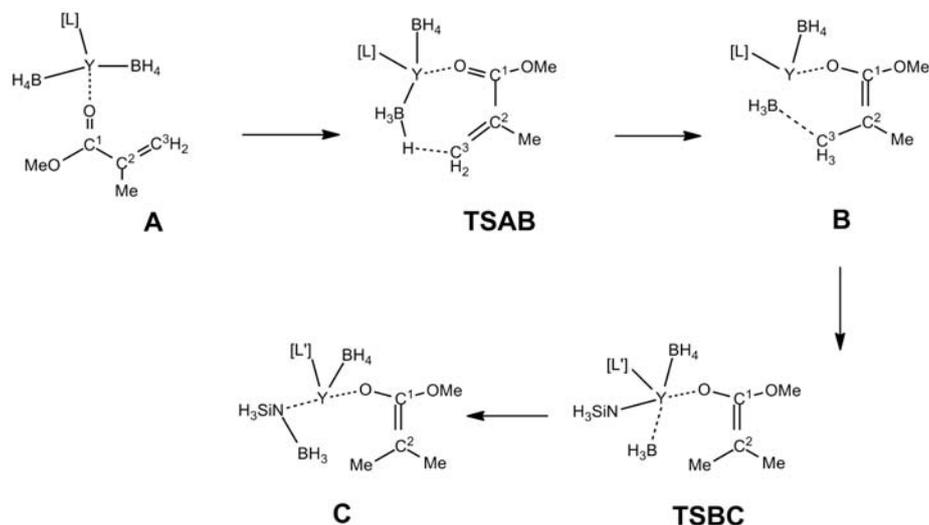


Fig. 2.19: Représentations : a) adduit d'insertion A ; b) ET d'attaque nucléophile TSAB

Par la suite, le système évolue vers l'état de transition (TSAB) [figure 2.19 b)] en lui-même qui correspond à l'attaque nucléophile d'un des hydrures du  $BH_4^-$  sur le méthylène du MMA. Pour ce faire, ce dernier effectue une rotation d'environ  $90^\circ$  par rapport à sa position dans A. Un hydruure  $H^-$  se place alors face au méthylène  $C^3H_2$  mais d'après les données géométriques, reste encore lié au bore ( $d_{C^3-H} = 1.41\text{\AA}$  ;  $d_{B-H} = 1.33\text{\AA}$  ; moyenne  $d_{B-H} = 1.21\text{\AA}$ ). De plus, le méthylène se prépare déjà au transfert d'hydrogène. En effet, en observant la somme des angles autour du carbone  $C^3$  (les trois angles formés avec le carbone de la double liaison et les hydrogènes), on obtient un total de  $349.5^\circ$  alors que cette somme valait  $359.9^\circ$  pour l'adduit et signifiait que le méthylène était totalement plan : le carbone du groupe méthylène tend déjà vers une légère pyramidalisation pour favoriser le transfert d'hydrogène. Effectuer une rotation du MMA et préparer le transfert d'hydrogène ne coûte finalement pas tant d'énergie car l'ET est atteint pour  $18.9\text{ kcal.mol}^{-1}$ , ce qui est une barrière accessible d'un



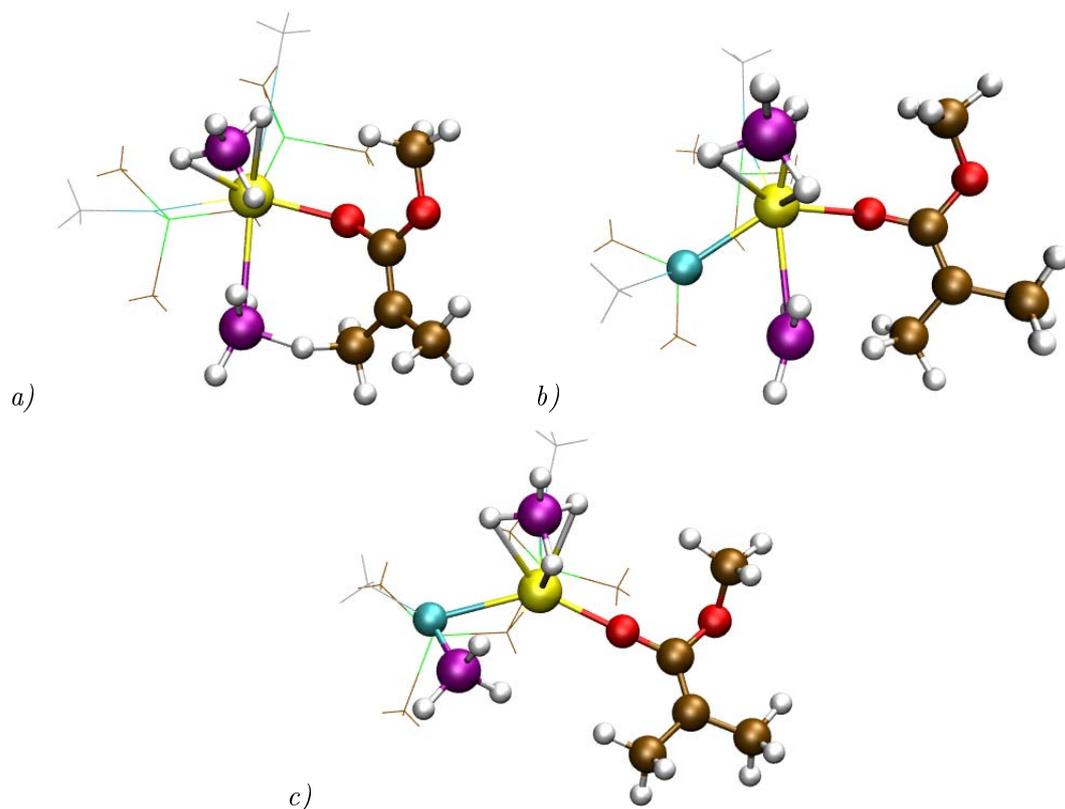
**Fig. 2.18:** Schéma des étapes du profil réactionnel pour la première insertion  
 Légende :  $[L]$  = ligand  $CH(PPh_2NSiMe_3)_2$  et  $[L']$  = ligand  $CH(PPh_2)_2NSiMe_3$

point de vue cinétique pour la réaction.

Lors de cet ET et avec l'analyse NBO, on peut constater que la liaison  $B-H$  est encore effective et la liaison  $C^3-H$  n'est pas encore créée. La double liaison  $C^1=C^2$  est encore présente. En revanche, l'oxygène vient de récupérer une liaison pour former un doublet non-liant et laisse le carbone  $C^1$  sous forme carbocation ( $\delta_{C\alpha} = +0.80$ ).

### 2.4.3 Piégeage - Formation de l'énolate

L'ET d'attaque nucléophile mène à un adduit (**B**) [figure 2.20 a)] presque isoénergétique à l'ET ( $18.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  contre  $18.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). L'hydrogène reste faiblement lié au bore mais est fortement lié au carbone  $C^3$  si l'on relève les distances respectives ( $d_{B-H} = 1.44 \text{ \AA}$ ;  $d_{C^3-H} = 1.22 \text{ \AA}$ ). L'analyse NBO au second ordre confirme cette nouvelle liaison créée et la rupture de la liaison  $B-H$ . De plus, elle montre la localisation d'une double liaison entre les carbones  $C^1$  et  $C^2$  et la localisation d'une charge négative (trois doublets non-liants) sur l'oxygène lié au métal. Donc, le complexe peut être bien décrit comme un énolate  $[(CH_3)_2-C=C(O^-)(OCH_3)]^\ominus$ . L'oxygène chargé négativement est en interaction avec le catalyseur métallique par l'intermédiaire de ses doublets.



**Fig. 2.20:** Représentations : a) adduit **B** ; b) ET de piégeage **TSBC** ; c) produit énolate **C**

Cependant, pour rendre la réaction encore active, il est important cette fois-ci de ne pas piéger le groupe  $BH_3$  par l'oxygène de l'énolate. En effet, utiliser la charge négative de l'oxygène pour créer une liaison dative avec le bore rend la molécule ainsi créée inactive et arrête le processus de polymérisation. De plus, un tel piégeage pourrait inhiber le catalyseur.

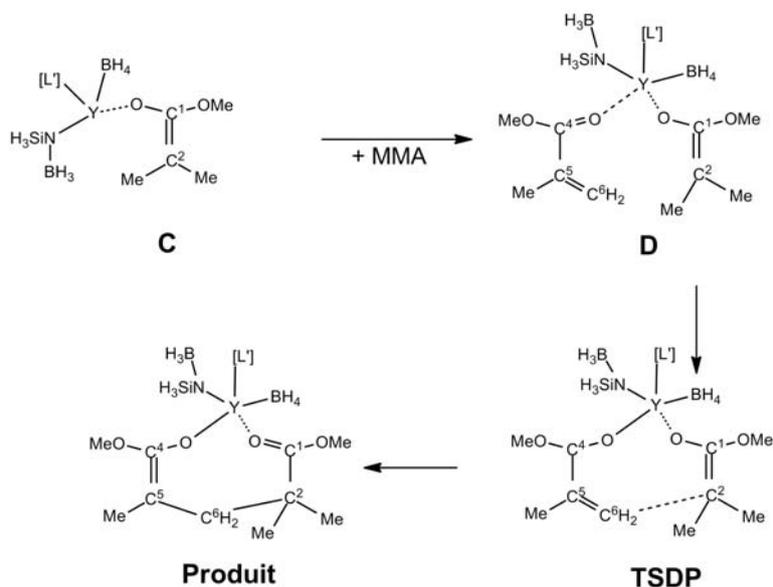
Ainsi, le système va évoluer vers l'état de transition (**TSBC**) correspondant au piégeage du  $BH_3$  [figure 2.20 b)]. Cet état de transition n'est déstabilisé que de  $3.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport à l'adduit précédent. Cela reste tout de même acceptable après le premier état de transition.

Étant donnée la conformation suivant l'attaque nucléophile, on peut piéger le  $BH_3$  par un des ligands du catalyseur : l'azote comportant le groupe silane va récupérer le bore grâce à son doublet non-liant pour former une liaison dative. En effet, en regardant les charges partielles des atomes mis en jeu, l'azote possède une forte charge négative  $\delta_N = -1.58$  tandis que le groupement  $BH_3$  se retrouve avec une charge positive  $\delta_{BH_3} = +0.65$ . De plus, d'un point de vue géométrique, le bore se retrouve à mi-chemin entre l'azote et le carbone  $C^3$  ( $d_{B-C^3} = 2.72 \text{ \AA}$  ;  $d_{B-N} = 2.71 \text{ \AA}$ ). En ce qui concerne les liaisons, la NBO permet de constater que l'oxygène a renforcé sa coordination avec le métal : une liaison ionique, avec une contribution prédominante sur l'oxygène, a été formée. Et on observe toujours une donation des doublets de l'oxygène vers le métal.

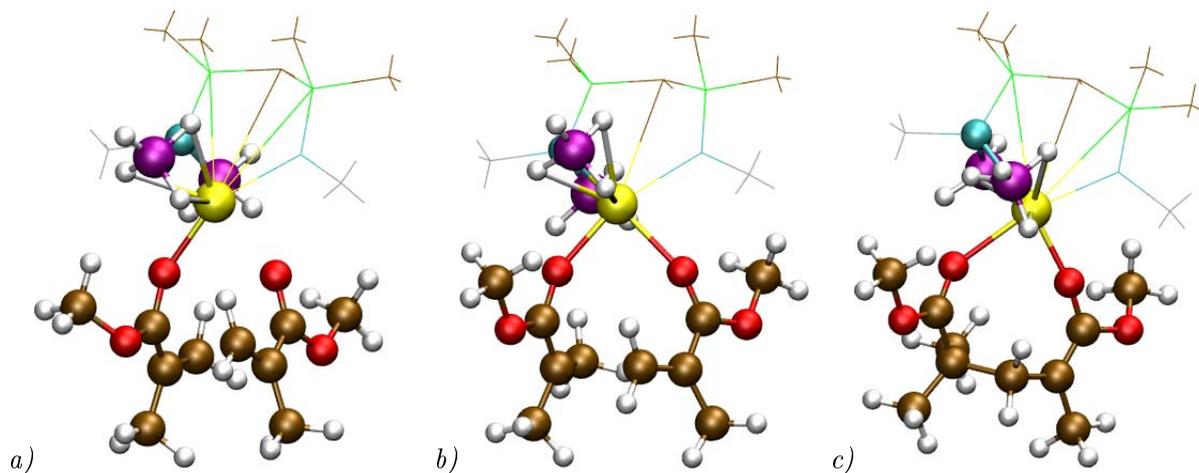
Enfin, le piégeage se termine par une étape de stabilisation vers le produit (**C**) où le  $BH_3$  est totalement lié à l'azote et où l'énolate reste encore actif et coordonné au métal [figure 2.20 c)]. La stabilisation est importante : on atteint  $-8.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour ce produit. L'oxygène reste lié au métal par une liaison ionique localisée sur lui-même et la double liaison se renforce : cela s'observe par le raccourcissement de cette liaison qui est passée de  $1.38 \text{ \AA}$ , lors de l'adduit **B**, à  $1.35 \text{ \AA}$  pour le produit **C**. De plus, le bore est bien lié à l'azote avec une distance de liaison de  $1.61 \text{ \AA}$  : il possède une forme pyramidale, signe d'une hybridation  $sp^3$  avec la somme de ses angles faisant  $329.2^\circ$ .

## 2.4.4 Seconde insertion - Formation du cétoénolate

Nous avons pu voir que la formation de l'énolate était exergonique, accessible d'un point de vue cinétique et favorable thermodynamiquement. De plus, nous avons réussi à trouver un moyen raisonnable de piéger le groupe  $BH_3$  restant. Il reste tout de même à vérifier si la polymérisation reste encore possible en testant le complexe catalyseur/énolate sur l'insertion d'un deuxième monomère. Nous allons donc suivre la réaction avec l'insertion d'un deuxième monomère et la propagation de l'espèce active [figure 2.21].



**Fig. 2.21:** Schéma des étapes du profil réactionnel pour la seconde insertion  
Légende :  $[L] = \text{ligand } CH(PPh_2NSiMe_3)_2$  et  $[L'] = \text{ligand } CH(PPh_2)_2NSiMe_3$



**Fig. 2.22:** Représentations : a) adduit d'insertion du deuxième monomère **D**; b) ET de couplage C-C **TSDP**; c) produit cétoénolate **Prod**.

Ce deuxième monomère vient se coordonner au métal de la même façon que son prédécesseur, c'est-à-dire par l'oxygène du carbonyle (**D**) [figure 2.22 a)]. Cependant, la liaison n'est pas effective. En effet, la distance Y-O est plus longue que cette même distance pour le premier monomère : 2.34 Å contre 2.11 Å. De plus, l'analyse NBO ne révèle pas de liaison mais une donation d'un doublet vers le métal. En ce qui concerne l'approche en tant que telle, nous pouvons constater que le deuxième monomère se

place parallèlement à l'énolate mais en sens opposé. En effet, la répulsion électrostatique serait trop forte entre les deux groupes méthoxys et empêcherait un mode d'action dans le même sens, conduisant à l'isotacticité. On peut déjà voir que cette polymérisation alternera les groupements : ce PMMA serait alors syndiotactique. En revanche, cet adduit atteint une barrière d'activation de  $13.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  par rapport à l'énolate et se retrouve au-dessus de l'adduit d'insertion du premier monomère. Malgré le fait qu'il y ait de la place au niveau stérique, l'apport d'un monomère supplémentaire augmente l'effet entropique.

A partir de cet adduit, une réaction de couplage  $C^2 - C^6$  entre l'énolate et le MMA intervient. Elle se produit après le passage par un état de transition (**TSDP**) à  $11.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  où l'on voit le groupe méthylène du nouveau MMA se positionner face au carbone  $C^2$  comportant les deux groupes méthyles [figure 2.22 *b*]. Cependant, ils restent assez éloignés l'un de l'autre avec une distance de  $2.43 \text{ \AA}$ . Toutefois, les géométries du MMA et de l'énolate ne varient pas beaucoup. On voit un net rapprochement de l'oxygène du deuxième monomère ( $d_{Y-O} = 2.27 \text{ \AA}$ ). Mais son mode de coordination reste basé sur la donation d'un doublet vers le métal, tout en gardant une liaison double avec son carbone, liaison qui a tendance à s'allonger (on passe de  $1.24 \text{ \AA}$  lors de l'adduit à  $1.26 \text{ \AA}$  pour l'ET). De plus, la liaison double  $C^5 = C^6$  est encore effective au niveau du méthylène.

Enfin, cet ET conduit à la formation du cétoénolate (**Prod.** -  $4.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Ce produit est coordonné au métal par chacun des oxygènes des MMA [figure 2.22 *c*]. L'analyse NBO montre que le mode de coordination reste la donation d'un doublet de l'oxygène vers le métal. La différence provient du fait que le dernier MMA devient l'énolate. En effet, l'oxygène cordonnant n'est lié que par une liaison simple au carbone, lui-même lié par liaison double au carbone suivant [figure]. En revanche, l'oxygène du premier MMA recrée la fonction carbonyle par une liaison double avec le carbone. Enfin, le couplage  $C^2 - C^6$  devient effectif avec des liaisons covalentes. Le système "énolate" s'est transféré du premier MMA au deuxième, la cétone s'est reconstituée sur le premier : on pourra y voir un système énolate se déplaçant de proche en proche au monomère suivant et laissant le monomère précédent à sa forme cétone.

On pourra retenir que le mode d'action de cette polymérisation va favoriser la syndiotacticité du polymère : le monomère suivant va se positionner dans le sens opposé du monomère précédent. De plus, le couplage  $C^2 - C^6$  a entraîné le transfert de l'énolate du premier MMA vers le second. On peut alors supposer que la cétone recrée sur le premier monomère va se décoordonner du métal à l'arrivée d'un troisième monomère. On pourra y voir un mouvement apparent du catalyseur, se déplaçant d'un monomère à l'autre le long de la chaîne polymérique ainsi formée.

## 2.5 Conclusion comparative

Dans ce chapitre, nous avons pu vérifier la réactivité des catalyseurs sur d'autres substrats que l' $\epsilon$ -caprolactone. Dans les profils que nous avons déterminés, le lactide et le méthacrylate de méthyle sont polymérisables de façon plus ou moins aisée suivant le catalyseur employé. En effet, dans le cas du lactide, les profils sont de même type, on retrouve les mêmes mécanismes pour chaque catalyseur : les deux voies différentes pour arriver au système ayant une terminaison  $-CH(Me)CH_2OBH_2$ , les étapes d'attaque nucléophile, de piégeage de  $BH_3$ . Nous retrouvons quasiment aussi le même comportement dans les deux réactions impliquant le MMA. Toutefois, nous pouvons remarquer que le piégeage du  $BH_3$  n'est pas identique suivant le catalyseur utilisé dans la polymérisation du MMA : un piégeage par le ligand avec le catalyseur carbénique d'Yttrium alors qu'on fait intervenir une molécule de THF

pour former un adduit  $BH_3 - THF$  dans le cas du catalyseur à Europium. Ainsi, il est difficile aussi de prédire le mécanisme réactionnel sans effectuer les calculs et en n'ayant comme données que le catalyseur et le substrat.

En observant les hauteurs de barrière, on peut voir une réactivité plus facile avec le catalyseur bi-phosphinimino : les grandes étapes telles que l'attaque nucléophile ou l'ouverture simultanée au second transfert d'hydrogène pour le cas du lactide voient leurs niveaux énergétiques diminuer d'une dizaine de kilocalories par mole par rapport au cas du complexe de lanthanide. Dans le cas du méthacrylate de méthyle, ce sont les attaques nucléophiles et les piègeages qui se retrouvent bien diminués avec l'Yttrium. De plus, au niveau des produits, ceux-ci sont généralement plus bas énergétiquement avec le complexe d'Yttrium qu'avec le complexe d'Europium. Cela est encore plus flagrant lors de la réaction de polymérisation du MMA où le produit est endergonique dans le deuxième cas. On retrouve assez bien le même comportement qu'avec l' $\epsilon$ -caprolactone, c'est-à-dire une meilleure réactivité de polymérisation avec le métal  $d$  menant à des produits plus stables.



# Conclusion Polymérisation Organométallique

Pour cette partie organométallique, nous avons pu déterminer des profils réactionnels favorables pour polymériser l' $\epsilon$ -caprolactone en utilisant deux types de catalyseurs : un borohydrure d'Europium et un diborohydrure d'Yttrium. Suivant le catalyseur, deux comportements différents ont été trouvés. Le mécanisme d'amorçage se déroule en trois étapes avec le catalyseur d'Yttrium contre deux étapes pour le borohydrure de terres rares. L'attaque nucléophile menée du borohydrure vers le carbonyle de la lactone se produit simultanément avec le piégeage du groupe  $BH_3$  restant dans le cas de l'Europium. Pour l'Yttrium, ces deux étapes sont séparées en deux états de transition distincts. Toutefois, l'ouverture se produit de la même manière, à savoir avec une réduction de la cétone simultanée. Pour les deux réactions, nous obtenons le même produit terminé par une fonction "hydroxyle"  $-CH_2OBH_2$  qui pourrait être hydrolysé en fin de réaction de polymérisation.

Puis, nous avons réutilisé ces catalyseurs avec des autres monomères : le lactide et le méthacrylate de méthyle. Pour les deux catalyseurs, on retrouve la même forme de profil réactionnel relatif à chaque substrat. Une différence est cependant constatée lors de la polymérisation du MMA : le piégeage du groupe  $BH_3$  a lieu sur le catalyseur d'Yttrium alors qu'il se produit avec une molécule du solvant dans le cas du catalyseur d'Europium. Quant au lactide, nous avons envisagé une voie de réaction pour expliquer la formation de terminaisons carbonylées  $-CHO$  en utilisant le catalyseur d'Europium. Cette voie n'est pas très favorable comparée à la formation du groupe  $-CH_2OBH_2$  qui est plus favorable de façon thermodynamique et cinétique. Enfin, pour chaque substrat, les mêmes produits sont obtenus et sont thermodynamiquement stables, quel que soit le catalyseur.

La voie organométallique est une voie assez récente pour polymériser les esters et plus particulièrement les esters cycliques tels l' $\epsilon$ -caprolactone et le lactide. Comme nous l'avons observé, il s'agit d'une méthode relativement efficace au regard de l'étape d'amorçage. D'un point de vue géométrique, l'encombrement des ligands auquel s'ajoute celui des monomères peut permettre de contrôler l'enchaînement des motifs : il faudrait effectuer d'autres calculs pour étudier le comportement du deuxième monomère lors de l'ajout de celui-ci, notamment pour des questions de tacticité. En ce qui concerne le cas des catalyseurs borohydrures, nous pouvons nous rendre compte qu'il est impossible d'édicter une règle précise. Chaque réaction possède un comportement unique qui dépend à la fois du catalyseur et du substrat. Enfin, en ce qui concerne le caractère toxique des métaux, peu d'études sont menées pour déterminer le caractère biocompatible de ces amorceurs. En fin de réaction, il est possible de ne pas pouvoir récupérer le complexe. Par conséquent et bien qu'ils soient efficaces, il faudrait trouver en parallèle des composés dont on est certain de leur compatibilité environnementale et biologique. Les catalyseurs organiques, notamment les acides, sont de bons candidats et vont faire l'objet d'études

dans la prochaine partie consacrée à la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par voie organique.

Quatrième partie

Polymérisation organique



# Introduction

Après avoir étudié quelques réactions de polymérisation utilisant des catalyseurs organométalliques, il nous est apparu intéressant d'étudier ce même type de réactions, mais cette fois-ci, sans utiliser de métal. En effet, à l'heure où les questions écologiques et environnementales deviennent de plus en plus préoccupantes, mais aussi du fait qu'on ne connaît pas encore bien les effets toxiques ou non des métaux employés, l'utilisation de molécules organiques comme catalyseur semble une bonne alternative. Il est donc important de pouvoir vérifier la faisabilité de la réaction de polymérisation et d'en extraire les mécanismes-clés. De plus, grâce à une collaboration active avec une équipe d'expérimentateurs basés sur Toulouse, nous avons pu leur fournir des mécanismes réactionnels pour les réactions de polymérisation qu'ils mettaient en place.

Les réactions de polymérisation par voie organique que nous allons développer mettent en jeu des acides et des alcools pour synthétiser la PCL à partir de l' $\epsilon$ -caprolactone. Nous allons voir que les mécanismes impliqués sont de type activation de monomère. L'acide vient activer la liaison carbonyle de l' $\epsilon$ -caprolactone et cette dernière va subir une attaque nucléophile provenant de l'alcool. Cette attaque permettra par la suite la rupture du cycle et créera une molécule ouverte nucléophile qui pourra propager la réaction sur un autre monomère. Ainsi, pendant ma thèse, j'ai pu étudier les réactions de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone amorcées par des acides sulfoniques et phosphoriques. Nous détaillerons leur mode d'action et analyserons les différents comportements pour essayer de déterminer l'acide le plus efficace.



# Chapitre 1

## Polymérisation par des acides sulfoniques

### 1.1 Les acides sulfoniques utilisés

L'acide trifluorométhanesulfonique (TMSA en anglais), connu aussi sous le nom d'acide triflique  $CF_3SO_3H$ , est un acide très utilisé en chimie organique et assez simple de constitution. Son équivalent non-fluoré, l'acide méthylsulfonique (MSA en anglais),  $CH_3SO_3H$  possède un pouvoir d'acidité plus faible<sup>218</sup>. En effet, en utilisant l'échelle de Hammett qui permet de décrire les acidités de superacides et de solutions concentrées pour lesquelles les activités et les concentrations ne sont plus assimilables, le pKa expérimental de l'acide triflique est à -14 et celui de l'acide méthylsulfonique est à -2. Plus le pKa de Hammett est négatif et plus l'acide est fort. Une étude a déjà été menée pour observer l'efficacité de l'acide sulfonique sur la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone<sup>219</sup>.

Les acides sont constitués ainsi [figure 1.1] :

Cette étude sera particulièrement intéressante non seulement pour comparer le rôle des fluors sur la réactivité, mais en plus l'effet de la différence d'acidité entre le TMSA et le MSA.

### 1.2 Contexte de l'étude

Au cours de cette thèse, après avoir étudié la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par voie organométallique, nous avons voulu tester la réactivité des molécules organiques dans ce processus. Il a été montré que, depuis quelques années, la polymérisation par ouverture de cycle organocatalysée s'est largement développée. Aussi avons-nous réalisé des calculs utilisant les deux types d'acides sulfoniques décrits plus tôt : l'acide trifluorométhanesulfonique et l'acide méthylsulfonique. Cette étude théorique

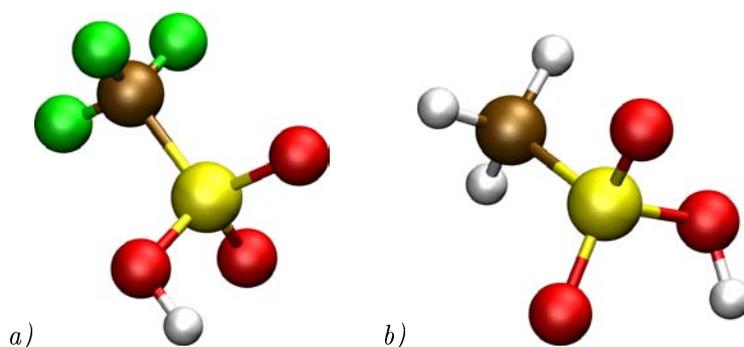


Fig. 1.1: Acides sulfoniques : a) TMSA ; b) MSA

intervient après la publication d'une communication sur l'utilisation de ces acides pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone, communication de S. Gazeau-Bureau et al.<sup>94</sup>.

Le mécanisme organocatalytique est différent de celui organométallique. En effet, dans la partie organométallique, un seul complexe avec un centre métallique servait à réaliser la réaction. Celui-ci, par sa composition, peut activer la fonction cétone de la lactone puis permettre l'ouverture de cycle. Dans le cas de la voie organique, on utilisera un acide organique qui ne possède pas autant d'orbitales vacantes ou de doublets qu'un métal du bloc *d* ou lanthanide. Par conséquent, il faudra rajouter une autre molécule possédant des éléments électroniques pour effectuer tout le processus d'initiation : il s'agit d'un mécanisme d'activation de monomère. C'est pourquoi nous avons utilisé un alcool en complément de l'acide pour effectuer notre polymérisation. Ainsi la réaction se passera de la façon suivante [figure 1.2] :

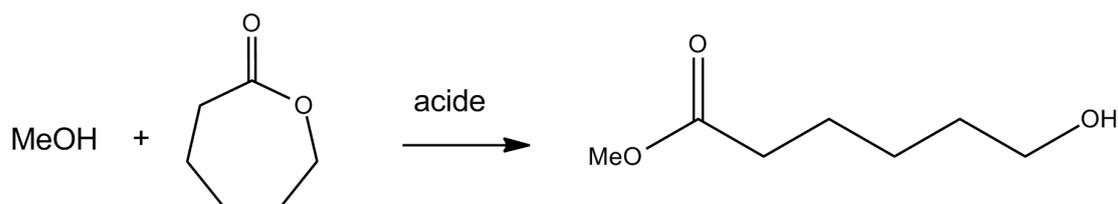


Fig. 1.2: Principe de la réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par voie organique

Grâce à l'équipe des Dr. D. Bourissou et B. Martin-Vaca du Laboratoire d'Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA, Université de Toulouse, France) qui a pu réaliser les expériences, nous avons pu confronter nos résultats concernant la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec un alcool en présence des deux acides sulfoniques. Pour la détermination des profils réactionnels, nous nous sommes inspirés des travaux de l'équipe de F. Himo (Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède) sur le transfert d'hydrogène des imines catalysé par l'acide phosphorique où l'on découvre trois mécanismes différents pour l'attaque nucléophile de la pyridine sur une imine<sup>220</sup>.

Par conséquent, cette étude a débouché sur la publication d'un article dans lequel nous traitons des mécanismes.

### 1.3 Article

Article paru au journal *Journal of Organic Chemistry*, 2010, volume **75**, pages 6581-6587, intitulé : Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Sulfonic Acids : Computational Evidence for Bifunctional Activation.

Auteurs : Nicolas Susperregui, Damien Delcroix, Blanca Martín-Vaca, Didier Bourissou, Laurent Maron.

## Ring-Opening Polymerization of $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Sulfonic Acids: Computational Evidence for Bifunctional Activation

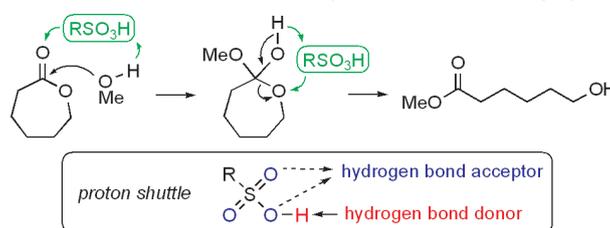
Nicolas Susperregui,<sup>†</sup> Damien Delcroix,<sup>‡</sup> Blanca Martin-Vaca,<sup>‡</sup> Didier Bourissou,<sup>\*,‡</sup> and Laurent Maron<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>University of Toulouse, INSA, UPS, LPCNO, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse, France, and CNRS, LPCNO UMR 5215, F-31077 Toulouse, France, and <sup>‡</sup>University of Toulouse, UPS, LHFA, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France, and CNRS, LHFA UMR 5069, F-31062 Toulouse, France

dbouriss@chimie.ups-tlse.fr; laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

Received July 8, 2010

### Bifunctional activation of the nucleophilic addition and ring-opening



The mechanism of ring-opening of  $\epsilon$ -caprolactone by methanol catalyzed by trifluoromethane and methane sulfonic acids has been studied computationally at the DFT level of theory. For both elementary steps, the sulfonic acid was predicted to behave as a bifunctional catalyst. The nucleophilic addition proceeds via activation of both the monomer and the alcohol. The ring-opening involves the cleavage of the *endo* C–O bond of the tetrahedral intermediate with concomitant proton transfer. In both cases, the sulfonic acid acts as a proton shuttle via its acidic hydrogen atom and basic oxygen atoms. The computed activation barriers are consistent with the relatively fast polymerizations observed experimentally at room temperature with both catalysts.

### Introduction

The past decade has witnessed spectacular progress in organo-catalyzed ring-opening polymerization (ROP).<sup>1</sup> Following the pioneering contribution of Hedrick and Waymouth using

DMAP (4-dimethylaminopyridine),<sup>2</sup> a broad range of organo-catalysts have been developed, including N-heterocyclic carbenes,<sup>3</sup> sulfonic acids,<sup>4</sup> guanidines,<sup>5</sup> phosphazenes,<sup>6</sup> etc. The combination of tertiary amines with various types of hydrogen-bond donors such as thioureas,<sup>7</sup> amides,<sup>8</sup>

(1) (a) Bourissou, D.; Moebs-Sanchez, S.; Martin-Vaca, B. C. *R. Chim. 2007*, *10*, 775–794. (b) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840. (c) Kiesewetter, M. K.; Shin, E. J.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093–2107.

(2) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Moller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715.

(3) (a) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culklin, D. A.; Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Polymer* **2006**, *47*, 4018–4025. (b) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Li, H.; Hagberg, E. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Nolan, S. P., Ed; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; pp 275–296.

(4) (a) Bourissou, D.; Martin-Vaca, B.; Dumitrescu, A.; Graullier, M.; Lacombe, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993–9998. (b) Gazeau-Bureau, S.; Delcroix, D.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C.; Magnet, S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782–3784. (c) Basko, M.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 7071–7081. (d) Basko, M.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3090–3097. (e) Basko, M.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7919–7923. (f) Basko, M.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2650–2658. (g) Jaipuri, F. A.; Bower, B. D.; Pohl, N. L. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3249–3252.

(5) (a) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4556–4557. (b) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574–8583. (c) Kiesewetter, M. K.; Scholten, M. D.; Kirn, N.; Weber, R. L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9460–9496. (d) Zhang, L.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Horn, H. W.; Rice, J. E.; Waymouth, R. M.; Wade, C. G.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1660–1664.

(6) (a) Zhang, L.; Nederberg, F.; Messman, J. M.; Pratt, R. C.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12610–12611. (b) Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4154–4158.

(7) (a) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798–13799. (b) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Lundberg, P. N. P.; Dove, A. P.; Li, H. B.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7863–7871.

(8) (a) Koeller, S.; Kadota, J.; Deffieux, A.; Peruch, F.; Massip, S.; Leger, J.-M.; Desvergne, J.-P.; Bibal, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15088–15089. (b) Koeller, S.; Kadota, J.; Peruch, F.; Deffieux, A.; Pinaud, N.; Pianet, I.; Massip, S.; Leger, J.-M.; Desvergne, J.-P.; Bibal, B. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 4196–4205.

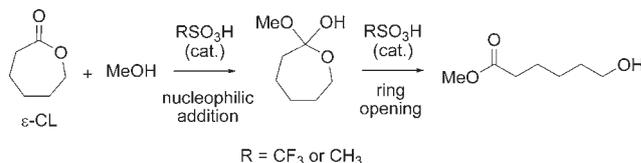
## JOC Article

sulfonamides,<sup>9</sup> and fluorinated alcohols<sup>10</sup> also proved efficient in promoting controlled ROP.<sup>11</sup> In addition to catalytic performance and polymerization control, increasing efforts have been devoted to better understand the precise mode of action of the various organo-catalysts in order to determine the key factors in terms of activity and selectivity. In contrast with metal alkoxides that invariably promote ROP via a coordination–insertion mechanism,<sup>12</sup> various pathways can be distinguished with organo-catalysts: (i) electrophilic or nucleophilic activation of the monomer, (ii) basic activation of the initiating/propagating alcohol, and (iii) concomitant activation of the monomer and initiating/propagating alcohol, that is, bifunctional activation.<sup>1c</sup>

Recently, more insight into the precise role of the catalyst as well as the true nature of the key intermediates has been gained experimentally by spectroscopic studies as well as X-ray diffraction studies.<sup>1c</sup> Computational studies have also attracted increasing interest to shed light on the mechanism of organo-catalyzed ROP.<sup>13–16</sup> Accordingly, the concomitant activation of the monomer and alcohol has been substantiated for the bicyclic guanidine TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene)<sup>14</sup> and for a thiourea/sparteine derivative.<sup>15</sup> Surprisingly, such a cooperativity has also been pointed out recently for DMAP-catalyzed ROP.<sup>16,17</sup> In addition to the basic activation of the alcohol, the acidic *ortho*-hydrogen atoms were predicted to activate the monomer by nonclassical hydrogen bonding.

Significant progress has been achieved over the past few years in the ROP catalyzed by sulfonic acids.<sup>4</sup> Trifluoromethane and methane sulfonic acids were found to be simple, robust, and efficient catalysts to promote the controlled ROP of lactide,  $\epsilon$ -caprolactone, and  $\beta$ -butyrolactone under mild conditions in the presence of an alcohol as the initiator.<sup>4</sup> Interestingly, these two acids display similar activities toward  $\epsilon$ -caprolactone, despite a significant difference in acidity. This prompted us to investigate theoretically the mechanism of the ROP catalyzed by sulfonic acids in order to shed light on the precise mode of action of these acid catalysts. A detailed DFT (density functional theory) study has been performed

### SCHEME 1. Two-Step Reaction between $\epsilon$ -Caprolactone and Methanol Used As a Model to Study the Role of Sulfonic Acid Catalysts



on the model reaction of ring-opening of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) by methanol catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid (HOTf) and methane sulfonic acid (MSA).<sup>18</sup> The results of this study are reported here.

### Computational Details

Trimolecular reactions involving a sulfonic acid (either MSA or HOTf),  $\epsilon$ -caprolactone, and an alcohol (methanol) have been investigated, and their free energy profiles have been determined (Scheme 1). For both elementary steps, namely, nucleophilic addition and ring-opening, different pathways have been considered. The nucleophilic addition and ring-opening of  $\epsilon$ -caprolactone can also be envisaged to occur concertedly, but this reaction pathway was found to require a prohibitive activation energy ( $\sim 40$  kcal·mol<sup>-1</sup>).<sup>18</sup> Due to the fact that the reactions involve three molecules, the reference energy has been set to the most stable adduct involving the three molecules. Indeed, it is now well established that classical DFT methods have a problem in computing the entropy within the harmonic approximation. Moreover, this error is increased when the molecularity is strongly reduced from the separated molecules to the ternary adduct. Thus, to reduce this problem, it has been decided in this study to set the reference energy to zero for the most stable ternary adduct of reactants.

Calculations were carried out with the Gaussian 03<sup>19</sup> suite of programs at the DFT level of theory using the hybrid functional B3PW91.<sup>20</sup> Sulfur, carbon, oxygen, and hydrogen atoms were described with a 6-31G(d,p) double- $\zeta$  basis set.<sup>21</sup> Fluorine atom was treated with a Stuttgart–Dresden pseudopotential in combination with its adapted basis set,<sup>22</sup> augmented by a set of polarization function d.<sup>23</sup> Geometry optimizations were carried out without any symmetry restrictions, and the nature of the *extrema* was verified with analytical frequency calculations. The intrinsic reaction coordinate was followed using the IRC technique for all located transition states. Solvent effects (toluene and dichloromethane) were estimated by single-point CPCM calculations<sup>24</sup> on the optimized gas phase structures.

### Results and Discussion

**Reaction of  $\epsilon$ -Caprolactone with Methanol Catalyzed by HOTf.** For clarity, the two steps of the reaction, namely, nucleophilic addition and ring-opening, will be discussed separately.

(9) Alba, A.; Schopp, A.; De Sousa Delgado, A.-P.; Cherif-Cheikh, R.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 959–965.

(10) Coulembier, O.; Sanders, D. P.; Nelson, A.; Hollenbeck, A. N.; Horn, H. W.; Rice, J. E.; Fujiwara, M.; Dubois, P.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5170–5173.

(11) Amino-oxazolines and amino-thiazolines have also been proposed recently to act as bifunctional catalysts for the ROP of lactide; see: Becker, J. M.; Tempelaar, S.; Stanford, M. J.; Pounder, R. J.; Covington, J. A.; Dove, A. P. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 6099–6105.

(12) (a) O’Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2215–2224. (b) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147–6176. (c) Dechy-Cabaret, O.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Dubois, P.; Coulembier, O.; Raquez, J.-M., Eds; Wiley-VCH: Weinheim, 2009; pp 255–286. (d) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, 4832–4846.

(13) For a theoretical mechanistic study of the NHC-catalyzed ROP of lactide, see: Lai, C.; Lee, H. M.; Hu, C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6265–6270.

(14) (a) Simon, L.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9656–9662. (b) Chuma, A.; Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pratt, R. C.; Zhang, L.; Lohmeijer, B. G. G.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Rice, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6749–6754.

(15) Zhu, R.-X.; Wang, R.-X.; Zhang, D.-J.; Liu, C.-B. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 157–164.

(16) Bonduelle, C.; Martín-Vaca, B.; Cossio, F. P.; Bourissou, D. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 5304–5312.

(17) For the DMAP-catalyzed ROP of *O*-carboxyanhydrides, see: (a) Thillaye du Boullay, O.; Marchal, E.; Martín-Vaca, B.; Cossio, F. P.; Bourissou, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16442–16443. (b) Thillaye du Boullay, O.; Bonduelle, C.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Commun.* **2008**, 1786–1788.

(18) For a recent computational mechanistic investigation of the ring-opening of  $\epsilon$ -caprolactone assisted by ancillary alcohol molecules, see: Buis, N.; French, S. A.; Ruggiero, G. D.; Stengel, B.; Tulloch, A. A. D.; Williams, A. H. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 146–155.

(19) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 03*, Revision E. 01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.

(20) (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652. (b) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.

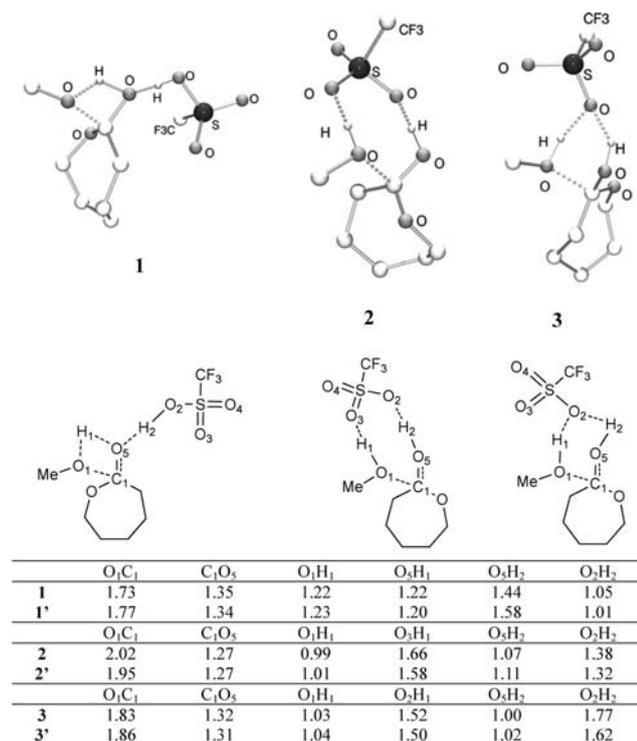
(21) Hehre, W. J.; Ditchfie, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

(22) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.

(23) Maron, L.; Teichtel, C. *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 105–122.

(24) (a) Canses, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *101*, 10506–10517. (b) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027–2094. (c) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Camm, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.

Susperregui et al.



**FIGURE 1.** Optimized geometries of the transition states **1–3** associated with the nucleophilic addition of methanol on  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by trifluoromethanesulfonic acid. Selected bond distances are given in Å.

**First Step: Nucleophilic Addition (NA) of Methanol on  $\epsilon$ -Caprolactone.** Three different transition states connecting the ternary adduct of reactants **R** and the tetrahedral intermediate **TI** were located on the potential energy surface (PES) (Figure 1). The first transition state, **1**, corresponds to the nucleophilic attack of methanol on the carbonyl group of  $\epsilon$ -CL with electrophilic assistance of the acid. The hydrogen of the acid is engaged in a weak hydrogen bond with the *exo*-oxygen of  $\epsilon$ -CL ( $O_{\text{exo}} \cdots \text{H}$  distance is 1.44 Å vs 1.05 Å for the  $\text{H} \cdots O_{\text{acid}}$  distance). The proton of methanol is partially transferred to the *exo*-oxygen of  $\epsilon$ -CL (the two  $\text{O} \cdots \text{H}$  distances are 1.22 Å), leading to a four-membered ring.

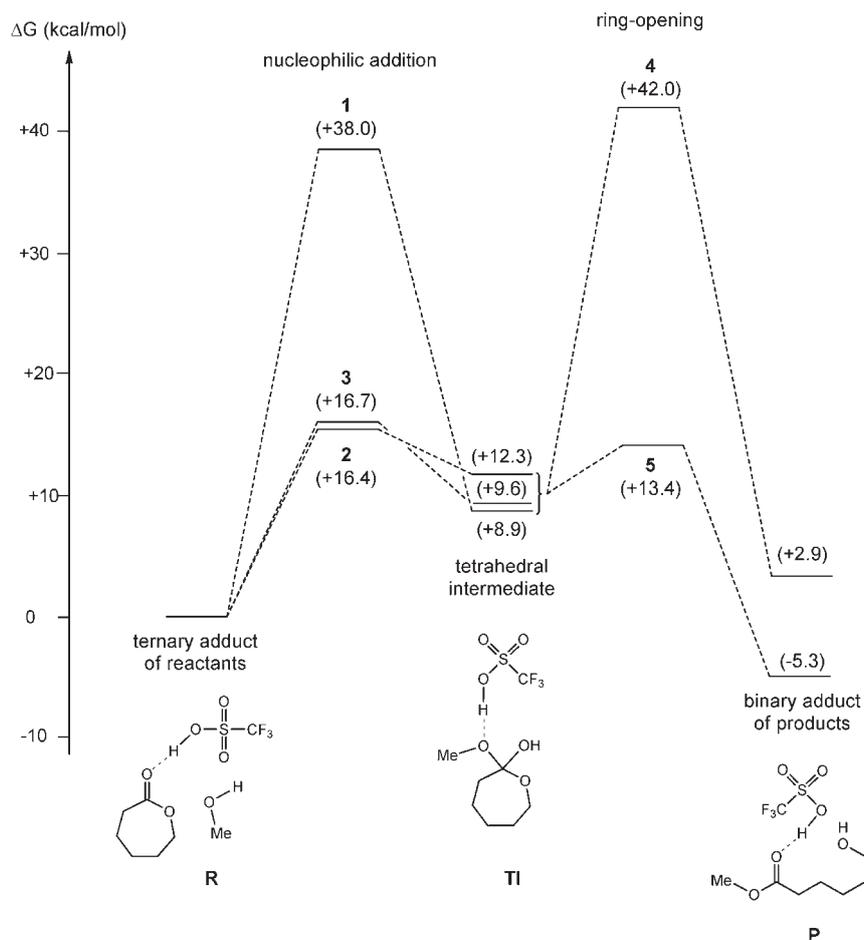
In addition to the electrophilic assistance of  $\epsilon$ -CL by the acid, the second transition state, **2**, involves activation of methanol by the acid through hydrogen bonding. The transfer of the proton of the acid to the *exo*-oxygen of  $\epsilon$ -caprolactone is enforced ( $O_{\text{exo}} \cdots \text{H}$  distance of 1.07 Å vs  $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  distance of 1.38 Å). Moreover, the hydrogen of methanol is engaged in a weak interaction with one basic oxygen (different from the one carrying the hydrogen) of the acid ( $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  distance of 1.66 Å vs 0.99 Å for the  $\text{O} \cdots \text{H}$  bond in methanol). This leads to an eight-membered ring structure. Even though the activation of  $\epsilon$ -CL predominates over that of methanol, the geometry of transition state **2** indicates the ability of the acid to activate simultaneously the two partners. The sulfonic acid can thus be considered to act in this case as a “proton shuttle”. The NA of methanol on  $\epsilon$ -CL is less advanced in **2** than in transition state **1**: the oxygen atom of methanol is only loosely bonded to the carbonyl group ( $\text{O} \cdots \text{C}$  distance of 2.02 Å in **2** vs 1.73 Å in **1**), while the C=O bond of  $\epsilon$ -CL retains marked double-bond character ( $\text{C} \cdots \text{O}$  distance of 1.27 Å in **2** vs 1.35 Å in **1**).

The third located transition state, **3**, also involves a cooperative activation of  $\epsilon$ -CL and methanol by the sulfonic acid. Here, only one oxygen of the acid is involved. The proton transfer from the acid to  $\epsilon$ -CL is further enhanced with respect to **2** ( $O_{\text{exo}} \cdots \text{H}$  distance of 1.00 Å vs  $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  distance of 1.77 Å). The hydrogen of the methanol is engaged in a weak hydrogen bond with the oxygen atom of the acid carrying the proton ( $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  distance of 1.52 Å vs 1.03 Å for the  $\text{O} \cdots \text{H}$  bond in methanol). Here also, the sulfonic acid formally acts as a “proton shuttle” but via a six-membered-ring structure. The NA of methanol on  $\epsilon$ -CL is more advanced than in **2**, but less than in **1**, as apparent from the intermediate values of the forming C–O and disrupting C=O bonds.

From an energetic viewpoint (Figure 2), the activation barrier for the monofunctional mechanism (via transition state **1**) is high (38 kcal·mol<sup>-1</sup>) and hardly compatible with the mild conditions of polymerization.<sup>4b,c</sup> The experimental observations are in better agreement with the barriers predicted for the two bifunctional pathways (via transition states **2** and **3**). Indeed, the two respective barriers are almost identical (~16.5 kcal·mol<sup>-1</sup>) and much lower than the one found for the monofunctional pathway. The large differences found between transition state **1** on one hand and transition states **2** and **3** on the other hand strongly support a bifunctional activation for the NA step. Although the main role of the sulfonic acid is, as expected, the activation of  $\epsilon$ -CL, these results underline the important influence of the concomitant activation of the alcohol (methanol here) by the acid. These secondary interactions allow reducing the ring strain associated with the proton transfer from the alcohol to the  $\epsilon$ -CL (four-membered ring for **1** vs eight- and six-membered rings for **2** and **3**, respectively). The three pathways lead to the formation of three adducts between the acid and tetrahedral intermediate that differ by the nature of the hydrogen bonds involved. The difference in energy between these three adducts is small (less than 3.5 kcal·mol<sup>-1</sup>), and the formation of this intermediate is predicted to be endothermic by about 10 kcal·mol<sup>-1</sup>.

**Second Step: Ring-Opening (RO) of the Tetrahedral Intermediate.** This step involves the cleavage of the *endo* C–O bond of the tetrahedral intermediate **TI** with concomitant proton transfer. Two different TSs were located on the PES (Figure 3). The first one, **4**, is a direct ring-opening without active participation of the acid that remains in the interaction through a hydrogen bond with the OMe group. The *endo* C–O bond is almost broken (1.79 Å vs 1.38 Å in the tetrahedral intermediate), and the proton bridges almost symmetrically the two oxygen atoms (1.20 and 1.24 Å).

In the second transition state, **5**, the sulfonic acid bridges the hydroxyl group and *endo* oxygen involved in the ring-opening. The proton transfer from the acid to the *endo* oxygen is highly advanced ( $O_{\text{endo}} \cdots \text{H}$  distance of 1.05 Å vs 1.44 Å for the  $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  one) and is concomitant with the breaking of the *endo* C–O bond (1.65 Å vs 1.38 Å in the tetrahedral intermediate). Moreover, a weak hydrogen bond is formed between the hydroxyl group and the dicoordinate oxygen atom of the acid ( $O_{\text{acid}} \cdots \text{H}$  distance of 1.85 Å vs 0.98 Å in the hydroxyl group). Accordingly, the sulfonic acid can be considered to act here also as a “proton shuttle” via a six-membered-ring transition state (similar to **3** for the NA step). A related eight-membered-ring structure (similar to that



**FIGURE 2.** Computed free energy profiles for the reaction of  $\epsilon$ -caprolactone with methanol catalyzed by trifluoromethanesulfonic acid (calculations in the gas phase at the B3PW91/SDDALL(F),6-31G(d,p)(C,H,O,S) level of theory).

encountered in **2** for the NA) can also be envisioned, but no respective transition state could be located on the PES. Compared to transition state **4**, the ring-opening is less advanced in **5**, as apparent from the values of the disrupting C–O and re-forming C=O bonds.

From an energetic point of view (Figure 2), the uncatalyzed pathway for the ring-opening step (via transition state **4**) requires an energy barrier of about  $32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  from the tetrahedral intermediate. Assistance by the sulfonic acid (transition state **5**) reduces drastically the barrier (to about  $3\text{--}4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), so that the ring-opening becomes an easy process. The products **P** arising from transition states **4** and **5** are monoadducts between methanol and  $\epsilon$ -CL in interaction with the acid through hydrogen bonding. The energetic difference of  $8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  between these two products results from the nature of the hydrogen bonds involved: either with the methoxy group (for the product coming from **4**) or with the carbonyl group (for the most stable product coming from **5**). Overall, the reaction of  $\epsilon$ -caprolactone with methanol is predicted to be slightly exothermic, in agreement with the free enthalpy of polymerization determined experimentally ( $\Delta G_p^\circ \approx -3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ).<sup>25</sup>

Analyzing the whole reaction profile, it is clear that the sulfonic acid plays a major role in both steps, acting as a “proton shuttle” via its acidic hydrogen atom and basic oxygen atoms. Such a bifunctional behavior has been recently pointed out computationally for the *p*-toluenesulfonic acid-catalyzed nucleophilic substitution of phenolic hydroxyl groups with sulfur nucleophiles<sup>26a</sup> and for the trifluoromethanesulfonic acid-catalyzed addition of phenols to simple olefins.<sup>26b</sup> The most favorable TS (**2** and **3** for NA, and **5** for RO) are close in energy, and since the tetrahedral intermediate is destabilized by about  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  with respect to the ternary adduct of reactants, the rate-determining step appears to be the initial nucleophilic attack.

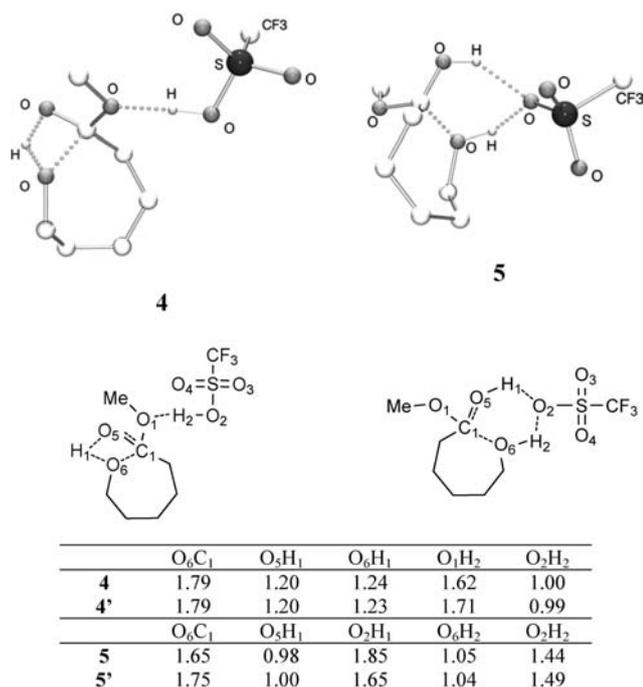
**Reaction of  $\epsilon$ -Caprolactone and Methanol Catalyzed by MSA.** A similar study has then been carried out with methanesulfonic acid as the catalyst. The free energy profile computed at room temperature is given in Figure 4. The two steps, nucleophilic addition and ring-opening, will be discussed successively, and special attention will be devoted to the differences observed between the two acids.

**First Step: Nucleophilic Addition of Methanol on  $\epsilon$ -Caprolactone.** As for HOTf, three transition states were found to

(25) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889–899, and references therein.

(26) (a) Jacobsson, Oxgaard, J.; Abrahamsson, C.-O.; Norrby, P.-O.; Goddard, W. A., III; Ellervik, U. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 3954–3960. (b) Li, X.; Ye, S.; He, C.; Yu, Z.-X. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4296–4303.

Susperregui et al.



**FIGURE 3.** Optimized geometries of the transition states **4** and **5** associated with the ring-opening of the tetrahedral intermediate. Selected bond distances are given in Å.

connect the ternary adduct of reactants **R'** and the tetrahedral intermediate **TI'**. They relate to **1**, **2**, and **3** and are thus referred to as **1'**, **2'**, and **3'**, respectively (see Figure 1 for key geometric data). Transition state **1'** corresponds to the nucleophilic attack of methanol assisted by hydrogen bonding of the carbonyl group of  $\epsilon$ -CL to the acid. The O<sub>exo</sub>···H distance in **1'** (1.58 Å) is noticeably longer than that of **1** (1.44 Å), in agreement with the lower acidity of MSA compared to HOTf.<sup>27</sup> Consistently, the NA of methanol is slightly less advanced with MSA than with HOTf, as apparent from the distance of the forming CO bond (1.77 Å for **1'** vs 1.73 Å for **1**). Concomitantly, the proton of methanol is partially transferred to the *exo* oxygen of the  $\epsilon$ -CL with quasi-identical O···H distances (1.23 and 1.20 Å).

The second transition state, **2'**, adopts an eight-membered-ring structure. The sulfonic acid acts as a proton donor toward  $\epsilon$ -CL and as a proton acceptor toward methanol. The proton transfer from the acid to the *exo* oxygen of  $\epsilon$ -CL is less advanced with MSA than with HOTf (O<sub>exo</sub>···H distance of 1.11 Å for **2'** vs 1.07 Å for **2**), in line with the relative acidity of the two catalysts. Reciprocally, the proton of methanol forms a stronger hydrogen bond with the oxygen atom of MSA than that of HOTf (O<sub>acid</sub>···H distance of 1.58 Å for **2'** vs 1.66 Å for **2**). Thus, the sulfonic acid acts as a “proton shuttle” in both cases, but the magnitude of the two hydrogen bonds is influenced to some extent by the CH<sub>3</sub>/CF<sub>3</sub> groups. Note also that the formation of the OC bond between methanol and  $\epsilon$ -CL is slightly more advanced in **2'** than in **2** (1.95 Å for **2'** vs 2.02 Å for **2**).

(27) Hammett acidities are as follows: HOTf ( $H_0 \approx -14$ ) and MSA ( $H_0 \approx -1$ ): (a) Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463. (b) Patai, S.; Rappoport, Z. In *The Chemistry of Sulphonic Acids, Esters and their Derivatives*; John Wiley and Sons: New York, 1991; p 251.

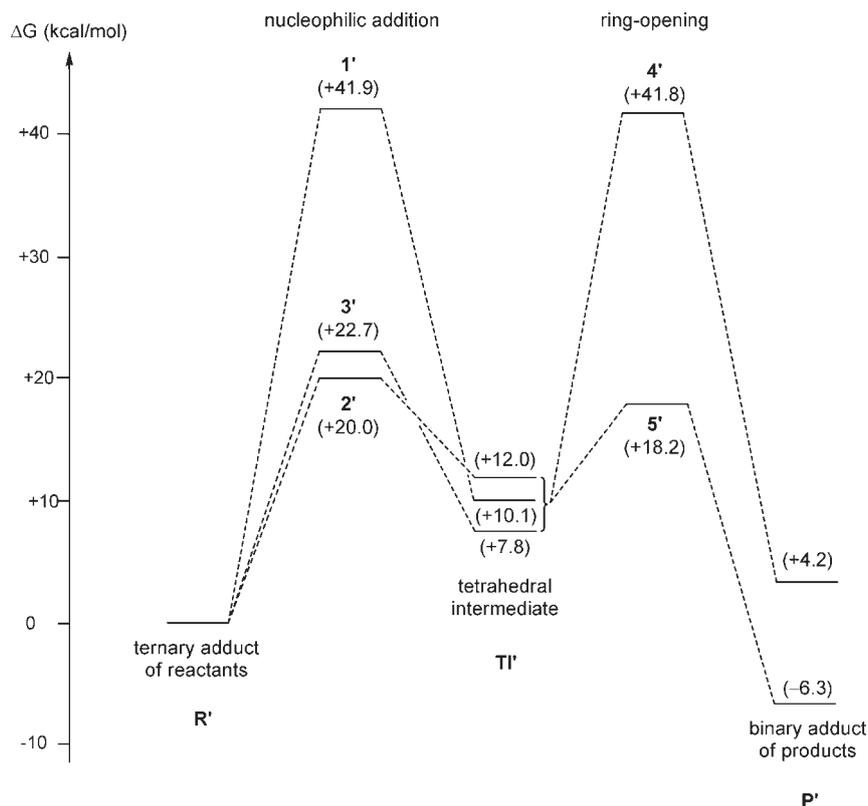
The third located transition state, **3'**, corresponds to a cooperative activation of  $\epsilon$ -CL and methanol by the O–H group of the sulfonic acid. Compared with **3**, the major difference is the lower degree of proton transfer toward the *exo* oxygen of  $\epsilon$ -CL (O<sub>acid</sub>···H distance of 1.62 Å for **3'** vs 1.77 Å for **3**), again in agreement with the lower acidity of MSA compared with HOTf. The additional hydrogen bond toward the proton of methanol is only marginally shorter with MSA (1.50 Å) than with HOTf (1.52 Å).

The energy barriers associated with the three pathways also deserve comment. Transition state **1'**, corresponding to the sole electrophilic activation of  $\epsilon$ -CL, lies high in energy (41.9 kcal·mol<sup>-1</sup>). Much lower barriers were predicted for the two bifunctional pathways. Transition states **2'** and **3'** were found only 20.0 and 22.7 kcal·mol<sup>-1</sup> above the ternary adduct of reactants, in agreement with the relatively fast polymerization observed experimentally at room temperature.<sup>4b</sup> The difference in energy between **2'** and **3'** falls within the precision of the computational method,<sup>28</sup> so that none of the pathway can be discarded and eventually they both intervene. MSA most likely behaves as HOTf, acting concomitantly as a proton donor toward  $\epsilon$ -CL and as a proton acceptor toward methanol. Transition states **1'**, **2'**, and **3'** lead to three forms of the tetrahedral intermediate **TI'** that lie close in energy ( $\Delta G < 4.2$  kcal·mol<sup>-1</sup>), about 10 kcal·mol<sup>-1</sup> above the ternary adducts of reactants **R'**.

**Second Step: Ring-Opening of the Tetrahedral Intermediate.** As for HOTf, two pathways were located for this step. Transition state **4'** corresponds to direct ring-opening, the sulfonic acid simply interacting with the OMe group. In line with the lower acidity of MSA, the corresponding O<sub>alcohol</sub>···H distance is noticeably longer in **4'** (1.71 Å) than in **4** (1.62 Å), but all the other geometric features are very similar. The other transition state, **5'**, adopts a six-membered-ring structure. Here, the cleavage of the *endo* C–O bond of  $\epsilon$ -CL and the proton transfer are assisted by the O–H group of the sulfonic acid. Compared with that encountered with HOTf, the proton transfer from the acid to the *endo* oxygen is about as advanced, but the hydrogen bond between the hydroxyl group of the tetrahedral intermediate and the dicoordinate oxygen atom of the acid is significantly enforced (O<sub>acid</sub>···H distance of 1.65 Å in **5'** vs 1.85 Å in **5**). The cleavage of the *endo* C–O bond proceeds concomitantly with the proton transfer and is further advanced with MSA compared to HOTf (1.75 Å vs 1.65 Å). Again, the acid is found here to behave as a “proton shuttle” between the hydroxyl group and the disrupting C–O bond of the tetrahedral intermediate.

Transition state **4'** is prohibitively high in energy (about 32 kcal·mol<sup>-1</sup> above the tetrahedral intermediate), while ring-opening via transition state **5'** requires only ca. 8 kcal·mol<sup>-1</sup>. This emphasizes the critical role of MSA in this step as well. The sulfonic acid is predicted to act as a bifunctional catalyst for both the nucleophilic addition and the ring-opening. The respective transition states (**2'** and **3'** for NA, and **5'** for RO) are strongly stabilized by hydrogen bonding with both the acidic hydrogen atom and the basic oxygen atoms. Overall, the reaction is slightly exothermic (the most stable form of the ring-opened product lies 6.3 kcal/mol below the ternary

(28) (a) Schultz, N. E.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 185–189. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.



**FIGURE 4.** Computed free energy profiles for the reaction of  $\epsilon$ -caprolactone with methanol catalyzed by methanesulfonic acid (calculations in the gas phase at the B3PW91/6-31G(d,p)(C,H,O,S) level of theory).

adducts of reactants), and the rate of the reaction is likely to be determined by the initial NA.

The detailed analysis of the reaction profiles with HOTf and MSA revealed strong analogies between the two sulfonic acids, despite their large difference in acidity. The structures of the key transition states are overall similar and substantiate the bifunctional role of the acid in the two elementary steps. The presence of an acidic hydrogen atom as well as basic oxygen atoms makes sulfonic acids efficient proton shuttles. This view is further supported by the variations observed in the magnitude of the hydrogen bonds arising from HOTf and MSA. Indeed, the electron-withdrawing character of the  $\text{CF}_3$  group compared with  $\text{CH}_3$  increases the acidity of the hydrogen atom, but decreases the basicity of the oxygen atoms.

The activation barriers predicted for MSA and HOTf are in the same range, despite a significant difference in acidity. The slightly higher values found for MSA over HOTf suggest that ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -CL should proceed faster when catalyzed by HOTf, whereas experimentally, MSA was found to be slightly more active.<sup>4b</sup> Given the precision of the method used and the approximations made, the computed reaction profiles match reasonably well with the experimental results. At this stage, it is certainly not possible to account quantitatively for the slight difference in activity observed experimentally, but the two sulfonic acids can be reasonably considered to behave as proton shuttles and thus to act as bifunctional catalysts.

In order to check the validity of the conclusions drawn from the gas phase calculations, solvents were included by

means of single-point CPCM calculations on the gas phase optimized structures. The effects of toluene and dichloromethane (DCM) on the energies of the transition states (**1–5**, **1'–5'**) were considered (see Table S1 in the Supporting Information). Accordingly, transition states **1<sup>(o)</sup>** and **4<sup>(o)</sup>** were found to be only slightly affected by the inclusion of solvation effects and remain around  $40 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  above the ternary adducts of reactants **R<sup>(o)</sup>**. In contrast, the energies of the bifunctional transition states (**2<sup>(o)</sup>**, **3<sup>(o)</sup>**, and **5<sup>(o)</sup>**) are lowered by 5 to  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , leading to a substantial decrease of the activation barriers compared to the gas phase. This further supports the fact that the bifunctional routes are the preferred pathways for the ROP of  $\epsilon$ -caprolactone, with the sulfonic acids acting simultaneously as donor and acceptor of hydrogen bonds.

## Conclusion

In conclusion, the mechanism of ring-opening polymerization of lactones catalyzed by sulfonic acids has been studied computationally. The model reaction between  $\epsilon$ -caprolactone and methanol was predicted to involve bifunctional activation in both elementary steps. The initial nucleophilic addition proceeds by concomitant activation of the monomer and alcohol, and during the ring-opening step, the sulfonic acid acts as a proton shuttle between the hydroxyl group and the disrupting C–O bond of the tetrahedral intermediate. Such a bifunctional behavior has been only rarely pointed out for sulfonic acids to date,<sup>26</sup> but draws some parallel with that commonly encountered with

Susperregui et al.

phosphoric acids.<sup>29</sup> These results are consistent with the experimental observations and further emphasize the importance of secondary interactions and bifunctional activation in hydrogen-bonding catalysis.<sup>30</sup>

**Acknowledgment.** We are grateful to the CNRS, the ANR (ANR-08-CP2D-01-BIOPOLYCAT), and the University Paul Sabatier (France) for financial support of this work.

(29) For selected references substantiating bifunctional mechanisms for reactions catalyzed by phosphoric acids, see: (a) Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8741–8747. (b) Marcelli, T.; Hammar, P.; Himo, F. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 8562–8571. (c) Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4070–4077. (d) Chen, X.-H.; Wei, Q.; Luo, S.-W.; Gong, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13819–13825. (e) Li, N.; Chen, X.-H.; Song, J.; Luo, S.-W.; Fan, W.; Gong, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15301–15310. (f) Yamanaka, M.; Hirata, T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3266–3271. (g) Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 589–597. (h) Xu, S.; Wang, Z.; Li, Y.; Zhang, X.; Wang, H.; Ding, K. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 3021–3035.

C. Navarro (Arkema) is also warmly acknowledged for fruitful discussions. CINES and CALMIP are acknowledged for a grant of computing time. L.M. thanks the Institut Universitaire de France.

**Supporting Information Available:** Complete ref 19 citation; coordinates of all stationary point structures in *xyz* format; computed energies for the transition states **1–5** and **1'–5'** taking into account solvent effects. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(30) (a) Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289–296. (b) Pihko, P. M. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2110–2113; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2062–2064. (c) Taylor, M. S.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1550–1573; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520–1543. (d) Doyle, A. G.; Jacobsen, E. N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5743. (e) Yu, X.; Wang, W. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 516–532. (f) Zhang, Z.; Schreiner, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1187–1198.

## 1.4 Discussion et profils réactionnels

Concernant les calculs, il est important de préciser un détail. Au cours de la réaction, nous passons d'un système à trois entités au début vers un adduit ternaire en fin de réaction. Or, nous savons que les méthodes DFT classiques possèdent des difficultés pour calculer l'entropie de façon précise en utilisant l'approximation harmonique. Par conséquent, l'énergie de référence ne sera pas la somme des énergies des réactifs séparés mais l'énergie de l'adduit ternaire le plus stable obtenu. Il sera noté **A** au cours des chapitres suivants, car ce phénomène sera reproduit pour tous les acides utilisés dans cette partie organique.

Enfin, le processus d'amorçage de la polymérisation est constitué de deux étapes, décrit ainsi [figure 1.3] :

- l'attaque nucléophile et le premier transfert d'hydrogène qui mène à la formation d'un intermédiaire tétraédrique
- l'ouverture de cycle avec le second transfert d'hydrogène qui mène à l'espèce ouverte propageante

### 1.4.1 Réaction avec l'acide trifluorométhanesulfonique

#### 1.4.1.1 Attaque nucléophile

Nous avons déterminé trois états de transition qui connectent l'adduit ternaire aux intermédiaires tétraédriques [figure 1.4]. Le premier d'entre eux, noté **TSAB - VA**, appelé *voie acide* situé à 38.0 kcal.mol<sup>-1</sup>, consiste en l'attaque nucléophile du méthanol sur la cétone de l' $\epsilon$ -caprolactone avec une assistance électrophile de l'acide. Cette assistance permet d'activer la liaison double  $C = O$  et donc de permettre le transfert de l'hydrogène du méthanol vers l'oxygène de la cétone. Cependant, au vu de la barrière énergétique, cet état de transition est difficilement accessible et est incompatible avec les expériences.

Par la suite, pour les états de transition, nous retrouvons la même attaque nucléophile mais avec une assistance électrophile qui fait aussi intervenir le méthanol soit par :

- deux oxygènes distincts de l'acide. On parle alors de *mécanisme bifonctionnel*, **TSAB - BF** à 16.4 kcal.mol<sup>-1</sup>.
- l'oxygène de l'acide, porteur de l'hydrogène. Il s'agira d'un mécanisme concerté qui sera le *mécanisme intermédiaire*, **TSAB - MI** à 16.7 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ce mécanisme est aussi un mécanisme bifonctionnel mais ne fait pas intervenir le même nombre d'oxygènes.

Ces deux états de transition sont proches en énergie, donc quasiment indiscernables. Les observations expérimentales sont en meilleur accord avec ces deux barrières.

L'acide sulfonique sert à activer la liaison  $C = O$  de l' $\epsilon$ -caprolactone. Mais dans le cas des deux derniers mécanismes, il active l'alcool simultanément. Cela a pour effet de diminuer la contrainte de cycle associée au transfert de proton de l'alcool vers la lactone : quatre atomes pour la *voie acide*, six ou huit atomes (via l'acide) pour les *mécanismes intermédiaire* et *bifonctionnel*.

Chaque état de transition mène à un intermédiaire tétraédrique dans une gamme énergétique de 3 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ces intermédiaires réactionnels sont des isomères dont les énergies varient du fait des conformations créées. De plus, l'acide est totalement recréé : pour chaque intermédiaire, l'hydrogène se retrouvent placé sur un des oxygène disponibles autour du soufre.

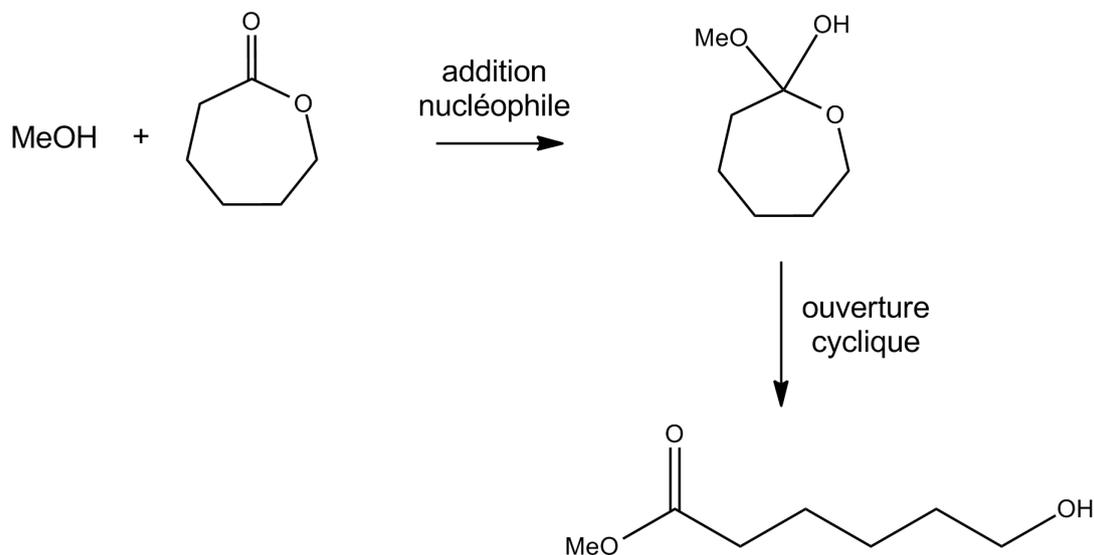


Fig. 1.3: Schéma de la réaction d'initiation

### 1.4.1.2 Ouverture de cycle

Cette ouverture consiste à rompre la liaison  $C-O$  du cycle avec un transfert de proton simultané. On obtient donc une fonction hydroxyle  $-OH$  à la fin de la chaîne et la reformation de la cétone. Pour cette étape, nous avons découvert deux états de transition différents. Le premier ET, **TSBC - Direct** à  $42.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , est une ouverture directe. Le proton, précédemment transféré sur l'oxygène de la cétone, bascule vers l'oxygène du cycle. Un cycle à quatre chaînons est alors formé. Cela explique la hauteur de la barrière qui rend cette étape inaccessible.

Le second ET, **TSBC - A.Ac.** à  $13.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , fait participer l'acide et induit un cycle à six chaînons comme dans le cas du *mécanisme intermédiaire*. Là aussi, l'implication de l'acide comme "navette à protons" permet de diminuer une contrainte de cycle importante dans le mécanisme direct : cela explique l'abaissement considérable de la barrière énergétique. Toutefois, nous n'avons pas pu trouver d'état de transition qui aurait pu être le pendant du *mécanisme bifonctionnel* sur la surface d'énergie potentielle : la formation d'un cycle à huit chaînons aurait pu permettre un abaissement de la barrière. Mais vu la différence énergétique entre les deux mécanismes lors de l'attaque nucléophile, on peut penser que, dans le cas de l'ouverture, l'énergie aurait peu diminué aussi.

L'espèce propageante est déterminée comme favorable dans le cas de l'assistance acide ( $-5.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et légèrement favorable dans le cas du mécanisme direct ( $2.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). La différence énergétique entre ces deux produits provient de la différence des interactions avec l'acide : il est encore proche avec le mécanisme assisté ce qui permet une plus grande stabilisation du produit.

## 1.4.2 Réaction avec l'acide méthylsulfonique

### 1.4.2.1 Attaque nucléophile

Nous avons poursuivi notre étude avec l'utilisation de l'acide méthylsulfonique à la place du TMSA. Nous avons trouvé un profil réactionnel de même forme [figure 1.5]. En particulier, nous avons relevé les différences par rapport à l'acide triflique. De nouveau, nous avons déterminé trois états de transition d'attaque nucléophile qui relient l'adduit ternaire à l'intermédiaire tétraédrique. L'ET correspondant à la *voie acide* est localisé à  $41.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , avec une barrière légèrement plus haute qu'en triflique. Au niveau des distances, on voit que l'ET avec l'AMS est un peu en retard par rapport à celui du

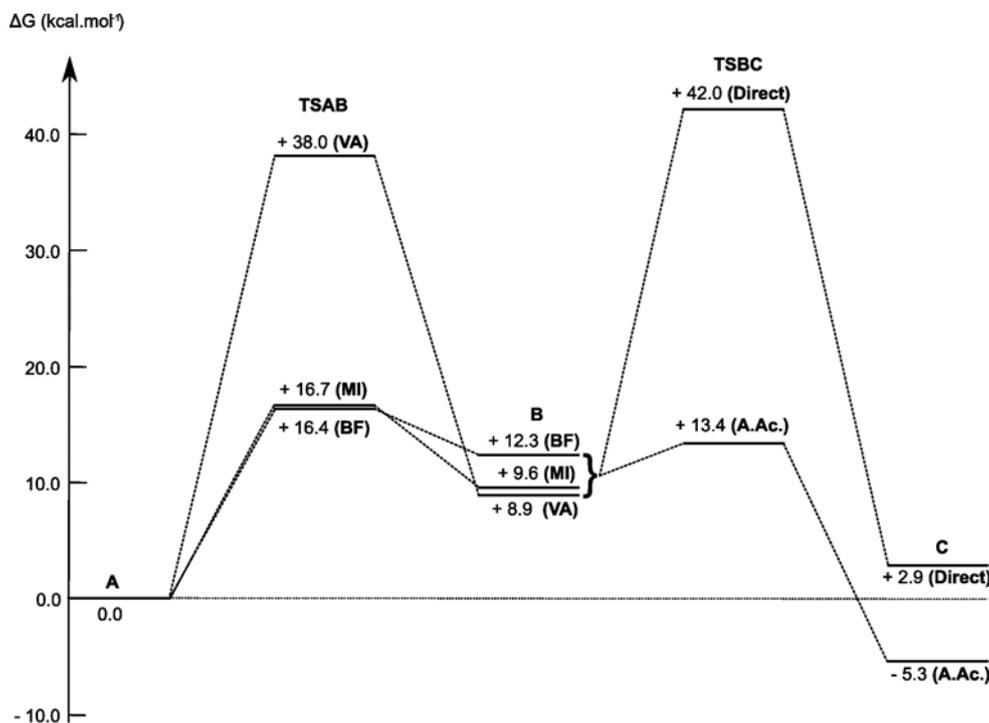


Fig. 1.4: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par l'acide TMSA

triflique : l'hydrogène est plus proche du méthanol que de l'oxygène de la lactone. Toutefois, cet ET reste difficilement accessible, comme en TMSA.

Nous retrouvons les *mécanismes intermédiaire* et *bifonctionnel* aux niveaux énergétiques respectifs de 22.7 et 20.0 kcal.mol<sup>-1</sup>. L'acide intervient aussi comme un donneur/accepteur de protons, en utilisant un (MI) ou deux (BF) oxygènes de l'acide. Dans chaque cas, les ET sont moins avancés au niveau du transfert de proton de l'acide vers la lactone : les distances  $O_{acide} \dots H$  sont plus courtes dans le cas du méthylsulfonique. Vu la hauteur de barrière et la différence d'énergie entre ces deux niveaux ( $\simeq 3$  kcal.mol<sup>-1</sup>), ces états de transition sont accessibles et plus favorables que la *voie acide* mais il est impossible de déterminer lequel des deux sera le plus favorable.

Enfin, ces états de transition conduisent à des intermédiaires tétraédriques, isomères dans une gamme énergétique de 4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Comme pour le cas du TMSA, l'acide méthylsulfonique est totalement reformé.

Les différences sur les barrières énergétiques et sur les retards d'ET peuvent s'expliquer par la différence d'effets inductifs du groupements méthyle, effets  $+I$ , par rapport au groupement triflique, effets  $-I$ . Le fluor étant plus électronégatif que l'hydrogène, le proton devient plus labile dans le cas du TMSA. L'oxygène de la cétone agit alors comme une base de Lewis qui vient capter l'hydrogène de l'acide au moyen de ses doublets : cette capture est donc facilitée si l'hydrogène devient plus labile, donc si l'acide est plus fort (cf. pKa).

#### 1.4.2.2 Ouverture de cycle

Le système évolue vers l'étape d'ouverture cyclique avec le second transfert de proton. De nouveau, nous avons déterminé les mêmes types d'états de transition : l'ouverture directe à 41.8 kcal.mol<sup>-1</sup> et l'ouverture assistée par l'acide (de la même manière que le *mécanisme intermédiaire*) située à 18.3 kcal.mol<sup>-1</sup>. Dans ce cas aussi, nous n'avons pas pu déterminer l'équivalent du *mécanisme bifonctionnel* en utilisant les deux oxygènes de l'acide pour transférer le proton. Le mécanisme assisté reste tout de

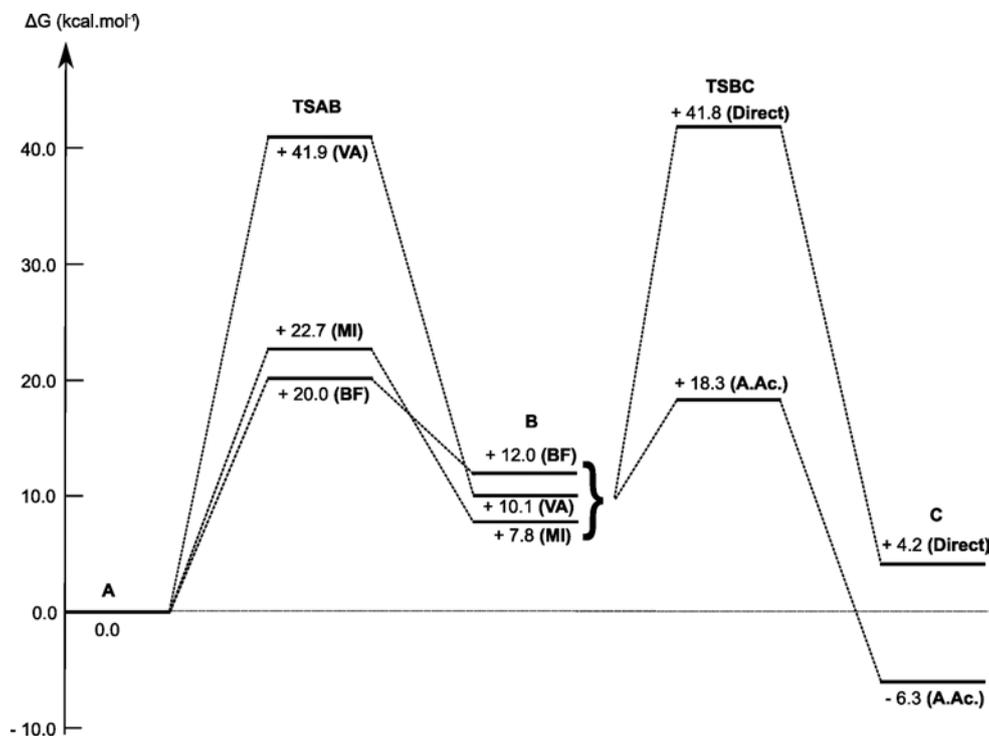


Fig. 1.5: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par l'acide MSA

même favorable par rapport au mécanisme direct, mais l'effet de l'acidité moindre du MSA se ressent sur les barrières énergétiques (plus élevées que celles du TMSA).

Enfin la réaction conduit à des produits ouverts correspondants à l'espèce propageante. Ces produits sont exergoniques pour le cas du mécanisme assisté ( $-6.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et légèrement endothermiques pour le mécanisme direct ( $4.2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Là aussi, la différence d'énergie entre ces deux produits peut s'expliquer par la proximité de l'acide qui stabilise le système au moyen d'interactions avec le produit ouvert. On retrouve le même ordre de grandeur que pour le cas de l'acide trifluorométhane sulfonique.

## 1.5 Conclusion

Les deux acides sulfoniques utilisés catalysent bien la réaction d'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone. Le mécanisme le plus favorable impliquant la lactone, l'acide et le méthanol fait intervenir un mécanisme de type bifonctionnel pour les deux étapes élémentaires de la réaction : *mécanismes bifonctionnel* et *intermédiaire* pour l'attaque nucléophile et *l'assistance acide* pour l'ouverture de cycle. L'attaque nucléophile utilise l'acide pour activer la liaison cétone de la lactone et activer la liaison  $OH$  de l'alcool : il joue le rôle de "navette à protons" dans ce processus car il est à la fois donneur et accepteur durant ce mécanisme. Son rôle de "navette" apparaît de nouveau lors de l'ouverture cyclique afin de faciliter le transfert d'hydrogène d'un oxygène à l'autre. La différence de réactivité entre les deux acides peut s'expliquer par la différence d'acidité des protons : l'acidité du proton de l'acide trifluorométhane sulfonique étant supérieure à celle du proton de l'acide méthyle sulfonique, le proton du TMSA est plus labile que celui du MSA.

Par ailleurs, nous avons réalisé des calculs avec des effets de solvant : toluène et dichlorométhane. Les barrières ainsi calculées ont diminué d'environ une dizaine de kilocalories par mole, ce qui rend la réaction encore plus favorable. En faisant un parallèle avec les résultats expérimentaux, ceux-ci nous indiquent que le mécanisme emprunté lors de la réaction correspond bien au mécanisme bifonctionnel

pour les deux étapes. Pourtant, ils ne permettent pas de déterminer lequel des deux acides est le plus efficace : ils auraient une activité semblable.

Dans la publication qui nous a inspirés pour les mécanismes réactionnels, l'acide utilisé était un acide phosphorique contenant des groupements aromatiques oxygénés. L'équipe d'expérimentateurs des Dr D. Bourissou et B. Martín-Vaca ont donc mené des expérimentations avec un acide phosphorique contenant des phénols. Ils sont venus vers nous pour que l'on effectue une étude théorique avec l'acide phosphorique qu'ils utilisent et comprendre leurs résultats.

## Chapitre 2

# Polymérisation par un acide phosphorique

### 2.1 L'acide phosphorique utilisé $(PhO)_2PO_2H$

Après avoir déterminé un mécanisme favorable pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec les acides sulfoniques, l'équipe des Dr. D. Bourissou et B. Martín-Vaca ont continué leurs travaux sur la polymérisation par voie organique. Ils ont choisi de tester un nouvel acide : un acide phosphorique. L'acide utilisé est l'acide diphénolphosphorique  $(PhO)_2PO_2H$  [figure 2.1], pour sa simplicité et aussi son coût peu onéreux. En effet, depuis une dizaine d'années, avec l'avènement de la catalyse organique, les acides phosphoriques suscitent l'intérêt d'un nombre croissant de groupes de recherches et leur potentiel bifonctionnel a été mis en évidence expérimentalement et théoriquement à de nombreuses reprises dans la littérature pour une grande variété de réactions<sup>220-228</sup>. Par conséquent, nous avons aussi décidé de reproduire l'analyse effectuée sur les acides sulfoniques en les remplaçant par l'acide phosphorique. Cet acide a un pKa assez faible puisqu'il a été mesuré expérimentalement à +1.

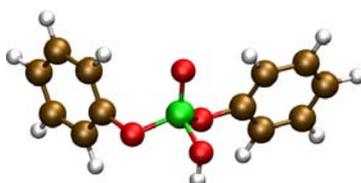


Fig. 2.1: Acide diphénylphosphorique

### 2.2 Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone

#### 2.2.1 Profil réactionnel

Le profil réactionnel pour l'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec l'acide phosphorique  $(PhO)_2PO_2H$  en présence de méthanol  $CH_3OH$  a été déterminé [figure 2.2]. Comme dans le cas des acides sulfoniques, nous trouvons un profil réactionnel de même forme comportant les mêmes étapes, c'est-à-dire l'addition nucléophile du groupe  $CH_3O$  couplée soit à l'échange de protons entre acide et alcool (voie intermédiaire *MI* ou voie bifonctionnelle *BF*), soit au transfert direct depuis l'alcool (voie acide *VA*) suivi par l'ouverture de cycle, assistée par l'acide ou non. Entre ces deux étapes, nous retrouvons trois intermédiaires réactionnels, les intermédiaires tétraédriques, provenant des trois états de transition qui permettent le transfert d'hydrogène. Les niveaux des barrières énergétiques sont assez différents mais nous ne pouvons pas conclure à une véritable tendance à observer le long du profil réactionnel.

Dans ces conditions aussi, le profil réactionnel pour le cas de l'acide phosphorique ne débute pas par le niveau zéro des réactifs séparés mais par l'adduit ternaire le plus stable, donc le plus bas énergétiquement. Cela est dû à l'effet entropique, mal évalué au cours du calcul car on passe d'un état à trois corps séparés vers un état à un seul corps. Ainsi, le profil réactionnel sera basé à partir de l'adduit ayant l'énergie libre la plus basse et les niveaux des autres points stationnaires seront placés par rapport à cet adduit.

Toutefois, l'ordre des états de transition est conservé. Pour la première étape concernant le transfert d'hydrogène et l'addition nucléophile du groupe méthoxy, l'état de transition le plus demandeur énergétiquement est celui correspondant à la voie acide (**TSAB - VA** 40.1 kcal.mol<sup>-1</sup>) suivi par le mécanisme intermédiaire (**TSAB - MI** 32.1 kcal.mol<sup>-1</sup>) et enfin le mécanisme bifonctionnel (**TSAB - BF** 17.8 kcal.mol<sup>-1</sup>). En ce qui concerne l'ouverture du monomère, les deux opérations sont dans le même ordre du point de vue énergétique : l'ouverture directe se produit avec une énergie de 46.7 kcal.mol<sup>-1</sup> (**TSBC - Direct**) alors que l'ouverture assistée par l'acide n'est qu'à 25.5 kcal.mol<sup>-1</sup> (**TSBC - A.Ac.**). Entre temps, les intermédiaires tétraédriques ne se situent pas dans le même ordre énergétique que pour les acides (qui étaient, eux-mêmes dans des ordres différents entre MSA et TMSA) ni même par rapport à l'ordre des états de transitions (comportement retrouvé avec les acides sulfoniques).

Enfin, à propos du produit obtenu, le profil montre qu'aucune des voies en mène à un produit thermodynamiquement favorable : l'ouverture directe tout comme celle assistée par l'acide donnent des produits endergoniques, respectivement à 7.5 kcal.mol<sup>-1</sup> et 6.1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Nous allons ainsi détailler chaque mécanisme pour en évaluer les points forts ou faibles dans ce processus.

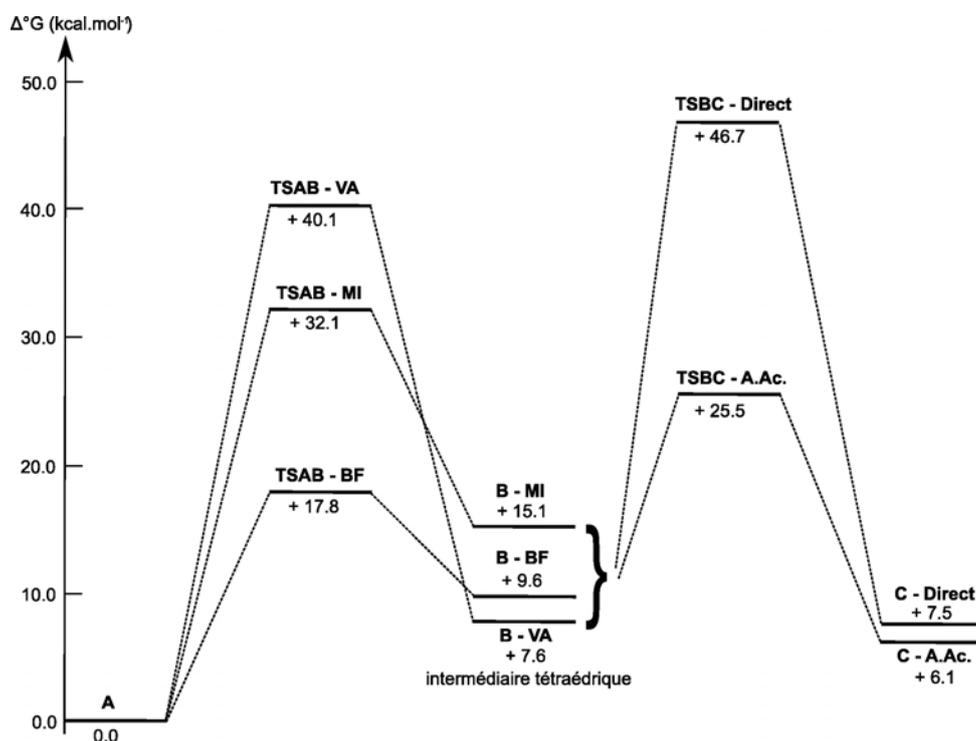
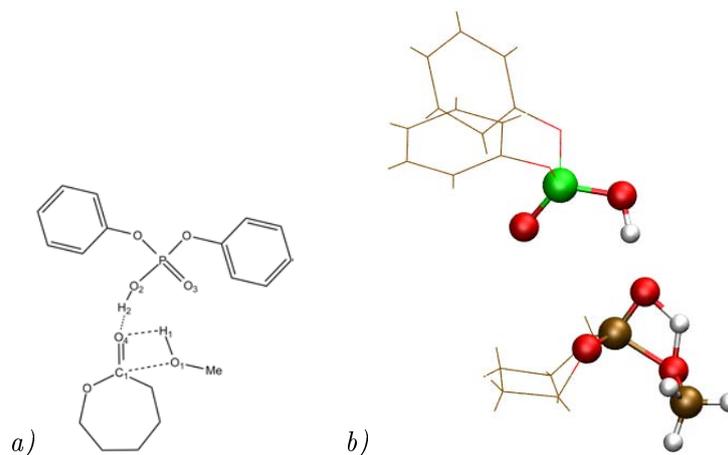


Fig. 2.2: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par l'acide de type phosphorique

## 2.2.2 Transfert d'hydrogène et addition nucléophile

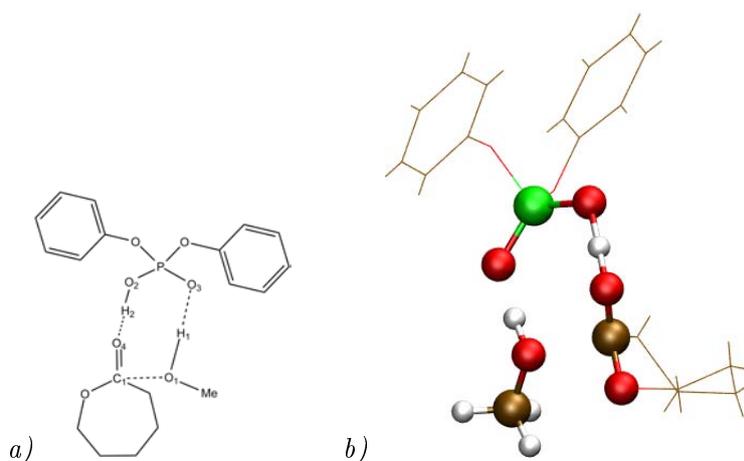
Pour l'étape de transfert d'hydrogène, le système commence par l'adduit **A**, qui est l'origine du profil, où les réactifs se retrouvent dans une même sphère de coordination. Par la suite, trois états de

transition peuvent intervenir. Les distances importantes ont été recueillies dans un tableau pour les trois différents états de transition [figure 2.1]. Le premier ET, **TSAB - VA** ou *voie acide* [figure 2.3 a) et b)], se situe à un niveau énergétique très élevé de  $40.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Il correspond à l'attaque nucléophile du méthanol sur le carbone de la cétone de la lactone, attaque accompagnée d'une assistance électrophile de l'acide portée sur l'oxygène de la cétone. Dans cet état de transition, l'hydrogène  $H^2$  de l'acide est en faible interaction avec l'oxygène de la cétone  $O^4$  car il est très éloigné :  $d_{O^4-H^2} = 1.58\text{\AA}$ . Le proton  $H^1$  du méthanol a déjà commencé à être transféré : les liaisons  $O^4 - H^1$  et  $O^1 - C^1$  commencent à se raccourcir progressivement et des interactions apparaissent entre ces quatre atomes. On peut voir la formation d'un cycle à quatre chaînons.



**Fig. 2.3:** TSAB Voie Acide : a) schéma ; b) représentation 3D

Le deuxième état de transition, **TSAB - BF** ou *mécanisme bifonctionnel* [figure 2.4 a) et b)], possède une barrière énergétique raisonnable vu qu'elle culmine quasiment à  $18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Cette fois, l'attaque nucléophile est facilitée par l'intervention des oxygènes de l'acide. En effet, le proton  $H^1$  du méthanol se retrouve en interaction avec l'oxygène  $O^3$  tandis que l'hydrogène  $H^2$  de l'acide se rapproche de la cétone. Ainsi le groupe méthoxy commence son transfert au carbone. Les interactions devenant plus fortes, un cycle à huit chaînons est formé.



**Fig. 2.4:** TSAB Mécanisme Bifonctionnel : a) schéma ; b) représentation 3D

Enfin le dernier état de transition, **TSAB - MI** ou *mécanisme intermédiaire* [figure 2.5 a) et b)]

est quant à lui relativement élevé. En effet, son niveau énergétique ( $32.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) est plus proche de la voie acide que du *mécanisme bifonctionnel* alors que pour les acides sulfoniques, *mécanisme intermédiaire* et *mécanisme bifonctionnel* sont très proches. Comme pour le BF, il y a une intervention de l'oxygène dans le transfert d'hydrogène. Mais dans ce cas, c'est l'oxygène  $O^2$  qui capte le proton  $H^1$  venant du méthanol et qui libère en même temps l'hydrogène  $H^2$  vers l'oxygène  $O^4$  de la cétone. C'est cette différence d'utilisation des oxygènes qui permet de séparer les *mécanismes bifonctionnel* et *intermédiaire*. Bien entendu, le groupe méthoxy, libéré de l'interaction avec le proton, pourra venir attaquer le carbone de l' $\epsilon$ -caprolactone. Cela a pour effet de créer cette fois-ci un cycle à six chaînons au cours de l'ET.

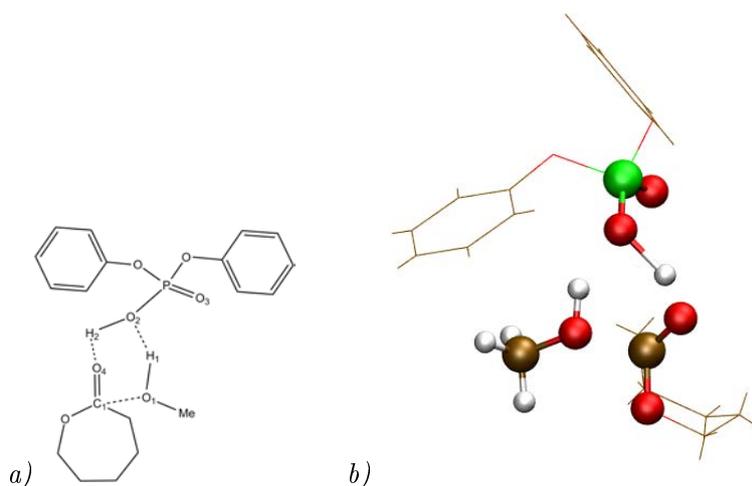


Fig. 2.5: TSAB Mécanisme Intermédiaire : a) schéma ; b) représentation 3D

Nous pouvons remarquer que les différences énergétiques et donc l'ordre des ET favorables s'expliquent par plusieurs motifs essentiellement géométriques. Lors de l'état de transition, la formation ducycle est très différente en nombre pour chacune des voies : quatre atomes pour la voie acide, six pour le mécanisme intermédiaire et huit pour le mécanisme bifonctionnel. Ce cycle implique aussi une constante de force qui devient plus élevée quand le cycle devient plus resserré. Aussi former un cycle à quatre atomes est-il plus coûteux énergétiquement que former un cycle à six, voire à huit chaînons. De plus, l'acide joue un rôle de catalyseur que l'on pourrait qualifier comme une "navette à hydrogènes". Enfin, en ce qui concerne les *mécanismes intermédiaire* et *bifonctionnel*, leur différence se situe au niveau de l'oxygène impliqué : le processus d'un seul oxygène qui utilise un doublet pour récupérer et former une liaison avec un hydrogène puis l'opération inverse simultanée concernant un autre hydrogène demande plus d'énergie qu'un travail concerté par deux oxygènes distincts.

d(Å)	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_4H_1$	$O_2H_2$
VA	1.77	1.34	1.23	1.58	1.20	1.01
	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_2H_1$	$O_2H_2$
MI	1.84	1.30	1.01	1.06	1.66	1.44
	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_3H_1$	$O_2H_2$
BF	1.89	1.27	1.02	1.15	1.52	1.25

Tab. 2.1: Tableau de distances pour les états de transition : attaque nucléophile

Chaque état de transition mène à un intermédiaire réactionnel qui est de plus faible énergie. Dans

le cas des acides sulfoniques, on a appelé cet état l'intermédiaire tétraédrique, avec le carbone  $C_1$  de la cétone comme centre du tétraèdre. Ces différents intermédiaires, étant issus des différents ET, sont toutefois constitués des mêmes éléments : l'acide phosphorique reconstitué, le groupe méthoxy lié au carbone et la cétone réduite en groupe hydroxyle. On peut juste en conclure que ce sont trois isomères situés dans une gamme énergétique de 8 kcal.mol<sup>-1</sup> environ : on prendra alors en compte le plus stable des trois pour la suite du profil réactionnel.

### 2.2.3 Ouverture

Le but de l'amorçage de la polymérisation de l'ε-caprolactone étant d'ouvrir le cycle, le système évolue vers une étape d'ouverture où la liaison  $C^1 - O^5$  se rompt. En simultanément à cette ouverture, l'hydrogène présent sur l'oxygène  $O^2$  devra migrer vers l'oxygène  $O^5$  pour obtenir une terminaison hydroxyle en fin de chaîne et la reformation de la cétone. En partant de l'intermédiaire tétraédrique le plus stable, l'ouverture directe du cycle nous semblait être évidente. L'état de transition correspondant **TSBC - Direct** a été localisé à 46.7 kcal.mol<sup>-1</sup> [figure 2.6 a) et b)] : très haute barrière énergétique, considérée comme impossible à franchir sans un énorme apport énergétique extérieur. En même temps, cela est compréhensible d'un point de vue géométrique. L'hydrogène  $H^1$  est situé à quasi égale distance de l'oxygène  $O^2$  (d'où il vient) que de l'oxygène  $O^5$  où il doit être transféré [tableau 2.2]. Avec le carbone  $C^1$ , un anneau à quatre chaînons est formé. Or, nous avons déjà vu précédemment, dans le cas du premier état de transition, que la formation d'un cycle et surtout le nombre de chaînons étaient très importants et jouaient sur la hauteur de barrière. Ainsi, le cycle formé n'est pas favorable pour l'ouverture de la lactone.

Le transfert d'hydrogène est couplé à une rupture de liaison : on se retrouve finalement dans le même cas que pour l'étape précédente, à la différence qu'on crée une liaison au lieu de la rompre. Et l'on voit bien qu'un cycle intervient dans le processus. On s'est donc servi de l'acide pour effectuer un mécanisme de type intermédiaire lors du transfert d'hydrogène : il s'agit de l'état de transition de l'ouverture avec assistance de l'acide **TSBC - A.Ac.** (25.5 kcal.mol<sup>-1</sup>) [figure 2.6 c) et d)]. L'acide vient positionner l'hydrogène  $H^2$  face à l'oxygène endocyclique  $O^5$  à une distance proche d'une liaison  $O-H$  classique :  $d_{O^5-H^2} = 1.06$  Å. Cet hydrogène s'éloigne déjà de l'acide : on observe un allongement de la liaison  $d_{O^2-H^2} = 1.42$  Å. Au même moment, l'oxygène  $O^2$  récupère l'hydrogène  $H^1$ , transféré lors de l'étape précédente sur l'oxygène de la cétone  $O^4$ . Contrairement à  $H^2$ , l'hydrogène  $H^1$  reste encore lié à son oxygène d'origine ( $d_{O^4-H^1} = 1.01$  Å). En prenant en compte le carbone  $C^1$ , un cycle est aussi formé et contient six chaînons : cela vérifie donc l'importance du nombre d'atomes engagés pour la hauteur de la barrière. De plus, l'acide joue de nouveau un rôle de "navette à hydrogènes", ce qui facilite l'échange d'hydrogènes entre les oxygènes de la caprolactone.

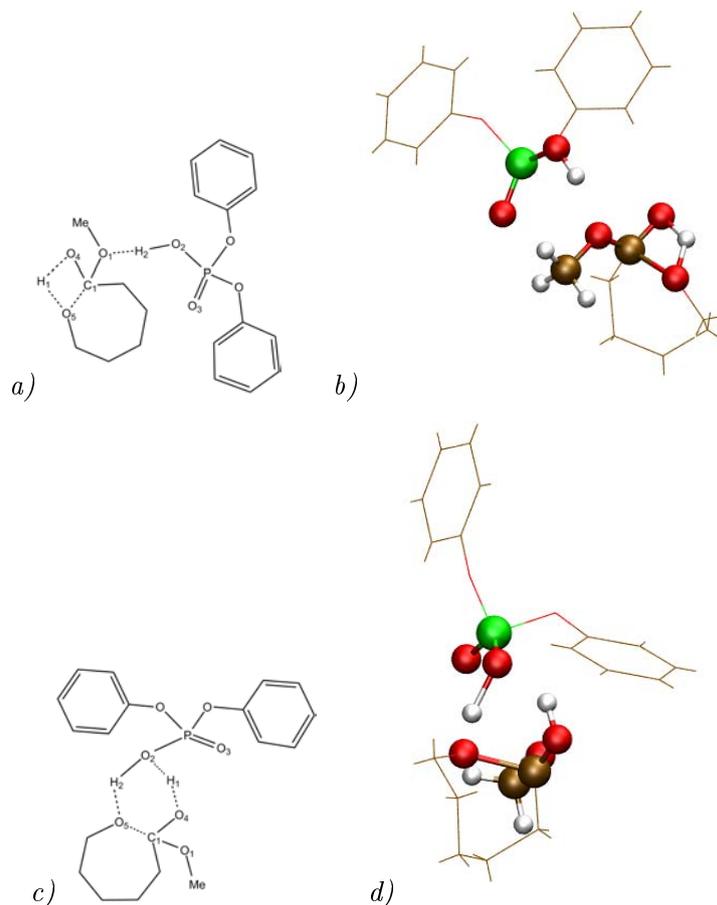


Fig. 2.6: TSBC Ouverture a) et b) directe ; c) et d) assistée par l'acide

d(Å)	$O_5C_1$	$O_4H_1$	$O_5H_1$	$O_1H_2$	$O_2H_2$
Direct	1.79	1.20	1.25	1.79	0.98
Ass. Acide	1.85	1.01	1.68	1.06	1.42

Tab. 2.2: Tableau de distances pour les états de transition : attaque nucléophile

Enfin pour finir, les deux ouvertures mènent aux espèces propageantes ouvertes, (**C-Direct**) et (**C-A.Ac.**) respectivement à 7.5 et 6.1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ce sont deux produits isomères. Ils sont aussi endergoniques : le mécanisme ainsi trouvé n'est donc pas favorable pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone.

## 2.3 Conclusion

Pour ce processus de polymérisation impliquant un nouvel acide, nous retrouvons les mêmes étapes que pour les acides sulfoniques : une étape d'attaque nucléophile et de transfert d'hydrogène déclinée sur trois états de transition et une étape d'ouverture de cycle répartie sur deux états de transition. Pour l'attaque nucléophile, on retrouve les trois types de processus obtenus pour les acides sulfoniques : la *voie acide*, le *mécanisme intermédiaire* et le *mécanisme bifonctionnel*. Le mécanisme le plus favorable au niveau énergétique fait intervenir l'acide avec ses deux oxygènes pour former un cycle de huit atomes (*bifonctionnel*). L'utilisation de l'acide comme "navette à hydrogènes" facilite l'attaque nucléophile, sur-

tout si le mécanisme est concerté sur des oxygènes distincts. On retrouve ce même genre de conclusions concernant l'ouverture du cycle où le *mécanisme assisté par l'acide* est le plus favorable cinétiquement comparé au *mécanisme d'ouverture directe* : utilisation de l'acide pour le transfert d'hydrogènes et formation d'un anneau qui possède moins de contraintes.

Le désavantage trouvé pour cet acide se situe finalement dans l'obtention de l'espèce propageante. Les produits obtenus par les différentes ouvertures sont endergoniques et supérieurs à la limite au-delà de laquelle la réaction ne se produit pas. Cependant, on peut émettre l'hypothèse que l'utilisation d'un solvant pourra diminuer le niveau énergétique de l'ensemble des points stationnaires et rendre ainsi les produits exergoniques. Au regard des expérimentations qui ont été réalisées sur Toulouse, on note aussi une réactivité plus faible de l'acide phosphorique comparée aux sulfoniques : notre modèle de réaction est donc bien vérifié.

L'élément-clé de la réaction est l'aptitude à transférer d'hydrogène : la force de l'acide. L'acide phosphorique est plutôt faible comparé aux acides sulfoniques. L'acide triflique possède une acidité plus forte avec une réactivité plus favorable concernant l'étape d'ouverture : il serait intéressant donc de le combiner avec l'acide phosphorique pour modifier sa force d'acidité en espérant pouvoir diminuer les énergies de la dernière étape du processus.



## Chapitre 3

# Combinaison sulfonique/phosphorique : polymérisation par le phosphoramide

### 3.1 L'acide phosphoramide utilisé

La réaction de polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone n'a pas été déterminée comme étant très favorable avec l'acide phosphorique, les expérimentateurs ont réalisé de nouvelles expériences en combinant l'acide phosphorique avec le groupe fluoro-sulfonique. Ils sont partis dans l'idée d'améliorer les conditions de réactions de l'acide phosphorique en y ajoutant du soufre et du fluor dont on a pu constater l'efficacité dans le premier chapitre de cette partie organométallique. Ainsi, l'acide utilisé, le phosphoramide, est une combinaison des groupes  $(PhO)_2PO-$  et  $CF_3SO_2-$  reliés par une amine  $-NH-$  [figure 3.1]. En ce qui concerne son pKa, il a été difficile de le mesurer expérimentalement. Lors du passage de  $H_3PO_4$  à  $H_2PONH-CF_3SO_2$ , le pKa passe de +2 à -1.6 sur l'échelle de Hammett. Les expérimentateurs estiment que l'on peut placer le phosphoramide utilisé à un niveau de -2, comme l'acide méthylsulfonique.

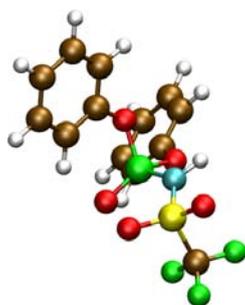


Fig. 3.1: *Phosphoramide*

### 3.2 Polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone

#### 3.2.1 Profil réactionnel

Nous avons déterminé le profil réactionnel pour l'étape d'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par le phosphoramide  $(PhO)_2PO-NH-SO_2CF_3$  [figure 3.2] en présence de méthanol  $CH_3OH$ . Comme dans les cas des acides précédents, le profil comporte deux étapes composées elles-mêmes de plusieurs états de transition. Cependant, il faut noter que dans ce cas, le mécanisme intermédiaire n'a pas pu être déterminé. Néanmoins, cet acide possède deux sites différents avec des

oxygènes autorisant les mécanismes obtenus avec les autres acides : d'un côté l'oxygène sur le phosphore et d'un autre côté l'oxygène sur le soufre. Le phosphoramide peut donc être vu comme la combinaison de l'acide trifluorométhanesulfonique et de l'acide phosphorique. Il sera donc intéressant de trouver les mécanismes bifonctionnels en utilisant l'oxygène du phosphore ou l'oxygène du soufre.

Pour l'addition nucléophile du méthoxy et le transfert de protons, nous trouvons trois mécanismes différents : celui de la voie acide (**TSAB - VA** à  $39.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et l'échange de protons via l'azote central et l'oxygène du soufre (**TSAB - BFS** à  $24.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) et celui via l'azote central et l'oxygène du phosphore (**TSAB - BFP** à  $20.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Ces états de transition possèdent chacun leur propre intermédiaire tétraédrique. L'ouverture peut se produire suivant trois mécanismes différents : l'ouverture directe (**TSBC - Direct** à  $36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) puis les deux ouvertures par assistance de l'acide, toujours à cause du choix de l'oxygène à utiliser (**TSBC - A.Ac. S** à  $24.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'oxygène du soufre et **TSBC - A.Ac. P** à  $18.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour l'oxygène du phosphore). Les mécanismes bifonctionnels d'une part et les mécanismes faisant participer les acides d'autre part restent des mécanismes préférentiels d'un point de vue des barrières énergétiques.

En ce qui concerne les produits, leur formation est endothermique de quelques kilocalories par mole ( $3.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ou  $2.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour les produits issus des assistances acides "Soufre" et "Phosphore") voire quasiment athermique ( $-0.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le mécanisme direct). Comme pour l'acide phosphorique, nous allons étudier chaque mécanisme.

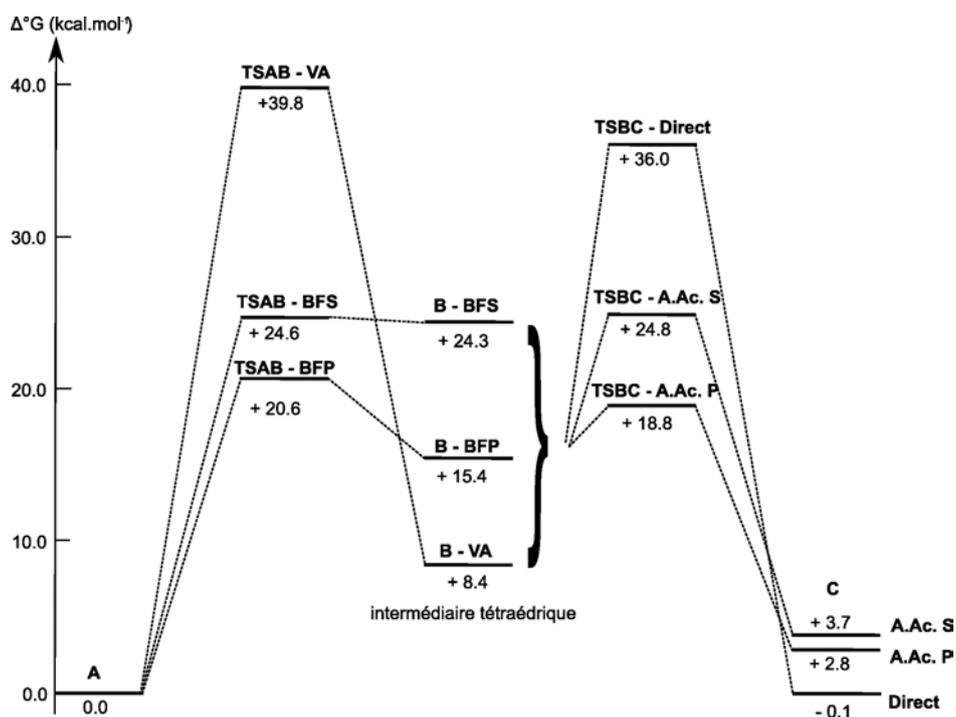


Fig. 3.2: Profil réactionnel de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone par l'acide de type phosphoramide

### 3.2.2 Transfert d'hydrogène et addition nucléophile

Après l'étape de mise en commun des réactifs dans la même sphère de coordination (**A**), l'attaque nucléophile du méthanol et le transfert d'hydrogène interviennent selon trois états de transition possibles. Là aussi, nous avons regroupé les données importantes sur les distances dans les états de transition [tableau 3.1]. Le premier ET, **TSAB - VA** situé à  $39.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , correspond au mécanisme de la *voie acide* [figure 3.3 a) et b)]. Il s'agit de l'attaque directe du méthanol sur le carbone  $C^1$  de la

cétone de l'ε-caprolactone avec le transfert de l'hydrogène  $H^1$  vers l'oxygène  $O^4$ . Cette attaque peut se produire par l'assistance électrophile de l'acide au moyen de son hydrogène  $H^2$  pointant vers la cétone. Cette interaction se fait à une distance assez grande ( $d_{O^4-H^2} = 1.63\text{Å}$ ) et provoque l'allongement de la liaison  $O^4 - C^1$  à  $1.33\text{ Å}$ . Cependant, comme pour les cas précédents, nous trouvons la même particularité géométrique concernant la formation d'un cycle à quatre atomes. Et donc par la même, l'ET se retrouve à un haut niveau énergétique.

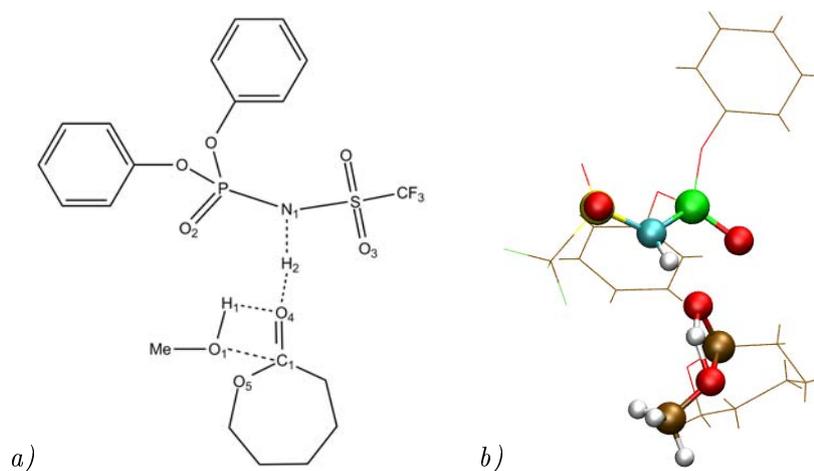
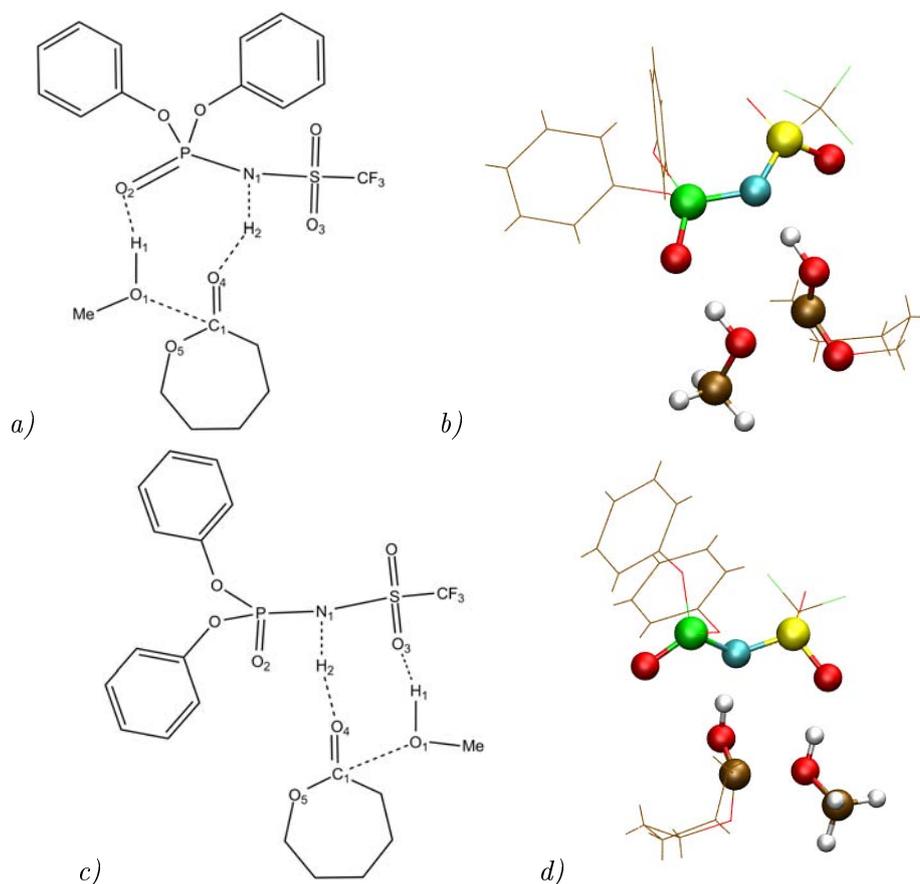


Fig. 3.3: TSAB Voie Acide : a) schéma ; b) représentation 3D

En s'inspirant des études précédentes, nous avons recherché l'équivalent du *mécanisme bifonctionnel*. Vu la composition de l'acide, l'azote  $N^1$  possède l'hydrogène  $H^2$  et deux possibilités d'oxygènes s'ouvrent à nous : l'oxygène  $O^2$  lié au Phosphore et l'oxygène  $O^3$  placé sur le Soufre. Deux états de transition sont alors découverts : **TSAB - BFP** qui utilise l'oxygène du Phosphore ( $20.6\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [figure 3.4 a) et b)] et **TSAB - BFS** qui fait intervenir l'oxygène du Soufre ( $24.6\text{ kcal.mol}^{-1}$ ) [figure 3.4 c) et d)]. Dans les deux cas, l'acide intervient par le groupement  $NH$  sur l'oxygène  $O^4$  de la lactone. Par la suite, le méthanol vient se placer soit du côté du Phosphore et agir comme lors de l'ET bifonctionnel de l'acide phosphorique, soit du côté du Soufre et agir comme pour l'ET bifonctionnel du TMSA. L'assistance de l'acide et la formation d'un anneau à huit atomes font diminuer la barrière d'une vingtaine de kilocalories par mole par rapport à la *voie acide*. On remarque que l'ajout du groupement supplémentaire, i.e.  $NHSO_2CF_3$  pour l'acide phosphorique et  $(PhO)_2PONH$  pour le TMSA, déstabilise les énergies des états de transition avec les acides seuls :  $2.8\text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le cas phosphorique mais  $8.2\text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le cas sulfonique.

Pour comprendre la raison de cette préférence chimique, nous avons réalisé une analyse de densité électronique lors des états de transition **TSAB - BFP** et **TSAB - BFS**. Elle révèle une charge négative plus importante sur l'oxygène  $O^2$  du Phosphore ( $\delta_{O^2} \simeq -1.12$  avec  $\delta_{O^2} = -1.14$  pour **BFP** et  $\delta_{O^2} = -1.11$  pour **BFS**) par rapport à celle de l'oxygène  $O^3$  du Soufre ( $\delta_{O^3} \simeq -0.96$  avec  $\delta_{O^3} = -0.94$  pour **BFP** et  $\delta_{O^3} = -0.99$  pour **BFS**). Cette charge entraîne une polarisation plus importante de la liaison  $P - O^2$  comparée à la polarisation de la liaison  $S - O^3$ . Par ailleurs, cela se remarque par la longueur de liaison : alors que le Phosphore et le Soufre sont proches au niveau taille (voisins sur le tableau périodique), la liaison  $P - O^2$  ( $d_{P-O^2} \simeq 1.51\text{ Å}$  avec  $d_{P-O^2} = 1.52\text{ Å}$  pour **BFP** et  $d_{P-O^2} = 1.50\text{ Å}$  pour **BFS**) est légèrement plus longue que la liaison  $S - O^3$  ( $d_{S-O^3} \simeq 1.47\text{ Å}$  avec  $d_{S-O^3} = 1.46\text{ Å}$  pour **BFP** et  $d_{S-O^3} = 1.49\text{ Å}$  pour **BFS**). Cet effet est bien connu pour le Phosphore, notamment pour la réaction de Wittig impliquant un ylure de phosphore avec un composé carbonyle.

Dans cette réaction, le Phosphore forme trois liaisons simples et une double liaison  $P = C$ . Lors du processus, la liaison  $P = C$  se polarise fortement avec la charge négative sur le carbone ce qui induit la possibilité d'une attaque nucléophile sur le carbonyle. Par analogie, le comportement du Phosphore est retrouvé dans le cas du phosphoramide. Ainsi, avec des oxygènes aussi différents, les liaisons formées avec l'hydrogène  $H^2$  du méthanol n'ont pas la même intensité : la liaison  $O^2 - H^2$  sera ainsi plus forte que la liaison  $O^3 - H^2$  et le système agira donc plus favorablement côté Phosphore que côté Soufre.



**Fig. 3.4:** TSAB Mécanisme Bifonctionnel schéma a) phosphore et c) soufre ; représentation 3D b) phosphore et d) soufre

Nous avons tenté de retrouver l'équivalent du mécanisme intermédiaire pour le cas du phosphoramide. Cet état de transition devrait faire intervenir l'azote : le méthanol viendrait attaquer l'azote avec l'hydrogène  $H^1$  tandis que l'hydrogène  $H^2$  se ferait intercepter par l'oxygène. Malheureusement, cet état de transition n'a pas pu être déterminé. Nous pouvons penser que cela est dû au fait que l'azote ne possède qu'un seul doublet et que cela est insuffisant pour le mécanisme concerté faisant intervenir l'oxygène.

d(Å)	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_4H_1$	$N_1H_2$
VA	1.76	1.33	1.23	1.63	1.21	1.06
	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_2H_1$	$N_1H_2$
BF - P	1.97	1.28	1.00	1.08	1.60	1.46
	$O_1C_1$	$O_4C_1$	$O_1H_1$	$O_4H_2$	$O_3H_1$	$N_1H_2$
BF - S	1.88	1.29	1.00	1.05	1.63	1.53

**Tab. 3.1:** Tableau de distances pour les états de transition : attaque nucléophile

Enfin, les intermédiaires tétraédriques sont répartis dans une gamme d'énergie très large : de 8.4 à 24.3 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ce ne sont pas tout à fait des isomères car, contrairement aux autres cas où nous avons la reformation de l'acide de départ, les deux mécanismes bifonctionnels ne le restituent pas comme au début du processus : l'azote ne récupère aucun hydrogène une fois le transfert terminé, et les oxygènes liés au Phosphore ou au Soufre se retrouvent sous la forme hydroxyle  $-OH$ . Visiblement, la formation de l'hydroxyle sur le Soufre n'est pas très favorable comparée à sa formation sur le Phosphore. Il s'agit du résultat de la polarisation de la liaison  $P = O$  et donc de la forte densité de charge retrouvée sur l'oxygène du Phosphore.

### 3.2.3 Ouverture

L'ouverture intervient après l'attaque nucléophile. Comme pour les autres acides, l'ouverture peut se réaliser suivant deux processus : l'ouverture directe ou l'ouverture assistée par l'acide. Cette fois, l'ouverture directe semble accessible avec un état de transition localisé à 36.0 kcal.mol<sup>-1</sup> (**TSBC - Direct**) [figure 3.5 a) et b)]. L'ajout du groupement sulfonique a abaissé le niveau énergétique du même processus avec l'acide seul (rappel TSBC - Direct pour l'acide phosphorique à 46.8 kcal.mol<sup>-1</sup>).

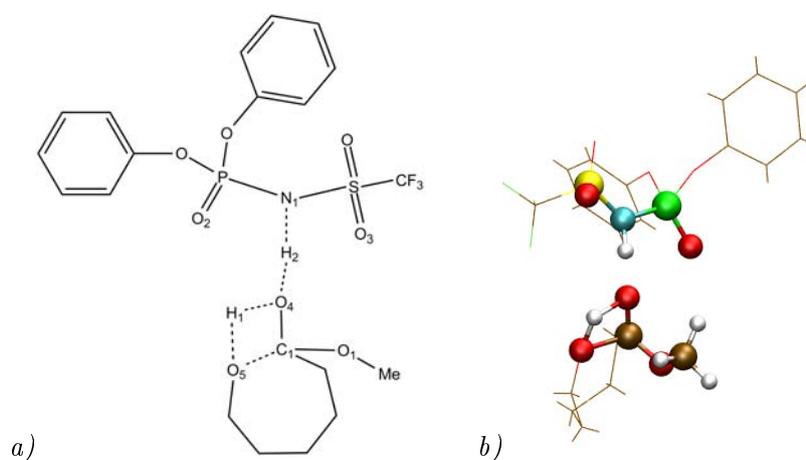
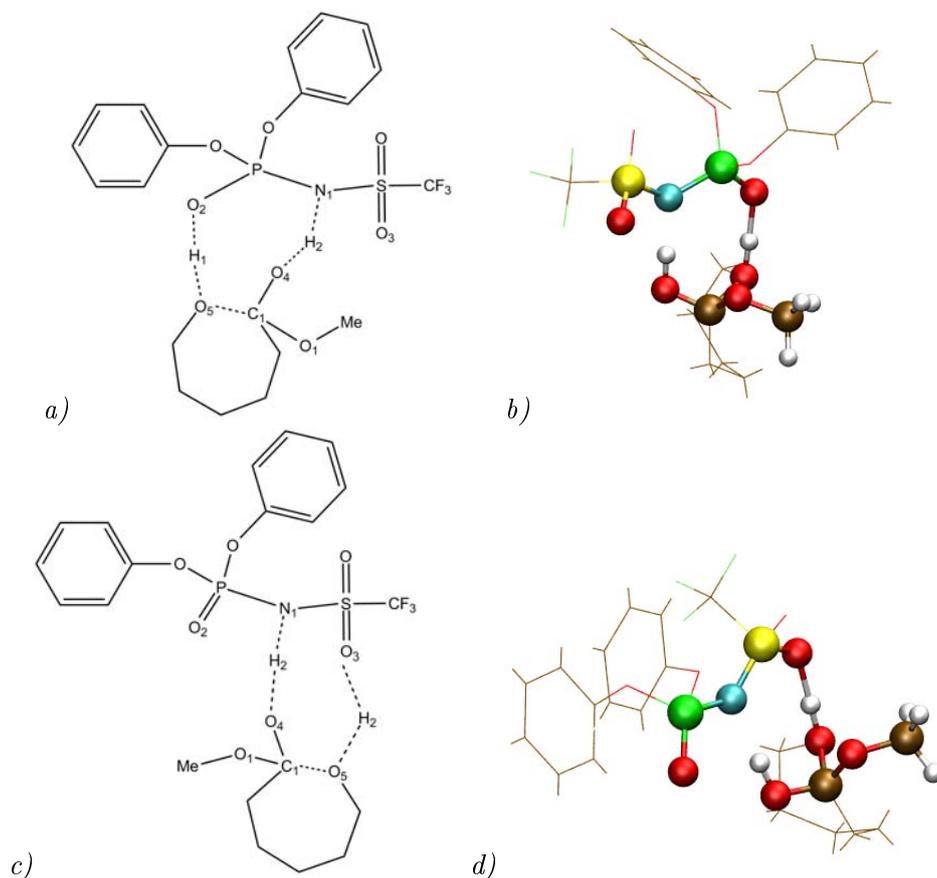


Fig. 3.5: TSBC Ouverture Directe a) schéma ; b) représentation 3D

En revanche, cas particulier du phosphoramide : deux sites sont possibles pour l'assistance de l'acide. En utilisant une molécule de phosphoramide après l'attaque nucléophile, *i.e.* l'hydrogène sur le Phosphore ou le Soufre et non pas sur l'azote, deux états de transition sont accessibles : **TSBD - A.AC. P** à 18.8 kcal.mol<sup>-1</sup> et **TSBD - A.AC. S** à 24.8 kcal.mol<sup>-1</sup>. Le processus de "navette à hydrogènes" est plus favorable en faisant intervenir l'oxygène du Phosphore  $O_2$  [figure 3.6 a) et b)] qu'en passant par l'oxygène du Soufre [figure 3.6 c) et d)]. Comme dans le cas de l'attaque nucléophile, l'ouverture est favorisée par les effets de polarisation de la liaison en privilégiant le côté du Phosphore.



**Fig. 3.6:** TSBC Ouverture assistée par l'acide schéma a) phosphore et c) soufre; représentation 3D b) phosphore et d) soufre

d(Å)	$O_5C_1$	$O_4H_2$	$O_5H_1$	$O_4H_1$	$N_1H_2$
Direct	1.67	1.60	1.17	1.29	1.06
Ass. Acide P	1.77	1.03	1.06	1.40	1.61
Ass. Acide S	1.71	1.00	1.05	1.43	1.77

**Tab. 3.2:** Tableau de distances pour les états de transition : attaque nucléophile

Enfin la formation des produits est faiblement endergonique voire athermique : - 0.1 ; 2.8 et 3.7 kcal.mol<sup>-1</sup> pour les produits issus respectivement de l'ouverture directe, de l'assistance acide côté Phosphore et de l'assistance acide côté Soufre. Le changement d'environnement permet de jouer sur la réactivité de l'acide phosphorique : les énergies des produits ont été abaissées pour se situer dans la partie où l'on considère que la réaction est possible. En revanche, pour le côté sulfonique, l'apport d'un groupement phosphore et amine a, au contraire, rendu le système moins stable et la réaction moins accessible.

### 3.3 Conclusion

Au cours de cette étude avec le phosphoramide, nous avons pu observer que l'étape d'amorçage de la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone était plus favorable que pour l'acide phosphorique seul. Toutefois, la réaction est moins favorable que celle impliquant les acides sulfoniques. Nous avons retrouvé les

mêmes mécanismes que lors des études avec les acides précédents. Lors de l'attaque nucléophile, la *voie acide* et le *mécanisme bifonctionnel* sont déterminés avec une particularité : deux mécanismes bifonctionnels apparaissent suivant si le méthanol réagit côté Phosphore ou côté Soufre. De plus, ces deux mécanismes sont différents au niveau énergétique : la réaction côté Phosphore est plus favorable que celle côté Soufre. En revanche, le *mécanisme intermédiaire* n'a pu être mis en évidence, sans doute par rapport au fait que l'azote ne se comporte pas comme l'oxygène du fait de son unique doublet non-liant.

En ce qui concerne l'ouverture cyclique, là aussi, nous avons observé que *l'assistance acide* rend l'opération plus favorable que *l'ouverture directe*. De plus, vu la configuration bifonctionnelle de l'acide, l'assistance s'est réalisée des deux côtés avec une préférence pour le côté Phosphore aussi. Les produits issus de ces mécanismes sont tout de même accessibles, bien que légèrement au dessus du niveau de référence. Au regard du profil et en prenant le plus favorable des mécanismes, on ne peut pas trouver d'étapes limitantes : les deux états de transition (**TSAB - BFP**) et (**TSBC - A.Ac. P**) ont un faible écart énergétique ( $1.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Par conséquent, l'ouverture suit quasi instantanément l'attaque nucléophile et le transfert d'hydrogène. Au bilan, on peut affirmer que l'apport du groupement amine-sulfonique a tout de même abaissé les barrières énergétiques des états de transition de l'acide phosphorique seul mais reste moins efficace que les acides sulfoniques seuls.



# Conclusion Polymérisation Organique

Comme nous venons de le voir, la voie organique est un autre moyen de polymériser les esters cycliques. Elle se base essentiellement sur les effets antagonistes des espèces chimiques : électrophile/nucléophile, acide/base, cation/anion. Cependant, ce mode opératoire est difficilement comparable avec la voie organométallique. En effet, le mode de coordination est moins contraint en voie organique : l'acide ne bloque pas la position du monomère, contrairement au complexe métallique qui permet de coordonner un ou plusieurs monomères grâce aux nombreux sites de coordination disponibles. Cela a pour effet de perdre le contrôle géométrique de l'enchaînement des monomères dans le cas organique. Puis, bien que la rupture de cycle se situe au même endroit dans le cycle (la liaison  $C-O$  intracyclique est rompue), nous n'obtenons pas tout à fait le même produit. L'addition du groupe méthoxy, nécessaire aussi à l'activation du monomère, change la fin de la chaîne. Cependant, grâce à ce mode opératoire, il est possible de fonctionnaliser la fin de la chaîne par un groupe nucléophile.

Dans cette partie, nous avons étudié quatre acides aux pKa différents qui permettent la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone. Ces acides procèdent de la même manière en ce qui concerne le mode d'action : le mécanisme d'activation de monomère utilise l'acide comme un élément bifonctionnel. L'aptitude de l'acide à jouer le rôle d'une "navette à protons" facilite la réaction avec des niveaux de barrières relativement peu élevés. De plus, nous avons affaire réellement à des catalyseurs : les acides sont totalement reconstitués à la fin de l'amorçage et ils peuvent ainsi recommencer une nouvelle ouverture pour le monomère suivant. Toutefois, au niveau des efficacités, on peut remarquer une hiérarchisation des acides qui suit la force des acidités : l'acide le plus fort possède les barrières les plus basses et l'acide le plus faible les barrières les plus hautes. Aussi, au niveau de cette étape, l'acide triflique a-t-il une plus grande efficacité que l'AMS, lui-même légèrement supérieur au phosphoramidate et enfin l'acide phosphorique est le moins actif. Au regard des expérimentations menées, on arrive à retrouver les mêmes conclusions : le mécanisme bifonctionnel est le plus favorable et l'ordre d'activité des acides est conservé. Il semble donc que le pKa joue un rôle important dans ce processus : cela peut se comprendre du fait que l'ouverture du cycle, indispensable à la polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone, est la conséquence d'un transfert d'hydrogène. Donc plus l'hydrogène est labile, *i.e.* plus l'acide est fort, plus le transfert sera facilité. Ainsi les échanges de protons se réaliseront avec une énergie plus faible. Il serait intéressant de trouver un autre acide avec un pKa supérieur à celui de l'acide triflique et qui pourrait jouer le même rôle catalytique afin de vérifier cette hypothèse.

Enfin, le cas du phosphoramidate soulève aussi une autre remarque. Bien qu'il ait les mêmes niveaux énergétiques et donc quasiment le même comportement que l'acide méthylsulfonique, le mécanisme le plus favorable ne se produit pas du côté du soufre mais bien du côté du phosphore. L'addition du groupement fluoro-sulfonique n'a pas entraîné un changement de localisation de la réaction mais a favorisé le transfert de protons du côté du phosphore. La différence d'électronégativité entre le phosphore et le soufre crée une différence de charge négative sur les oxygènes : le phosphore étant moins électronégatif que le soufre ( $\chi_P = 2.19$  et  $\chi_S = 2.58$  sur l'échelle de Pauling), l'oxygène phosphorylé se

retrouve avec une plus forte densité électronique, donc un meilleur pouvoir attracteur de protons.

# Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude mécanistique et à la détermination de profils réactionnels pour la polymérisation d'esters suivant deux voies différentes, très employées autant au niveau de la recherche que de l'industrie : la voie organométallique et la voie organique. Dans la partie organométallique, nous avons étudié une famille d'amorceurs qui procèdent par la méthode de coordination/insertion de monomères : les borohydrures de métaux du bloc *d* ou de terres rares. Les études ont été menées sur plusieurs substrats comportant au moins une fonction ester : l' $\epsilon$ -caprolactone, le lactide et le méthacrylate de méthyle. Nous avons utilisé deux types de catalyseurs : le catalyseur  $N_2O_2EuBH_4$  à base donc d'Europium et le catalyseur biphosphinimino à base d'Yttrium. Pour tous les substrats testés, nous avons pu déterminer des profils réactionnels qui mènent à des produits cinétiquement accessibles et thermodynamiquement stables. Bien que les amorceurs possédaient un ligand borohydrure, les mécanismes réactionnels ont présenté des différences pour un même substrat. En  $\epsilon$ -caprolactone, nous n'obtenons pas le même nombre d'étapes suivant le catalyseur employé : mécanisme en deux étapes avec  $N_2O_2EuBH_4$  alors qu'il est décomposé en trois états de transition pour le catalyseur biphosphinimino. Pour le méthacrylate de méthyle, l'étape de piégeage diffère : le groupement  $BH_3$ , restant après l'attaque nucléophile, vient se piéger sur le catalyseur d'Yttrium alors qu'une molécule de solvant est nécessaire dans le cas de l'Europium pour permettre à la réaction de se propager. Quant au lactide, les mécanismes déterminés sont ressemblants et une étape de formation d'un groupe aldéhydique a été recherchée. Mais cette réaction paraît peu favorable comparée à la formation de la terminaison hydroxyle.

Dans un second temps, nous avons réalisé des études sur la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone en utilisant des acides pour la voie organique. Nous avons utilisés des acides à base de soufre,  $CF_3SO_3H$  et  $CH_3SO_3H$ , et à base de phosphore  $(PhO)_2PO_2H$  et  $(PhO)_2PO-NH-SO_2CF_3$ . Avec de tels acides, qui eux procèdent par la méthode d'activation de monomères, nous avons observé plusieurs voies de formation correspondant à chaque étape de l'amorçage. La première étape est l'attaque nucléophile de l'alcool sur la lactone. Puis, l'ouverture de cycle se produit lors d'un deuxième état de transition. Parmi ces voies, la plus favorable correspond à un mécanisme bifonctionnel qui permet à l'acide de jouer le rôle d'échangeur de protons à chaque étape. En comparant ces acides, nous pouvons entrevoir un lien étroit entre la force de l'acide et son efficacité pour la réaction : plus l'acide est fort et plus la réaction est favorable cinétiquement et thermodynamiquement, pour l'amorçage.

En comparant les modes d'action et les produits obtenus, il n'est pas vraiment évident de comparer les efficacités des deux voies. De plus, bien qu'on retrouve les mêmes types de mécanismes en voie organique, il n'est pas vraiment possible de déterminer une règle précise pour le mécanisme avec les borohydrures de métaux. Chaque réaction est à analyser spécifiquement suivant le catalyseur et le substrat considérés. Nous avons aussi mené le même genre d'analyses sur d'autres substrats avec

les catalyseurs organométalliques : le triméthylènegarbonate, la  $\delta$ -valérolactone, la  $\gamma$ -butyrolactone ou encore l' $\epsilon$ -caprolactame. Toutes les voies possibles n'ayant pas été déterminées, ces mécanismes n'ont pas été décrits dans cette thèse et feront l'objet de publications ultérieures. Cependant, on observe déjà des comportements similaires avec certains monomères et totalement différents avec d'autres, ce qui laisse à penser que l'étude théorique mécanistique est vraiment nécessaire pour chaque réaction faisant intervenir des borohydrures.

Ce travail de thèse offre une vision assez générale de la polymérisation des esters d'un point de vue théorique en utilisant différents types d'amorceurs. Cependant, de nouvelles perspectives d'études s'ouvrent à la suite de ce travail. Dans un premier temps, pour la plupart des réactions, nous n'avons pas pris en compte les effets de solvants. Il serait donc intéressant d'analyser les différents états de transition et produits en traitant le solvant, de façon explicite ou non, pour tenter de retrouver les mêmes valeurs qu'au niveau expérimental de façon quantitative et non plus qualitative. De plus, il faudrait, comme dans le cas du méthacrylate de méthyle, continuer à étudier le processus de polymérisation en insérant le monomère suivant pour bien confirmer que la propagation continue. Cela reste une action à mener pour bien comprendre les étapes ultérieures et étudier aussi les réactions connexes qui pourraient parasiter le processus (les transestérifications par exemple). Enfin, l'approche organométallique semble pour le moins efficace mais trop peu d'études ont été réalisées pour déterminer le caractère toxique ou non des métaux. Cela pose un inconvénient majeur à la formation de nouveaux matériaux qui seraient respectueux de l'environnement et des organismes vivants, ceci étant un des buts principaux de ces polyesters. L'approche organique semble répondre à ce désavantage mais cette méthode n'en reste pas plus fiable : la tacticité (le contrôle géométrique des enchaînements) n'est pas assurée. Ce qui implique que la polymérisation ne sera pas spécifique à un cahier des charges bien déterminé.

Pour ces réactions, les grands défis que devra apporter la chimie dans son sens large seront de trouver des amorceurs qui auraient les caractéristiques mécanistiques des métaux du bloc *d* ou des terres rares tout en restant compatibles avec les systèmes biologiques. La théorie et l'expérimentation devront travailler de concert pour les découvrir : la théorie apportera des réponses mécanistiques et l'expérience des réponses sur la qualité des produits formés.

# Bibliographie

- [1] J.O. Iroh. *Polymer Data Handbook*, page 361. Oxford University Press, New York, 1999.
- [2] V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R.Kumria, and A. Trehan. *Int. J. Pharm.*, **278** :1, 2004.
- [3] M. Labet and W. Thielemans. *Chem. Soc. Rev.*, **38** :3484, 2009.
- [4] R. A. Gross and B. Kalra. *Science*, **297** :803, 2002.
- [5] Y. Ikada and H. Tsuji. *Macromol. Rapid Commun.*, **21** :117, 2000.
- [6] C. X. F. Lam, S. H. Teoh, and D. W. Hutmacher. *Polym. Int.*, **56** :718, 2007.
- [7] R. Chandra and R. Rustgi. *Prog. Polym. Sci.*, **23** :1273, 1998.
- [8] D. R. Chen, J. Z. Bei, and S. G. Wang. *Polym. Degrad. Stab.*, **67** :455, 2000.
- [9] C. De Kesel, C. V. Wauven, and C. David. *Polym. Degrad. Stab.*, **55** :107, 1997.
- [10] P. Joshi and G. Madras. *Polym. Degrad. Stab.*, **93** :1901, 2008.
- [11] J. Peña, T. Corrales, I. Izquierdo-Barba, A. L. Doadrio, and M. Vallet-Regi. *Polym. Degrad. Stab.*, **91** :1424, 2006.
- [12] M. J. Jenkins, K. L. Harrison, M. M. C. G. Silva, M. J. Whitaker, K. M. Shakesheff, and S.M. Howdle. *Eur. Polym. J.*, **42** :3145, 2006.
- [13] D. W. Hutmacher, T. Schantz, I. Zein, K. W. Ng, S. Hin, T.Kim, and C. Tan. *J. Biomed. Mater. Res.*, **55** :203, 2001.
- [14] J. L. Hedrick, T. Magbitang, E. F. Connor, T. Glauser, W. Volksen, C. J. Hawker, V. Y. Lee, and R. D. Miller. *Chem. Eur. J.*, **8** :3308, 2002.
- [15] M. C. Rocca, G. Carr, A. B. Lambert, D. J. Macquerrie, and J. H. Clark. *US Pat.*, (6, 531, 615 B2), 2003.
- [16] S. M. Thomas, R. DiCosimo, and V. Nagarajan. *Trends Biotechnol.*, **20** :238, 2002.
- [17] B. Buchholz. *DE Pat.*, (4005415), 1991.
- [18] K. Enomoto, M. Ajioka, and A. Yamaguchi. *WO Pat.*, (9312160), 1993.
- [19] E. M. Filachione and C.H. Fisher. *US Pat.*, (2396994), 1946.
- [20] E. M. Filachione and C.H. Fisher. *US Pat.*, (2447693), 1948.
- [21] Y. Yoshida, M. Miyamoto, S. Obuchi, K. Ikeda, and M.Ohta. *EP Pat.*, (0710684), 1996.

- [22] C. Braud, R. Devarieux, A. Atlan, C. Ducos, and V. Michel. *J. Chromatogr., B : Biomed. Sci. Appl.*, **706** :73, 1998.
- [23] A. Mahapatro, A. Kumar, and R. A. Gross. *Biomacromolecules*, **5** :62, 2004.
- [24] H. Dong, H.-D. Wang, S.-G. Cao, and J.-C. Shen. *Biotechnol. Lett.*, **20** :905, 1998.
- [25] A. Bhaw-Luximon, D. Jhurry, S. Motala-Timol, and Y. Lochee. *Macromol. Symp.*, **231** :60, 2005.
- [26] X. Deng, M. Yuan, C. Xiong, and X. Li. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** :1401, 1999.
- [27] M. Yuan, C. Xiong, and X. Deng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67** :1273, 1998.
- [28] A.-F. Mingotaud, F. Dargelas, and F. Cansell. *Macromol. Symp.*, **153** :77, 2000.
- [29] Z. Zhong, P. J. Dijkstra, C. Birg, M. Westerhausen, and J. Feijen. *Macromolecules*, **34** :3863, 2001.
- [30] L. Piao, M. Deng, X. Chen, L. Jiang, and X. Jing. *Polymer*, **44** :2331, 2003.
- [31] G. Rong, M. Deng, C. Deng, Z. Tang, L. Piao, X. Chen, and X. Jing. *Biomacromolecules*, **4** :1800, 2003.
- [32] L. F. Sanchez-Barba, A. Garces, M. Fajardo, C. Alonso-Moreno, J. Fernandez-Baeza, A. Otero, A. Antinolo, J. Tejada, A. Larra-Sanchez, and M. I. Lopez-Solera. *Organometallics*, **26** :6403, 2007.
- [33] T.-L. Yu, C.-C. Wu, C.-C. Chen, B.-H. Huang, J. Wu, and C.-C. Lin. *Polymer*, **46** :5909, 2005.
- [34] B.-T. Ko and C.-C. Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** :7973, 2001.
- [35] M.-L. Shueh, Y.-S. Wang, B.-H. Huang, C.-Y. Kuo, and C.-C. Lin. *Macromolecules*, **37** :5155, 2004.
- [36] R. H. Platel, L. M. Hodgson, and C. K. Williams. *Polym. Rev.*, **48** :11, 2008.
- [37] P. Dubois, P. Degee, R. Jérôme, and P. Teyssie. *Macromolecules*, **25** :2614, 1992.
- [38] A. Duda, Z. Florjańczyk, A. Hofman, S. Slomkowski, and S. Penczek. *Macromolecules*, **23** :1640, 1990.
- [39] V. Bergeot, T. Tassaing, M. Besnard, F. Cansell, and A.-F. Mingotaud. *J. Supercrit. Fluids*, **28** :249, 2004.
- [40] A. Duda. *Macromolecules*, **29** :1399, 1996.
- [41] A. Duda and S. Penczek. *Macromolecules*, **28** :5981, 1995.
- [42] A. Duda and S. Penczek. *Macromol. Rapid Commun.*, **16** :67, 1995.
- [43] H. R. Kricheldorf, M. Berl, and N. Scharnagl. *Macromolecules*, **21** :286, 1988.
- [44] E. Martin, P. Dubois, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **36** :7094, 2003.
- [45] C. Miola-Delaite and T. H. R. Spitz. *Macromol. Chem. Phys.*, **200** :1771, 1999.

- [46] N. Ropson, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssie. *Macromolecules*, **28** :7589, 1995.
- [47] D. Mecerreyes and R. Jérôme. *Macromol. Chem. Phys.*, **200** :2581, 1999.
- [48] A. Duda, S. Penczek, P. Dubois, D. Mecerreyes, and R. Jérôme. *Macromol. Chem. Phys.*, **197** :1273, 1996.
- [49] C.-H. Huang, F.-C. Wang, B.-T. Ko, T.-L. Yu, and C.-C. Lin. *Macromolecules*, **34** :356, 2001.
- [50] B.-T. Ko and C.-C. Lin. *Macromolecules*, **32** :8296, 1999.
- [51] Y.-C. Liu, B.-T. Ko, and C.-C. Lin. *Macromolecules*, **34** :6196, 2001.
- [52] S. Dagorne, F. Le Bideau, R. Welter, S. Bellemin-Laponnaz, and A. Maise-François. *Chem. Eur. J.*, **13** :3202, 2007.
- [53] M. Möller, R. Kånge, and J. L. Hedrick. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **38** :2067, 2000.
- [54] M. Degirmenci, G. Hizal, and Y. Yagci. *Macromolecules*, **35** :8265, 2002.
- [55] M. Degirmenci, O. Izgin, and Y. Yagci. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **42** :3365, 2004.
- [56] B. Kiskan and Y. Yagci. *Polymer*, **46** :11690, 2005.
- [57] A. D. Celiz and O. A. Scherman. *Macromolecules*, **41** :4115, 2008.
- [58] D. Bratton, M. Brown, and S. M. Howdle. *Macromolecules*, **38** :1190, 2005.
- [59] A. Kowalski, J. Libiszowski, T. Biela, M. Cypriak, A. Duda, and S. Penczek. *Macromolecules*, **38** :8170, 2005.
- [60] M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, and M. F. Mahon. *Inorg. Chem.*, **45** :2282, 2006.
- [61] D. Takeuchi, T. Nakamura, and T. Aida. *Macromolecules*, **33** :725, 2000.
- [62] A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, and M. F. Mahon. *Dalton Trans.*, page 887, 2006.
- [63] A. J. Chmura, M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, A. F. Johnson, P. Khunkamchoo, S. L. Roberts, and S. S. F. Wong. *Macromolecules*, **39** :7250, 2006.
- [64] Y. Sarazin, M. Schormann, and M. Bochmann. *Organometallics*, **23** :3296, 2004.
- [65] L. Liao, L. Liu, C. Zhang, and S. Gong. *Macromol. Rapid Commun.*, **27** :2060, 2006.
- [66] D. Dobrzynski. *Polymer*, **48** :2263, 2007.
- [67] B. J. O'Keefe, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, and W.B. Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** :4384, 2002.
- [68] Y. Mahha, A. Atlamsani, J.-C. Blais, M. Tessier, J.-M Brégeault, and L. Salles. *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **234** :63, 2005.
- [69] N. Barros, P. Mountford, S. M. Guillaume, and L. Maron. *Chem. Eur. J.*, **14** :5507, 2008.

- [70] J. Jenter, P. W. Roesky, N. Ajellal, S. M. Guillaume, N. Susperregui, and L. Maron. *Chem. Eur. J.*, **16** :4629, 2010.
- [71] N. Nomura, A. Taira, A. Nakase, and T. Tomioka. *Tetrahedron*, **63** :8478, 2007.
- [72] X. M. Deng, Z. Zhu, C. Xiong, and L. Zhang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64** :1295, 1997.
- [73] W. M. Stevels, M. J. K. Ankone, P. J. Dijkstra, and J. Feijen. *Macromolecules*, **29** :8296, 1996.
- [74] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, and K. G. Caulton. *Inorg. Chem.*, **28** :263, 1989.
- [75] E. Martin, P. Dubois, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **33** :1530, 2000.
- [76] E. Martin, P. Dubois, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **36** :5934, 2003.
- [77] N. Nomura, A. Taira, and T. Tomioka. *Macromolecules*, **33** :1497, 2000.
- [78] W. Lin, W. L. Sun, and Z. Q. Shen. *Chin. Chem. Lett.*, **18** :1133, 2007.
- [79] D. Cui, T. Tang, J. Cheng, N. Hu, W. Chen, and B. Huang. *J. Organomet. Chem.*, **650** :84, 2002.
- [80] S. Agarwal, M. Karl, K. Dehnicke, G. Seybert, W. Massa, and A. Greiner. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** :1669, 1999.
- [81] M. Nishiura, Z. Hou, T.-A. Koizumi, T. Imamoto, and Y. Wakatsuki. *Macromolecules*, **32** :8245, 1999.
- [82] E. Browning. *Toxicity of Industrial Metals, Second Edition*. Butterworth, London, 1969.
- [83] F. Nederberg, E. F. Connor., M. Möller, T. Glauser, and J. L. Hedrick. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** :2712, 2001.
- [84] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, and J. L. Hedrick. *Chem.Rev.*, **107** :5813, 2007.
- [85] D. Bourissou, S. Moebs-Sanchez, and B. Martín-Vaca. *C.R.Chim*, **10** :775, 2007.
- [86] M. K. Kiesewetter, E. Ji Shin, J. L. Hedrick, and R. M. Waymouth. *Macromolecules*, **43** :2093, 2010.
- [87] O. Coulembier, D. P. Sanders, A. Nelson, A. N. Hollenbeck, H. W. Horn, J. E. Rice, M. Fujiwara, P. Dubois, and J. L. Hedrick. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** :5170, 2009.
- [88] B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick. *Macromolecules*, **39** :8574, 2006.
- [89] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** :4556, 2006.
- [90] L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, and C. G. Wade. *Macromolecules*, **40** :4154, 2007.
- [91] J. Casas, P. V. Persson, T. Iversen, and A. Cordova. *Adv. Synth. Catal.*, **346** :1087, 2004.

- [92] P. V. Persson, J. Schröder, K. Wickholm, E. Hedenstrom, and T. Iverson. *Macromolecules*, **37** :5889, 2004.
- [93] Y. Shibasaki, H. Sanada, M. Yokoi, F. Sanda, and T. Endo. *Macromolecules*, **33** :4316, 2000.
- [94] S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, and S. Magnet. *Macromolecules*, **41** :3782, 2008.
- [95] S. Kobayashi. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **37** :3041, 1999.
- [96] S. Kobayashi, H. Uyama, and M. Ohmae. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74** :613, 2001.
- [97] R. T. MacDonald, S. K. Pulapura, Y. Y. Svirkin, R. A. Gross, D. L. Kaplan, J. Akkara, G. Swift, and S. Wolk. *Macromolecules*, **28** :73, 1995.
- [98] G. A. R. Nobes, R. J. Kazlauskas, and R. H. Marchessault. *Macromolecules*, **29** :4829, 1996.
- [99] S. Kobayashi, H. Uyama, and S. Namekawa. *Polym. Degrad. Stab.*, **59** :195, 1998.
- [100] S. Kobayashi, H. Uyama, S. Namekawa, and H. Hayakawa. *Macromolecules*, **31** :5655, 1998.
- [101] H. Uyama, S. Suda, H. Kikuchi, and S. Kobayashi. *Chem. Lett.*, **26** :1109, 1997.
- [102] S. Kobayashi, K. Takeya, S. Suda, and H. Uyama. *Macromol. Chem. Phys.*, **199** :1729, 1998.
- [103] H. Uyama, K. Takeya, and S. Kobayashi. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B, Phys. Biol. Sci.*, **69** :203, 1993.
- [104] H. Uyama, K. Takeya, and S. Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68** :56, 1995.
- [105] O. Dechy-Cabaret, B. Martín-Vaca, and D. Bourissou. *Chem. Rev.*, **104** :6147, 2004.
- [106] B. J. O'Keefe, M. A. Hillmyer, and W. B. Tolman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, page 2215, 2001.
- [107] M. H. Chisholm, J. Gallucci, and K. Phomphrai. *Chem. Commun.*, page 48, 2003.
- [108] C. A. Wheaton, P. G. Hayes, and B. J. Ireland. *Dalton Trans.*, page 4832, 2009.
- [109] B. M. Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, and G. W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** :3229, 2001.
- [110] P. A. Cameron, D. Jhurry, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, and S. Williams. *Macromol. Rapid Commun.*, **20** :616, 1999.
- [111] N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, and T. Kondo. *Chem. Eur. J.*, **13** :4433, 2007.
- [112] M. Bouyahyi, T. Roisnel, and J.-F. Carpentier. *Organometallics*, **29** :491, 2010.
- [113] A. D. Schwarz, Z. Chu, and P. Mountford. *Organometallics*, **29** :1246, 2010.
- [114] J. L. Eguiburu, M. J. Fernandez-Berridi, F. P. Cossio, and J. San Roman. *Macromolecules*, **32** :8252, 1999.
- [115] H. von Schenck, M. Ryner, A.-C. Albertsson, and M. Svensson. *Macromolecules*, **35** :1556, 2002.

- [116] M. H. Chisholm and E. E. Delbridge. *New J. Chem.*, **27** :1167, 2003.
- [117] A. P. Dove, V. C. Gibson, E. L. Marshall, A. J. P. White, and D. J. Williams. *Chem. Commun.*, page 283, 2001.
- [118] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, and S. Herres-Pawlis. *Chem. Eur. J.*, **15** :2362, 2009.
- [119] J. Ejfler, S. Szafert, K. Mierzwicki, L. B. Jerzykiewicz, and P. Sobota. *Dalton Trans.*, page 6556, 2008.
- [120] X. Wang, K. Liao, D. Quan, and Q. Wu. *Macromolecules*, **38** :4611, 2005.
- [121] P. Dobrzynski. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **42** :1886, 2004.
- [122] M. K. Samantaray, V. Katiyar, D. Roy, K. Pang, H. Nanavati, R. Stephen, R. B. Sunoj, and P. Ghosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, page 2975, 2006.
- [123] J. Ling, J. Shen, and T. E. Hogen-Esch. *Polymer*, **50** :3575, 2009.
- [124] M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, and J. Okuda. *Inorg. Chem.*, **47** :9265, 2008.
- [125] H. Ma, T. P. Spaniol, and J. Okuda. *Inorg. Chem.*, **47** :3328, 2008.
- [126] Z. Zhang, X. Xu, W. Li, Y. Yao, Y. Zhang, Q. Shen, and Y. Luo. *Inorg. Chem.*, **48** :5715, 2009.
- [127] S. Koeller, J. Kadota, A. Deffieux, F. Peruch, S. Massip, J.-M. Léger, J.-P. Desvergne, and B. Bibal. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** :15088, 2009.
- [128] S. Koeller, J. Kadota, F. Peruch, A. Deffieux, N. Pinaud, I. Pianet, S. Massip, J.-M. Léger, J.-P. Desvergne, and B. Bibal. *Chem. Eur. J.*, **16** :4196, 2010.
- [129] D. Bourissou, B. Martín-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, and F. Lacombe. *Macromolecules*, **38** :9993, 2005.
- [130] M. Basko and P. Kubisa. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **44** :7071, 2006.
- [131] M. Basko and P. Kubisa. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **46** :7919, 2008.
- [132] M. Basko and P. Kubisa. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **48** :2650, 2010.
- [133] R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, P. N. Pontus Lundberg, A. P. Dove, H. Li, C. G. Wade, R. M. Waymouth, and J. L. Hedrick. *Macromolecules*, **39** :7863, 2006.
- [134] L. Zhang, R. C. Pratt, F. Nederberg, H. W. Horn, J. E. Rice, R. M. Waymouth, C. G. Wade, and J. L. Hedrick. *Macromolecules*, **43** :1660, 2010.
- [135] L. Zhang, F. Nederberg, J. M. Messman, R. C. Pratt, J. L. Hedrick, and C. G. Wade. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** :12610, 2007.
- [136] M. Myers, E. F. Connor, T. Glauser, A. Mock, G. Nyce, and J. L. Hedrick. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **40** :844, 2002.
- [137] B. Lian, H.Y. Ma, T. P. Spaniol, and J. Okuda. *Dalton Trans.*, **41** :9033, 2009.

- [138] Q. Sang, Y. Feng, X.C. Dong, and J. R. Zhao. *Sci. China Chem.*, **53** :1142, 2010.
- [139] A. Anzlovar, Z.C. Orel, and M. Zigon. *Eur. Polym. J.*, **46** :1216, 2010.
- [140] N. Barros, M. Schappacher, P. Dessuge, L. Maron, and S. M. Guillaume. *Chem. Eur. J.*, **14** :1881, 2008.
- [141] H. Yasuda. *J. Organomet. Chem.*, **647** :128, 2002.
- [142] F. Bonnet, A. C. Hillier, A. Collins, S. R. Dubberley, and P. Mountford. *Dalton Trans.*, page 421, 2005.
- [143] G. G. Skvortsov, M. V. Yakovenko, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, and A. A. Trifonov. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, **56** :1742, 2007.
- [144] H. Yasuda. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **39** :1955, 2001.
- [145] F. Yuan, Y. Zhu, and L. Xiong. *J. Organomet. Chem.*, **691** :3377, 2006.
- [146] T. Zundel, C. Zune, P. Teyssié, and R. Jérôme R. *Macromolecules*, **31** :4089, 1998.
- [147] T. Zundel, P. Teyssié, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **31** :2433, 1998.
- [148] S. Antoun, P. Teyssié, and R. Jérôme. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **35** :3637, 1997.
- [149] N. Nugay, T. Nugay, R. Jérôme, and P. Teyssié. *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **35** :1543, 1997.
- [150] S. Antoun, P. Teyssié, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **30** :1556, 1997.
- [151] S. Antoun, J.S. Wang, R. Jérôme, and P. Teyssié. *Polymer*, **37** :5755, 1996.
- [152] J.S. Wang, R. Jérôme, and P. Teyssié. *Macromolecules*, **27** :4902, 1994.
- [153] A.V. Yakimansky, A.H.E. Muller, and M. Van Beylen. *Macromolecules*, **33** :5686, 2000.
- [154] A.V. Yakimansky and A.H.E. Muller. *Macromolecules*, **32** :1731, 1999.
- [155] H. Schlaad and A.H.E. Muller. *Macromol. Symp.*, **95** :13, 1995.
- [156] R.G. Zhuang and A.H.E. Muller. *Macromol. Symp.*, **85** :379, 1994.
- [157] E. Duquesne, J. Habimana, P. Degee, and P. Dubois. *Macromolecules*, **38** :9999, 2005.
- [158] G. Moineau, M. Minet, P. Dubois, P. Teyssié, T. Senninger, and R. Jérôme. *Macromolecules*, **32** :27, 1999.
- [159] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, and P. Teyssié. *Macromolecules*, **29** :8576, 1996.
- [160] G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, T. Senninger, and P. Teyssié. *Macromolecules*, **31** :545, 1998.
- [161] J.-M. Yeh, K.-Y. Huang, C.-F. Dai, B.-G. Chand, and C.-J. Weng. *J. Appl. Polym. Sci.*, **110** :2108, 2008.
- [162] E. Schrodinger. *Ann. Physik*, **79(4)** :361, 1926.

- [163] M. Born and J. M. Oppenheimer. *Ann. Physik*, **84** :457, 1927.
- [164] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** :89, 1928.
- [165] W. Pauli. *Phys. Rev.*, **58** :716, 1940.
- [166] V. Fock. *Z. Phys*, **31** :126, 1930.
- [167] R. S. Mulliken. *Phys. Rev.*, **32** :186, 1928.
- [168] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23** :69, 1951.
- [169] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, **36** :57, 1930.
- [170] E. Clementi and D. L. Raimondi. *J. Chem. Phys.*, **38** :2686, 1963.
- [171] S. F. Boys. *Proc. Roy. Soc.*, **A 200** :542, 1950.
- [172] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **51** :2657, 1969.
- [173] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **54** :724, 1971.
- [174] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **56** :2257, 1972.
- [175] P. C. Hariharan and J. A. Pople. *Theoret. Chimica. Acta*, **28** :213, 1973.
- [176] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge. Phil. Soc.*, **23** :452, 1927.
- [177] E. Fermi. *Z. Phys.*, **48** :73, 1928.
- [178] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136** :B864, 1964.
- [179] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, **140** :A1133, 1965.
- [180] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58** :1200, 1980.
- [181] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37** :785, 1988.
- [182] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, **46** :6671, 1992.
- [183] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** :5648, 1993.
- [184] N.E. Schultz, Y. Zhao, and D.G. Truhlar. *J. Comput. Chem.*, **29** :185, 2008.
- [185] Y. Zhao and D.G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.*, **41** :157, 2008.
- [186] P. A. M. Dirac. *Proc. R. Soc. London*, **117** :610, 1928.
- [187] L. Foldy and S. Wouthuysen. *Phys. Rev.*, **78** :29, 1950.
- [188] B. Diu C. Cohen-Tannoudji and F. Laloe. *Mécanique Quantique, volume 2*. 1986.
- [189] P. Pyykko and J.-P. Desclaux. *Acc. Chem. Res.*, **12** :276, 1979.
- [190] P. Pyykko. *Chem. Rev.*, **88** :563, 1988.
- [191] V. Bonifacic and S. Huzinaga. *J. Chem. Phys.*, **60** :2779, 1974.

- [192] V. Huzinaga, Z. Barandiaran L. Seijo, and M. Klobukowski. *J. Chem. Phys.*, **86** :2132, 1987.
- [193] J. C. Phillips and L. Kleinman. *Phys. Rev.*, **116** :284, 1959.
- [194] P. Durand and J. C. Barthelat. *Theor. Chim. Acta*, **84** :283, 1973.
- [195] L. R. Kahn, P. Baybutt, and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **65** :3826, 1976.
- [196] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss. *J. Chem. Phys.*, **86** :866, 1987.
- [197] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian03 Rev E.01, Gaussian, Inc. Wallingford CT*, 2004.
- [198] Numéro Entier. *Chem. Rev.*, **100(2)**, 2000.
- [199] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss. *Mol. Phys.*, **80** :1431, 1993.
- [200] L. Maron and C. Teichteil. *Chem. Phys.*, **237** :105, 1998.
- [201] D. R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1996.
- [202] W. Kuechle, M. Dolg, and H. Stoll. *J. Phys. Chem. A.*, **101** :7128, 1997.
- [203] J. K. Laerdahl, K. Jr. Faegri, L. Visscher, and T. Saue. *J. K. Laerdahl, K. Jr. Faegri, L. Visscher, and T. Saue*, **109** :10806, 1998.
- [204] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, **75** :173, 1989.
- [205] M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, **85** :441, 1993.
- [206] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, and R. A. Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** :5614, 2002.
- [207] E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, and R. A. Andersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** :7781, 2005.
- [208] E. C. Sherer and C. J. Cramer. *Organometallics*, **22** :1682, 2003.
- [209] N. Barros, O. Eisenstein, and L. Maron. *Dalton Trans.*, page 3052, 2006.
- [210] L. Maron and O. Eisenstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** :1036, 2001.
- [211] L. Perrin, O. Eisenstein, and L. Maron. *New J. Chem.*, **4** :549, 2007.

- [212] T. J. Marks and J. R. Kolb. *Chem. Rev.*, **77** :263, 1977.
- [213] N. Barros. *Étude théorique de la structure et de la réactivité de complexes organométalliques de lanthanides et d'actinides*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2007.
- [214] R. G. Cavell. *Curr. Sci.*, **78** :440, 2000.
- [215] R. G. Cavell, R. P. Kamalesh Babu, and K. Aparna. *J. Organomet. Chem.*, **617-618** :158, 2001.
- [216] N. D. Jones and R. G. Cavell. *J. Organomet. Chem.*, **690** :5485, 2005.
- [217] T. K. Panda and P. W. Roesky. *Chem. Soc. Rev.*, **38** :2782, 2009.
- [218] M. D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, and P. Jannez. *Green Chem.*, page 127, 1999.
- [219] B. C. Wilson and C. W. Jones. *Macromolecules*, **37** :9709, 2004.
- [220] T. Marcelli, P. Hammar, and F. Himo. *Chem. Eur. J.*, **14** :8562, 2008.
- [221] M. Terada. *Chem. Commun.*, page 4097, 2008.
- [222] L. Simon and J. M. Goodman. *J. Am. Chem. Soc.*, **130** :8741, 2008.
- [223] L. Simon and J. M. Goodman. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** :4070, 2009.
- [224] X.-H. Chen, Q. Wei, S.-W. Luo, and L.-Z. Gong. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** :13819, 2009.
- [225] N. Li, X.-H. Chen, J. Song, S.-W. Luo, W. Fan, and L.-Z. Gong. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** :15301, 2009.
- [226] M. Yamanaka and T. Hirata. *J. Org. Chem.*, **74** :3266, 2009.
- [227] L. Simon and J. M. Goodman. *J. Org. Chem.*, **75** :589, 2010.
- [228] S. Xu, Z. Wang, Y. Li, X. Zhang, H. Wang, and K. Ding. *Chem. Eur. J.*, **16** :3021, 2010.

## Résumé

Ce mémoire traite de l'étape d'amorçage de la réaction de polymérisation pour différents esters ( $\epsilon$ -caprolactone, lactide, méthacrylate de méthyle). Les études ont porté principalement sur l'utilisation de catalyseurs organométalliques (borohydrures) à base de lanthanides et de métal du bloc *d*. Une partie a aussi été consacrée à des amorceurs organiques : des acides sulfoniques et phosphoriques. Ce travail a été réalisé grâce à des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) qui ont permis d'établir des profils réactionnels (calculs d'enthalpie libre *G*, optimisations de géométrie, calculs de densité électronique) et donc de déterminer des mécanismes réactionnels. Cette approche théorique a été menée en étroite collaboration avec des expériences qui ont validé les modèles utilisés.

## Mots-clefs

Polyesters - DFT - Borohydrures - Acides sulfoniques/phosphoriques - Polymérisation par ouverture de cycle - Polymérisation organique - Polymérisation organométallique

## Abstract

This thesis concerns the initiation step of the polymerization reaction for various esters ( $\epsilon$ -caprolactone, lactide, methyl-methacrylate). The studies mainly carried out the use of lanthanide or *d*-block metal based organometallic catalysts (borohydrides). A part was also devoted to organic initiators : sulfonic and phosphoric acids. This work was realized thanks to calculations based on Density Functional Theory (DFT) that allowed to establish reactional pathways (calculations of Free Gibbs Energies *G*, geometry optimizations, calculations of electronic density) and so to determine reactional mechanisms. This theoretical approach was lead in narrow collaboration with experiments which validated the used models.

## Keywords

Polyesters - DFT - Borohydrides - Sulfonic/Phosphoric Acids - Ring Opening Polymerization - Organometallic Polymerization - Organic Polymerization